

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

## "CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y TERMOELECTRÓNICA DE OBLEAS DE SILICIO IMPLANTADO CON BORO, MEDIANTE RADIOMETRIA DE FOTOPORTADORES"

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

## MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

### P R E S E N T A

# ING. JOSÉ GARCÍA RIVERA

TUTOR: DR. MARIO E. RODRÍGUEZ GARCÍA



Octubre



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.

## DEDICADO

A mi incansable e incondicional compañera, quien con su paciencia y apoyo ha hecho posible que culmine este nivel de estudios, mi amada esposa: M ó n i c a

A mis primeros maestros en la vida, quienes tienen el mérito de mi formación como persona integra y llena de valores, mis padres: L u c i a y J o s é

A mis primeros amigos y compañeros de toda la vida, quienes siempre me han brindado apoyo desde mi infancia, con quienes he compartido juegos y discusiones, mis hermanos: Castor, Rocío, Crúz, Sagrario y Lucia

A Dios, quien siempre está conmigo y yo con él.

## Agradecimientos

A todos los que han hecho posible que concluya este posgrado, a quienes han contribuido de manera directa e indirecta en mi formación profesional y humana. Por los comentarios bueno o malos hacia mi trabajo, y por todos aquellos que han confiado en mi y los que no lo hicieron, gracias a ello e podido vencer barreras que me han hecho mas fuerte y demostrar para mi y para ellos, que se pueden lograr las metas y objetivos que me proponga.

Por otro lado, éste trabajo fue apoyado por el proyecto PAPIIT IN-13066 2006-2009.

## Índice

Capítul	lo	Tema	página
		Dedicatoria	Ι
		Agradecimientos	II
		Introducción	III
		Resumen	VI
		Objetivos.	VIII
		Indice	IX
Capitul	o I	Materiales semiconductores: Silicio.	1
1.1		Estructuras cristalinas. Estructura diamante.	2
1.2		Efectos de la orientación	2
1.3		Defectos cristalinos	2
		Defectos puntuales	3
		Dislocaciones o defectos lineales	4
		Defectos de volumen	4
1.4		Propiedades electrónicas de los defectos	5
	1 4 1	Defectos nuntuales	6
	1.4.2	Dislocaciones.	0 7
Capitulo	o II	Fabricación de materiales semiconductores.	10
2.1		Crecimiento de cristales.	11
	2.1.1	Método de Czochralsky	12
2.2		Implantación iónica.	13
	2.2.1	Distribución de los iones dentro del material	15
	222	Mecanismo de frenado de los iones	17
	2.2.3	Desorden v tratamiento térmico	20
	2231	Desorden	20
	2232	Annealing o Tratamiento térmico	22
23	~.~.0.~	Oxidación de la superficie de materiales	$\sim$
2.0		semiconductores	23
	231	Oxidación térmica	24
	2311	Cinética de crecimiento	~- 25
	2.3.2	Efectos de la impurezas en el proceso de oxidación	34
Capitulo	III	Mecanismos de Transporte de energía térmica	00
-		en Semiconductores.	აგ
		a) Conducción	40

		b) Convección	40
		c) Radiación	41
3.1		Écuaciones diferenciales de la transferencia de	19
		energía térmica por conducción	42
3.2		Onda Térmica	45
	3.2.1	Generación de ondas térmicas	45
	3.2.2	Dispersión de ondas térmicas	49
	3.2.3	Onda de densidad de portadores	52
	3.2.4	Absorción óptica	52
3.3		Fuentes de energía térmica en semiconductores.	56
		1) En los primeros instantes posteriores a la	56
		incidencia de la energía óptica sobre el material	
		<i>2) Los portadores fotogenerados en el volumen del material</i>	57
		3) La recombinación no-radiativa de portadores en	57
		las superficies frontal (SF) y trasera(ST) del material	
Capitulo	) IV	Fundamentos de la Radiometría Fototérmica	60
		en Semiconductores.	
4.1		Teoría de la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI)	63
4.2		Teoría de la Radiometría de Fotoportadores (RFP) en	68
	421	Lev de Kirchhoff v la onda de portadores	68
	4 2 2	Generación de la potencia de emisión infrarroia en	00
	1.~.~	semiconductores	74
	4.2.3	Señal RFP de semiconductores con daños electrónicos	70
		o contaminación por iones(implantación iónica)	79
Capitul	D V	Sistema Experimental y Descripción de las	04
•		muestras.	84
5.1		Descripción de muestras.	85
5.2		Componentes del sistema de Radiometría Fototérmica	00
		Infrarroja y Radiometría de Fotoportadores.	80
	5.2.1	Fuente de excitación	86
	5.2.2	Modulador Acusto-óptico	86
	5.2.3	Filtros neutrales	87
	5.2.4	Diafragma	87
	5.2.5	Espejos planos (off-axis)	87
	5.2.6	Lente gradium	88
	5.2.7	Mesa x-y	89
	5.2.8	Espejos parabolicos(off-axis)	89
	5.2.9	Detector de HgUdle Deservalifies des nous el detector UrCdT	91
	5.2.10	rreamplificador para el detector HgCdTe	92

	5.2.11	Detector de Ingaes	93
	5.2.12	Adquisición de datos (Lock-in y Computadora	93
53		Sistema PCR100	94
5.0 5.4		Caracterización del sistema de Radiometría	54
0.1		Fototérmica	95
	541	Tamaño y perfil del haz	95
	542	Estabilidad del láser	97
5.5	0.1.2	Procedimiento de alineación del sistema	98
5.6		Procedimiento de medición de muestras.	100
5.7		Cambios de humedad en el ambiente	103
5.8		Calibración del sistema de Radiometría Fototérmica	103
5.9		Calibración del sistema de Radiometría de	104
		Fotopotadores.	104
Capitul	o VI	Resultados.	107
Capitulo 6.1	o VI	<b>Resultados.</b> Régimen lineal.	107 109
<b>Capitule</b> 6.1 6.2	o VI	<b>Resultados.</b> Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de	107 109
<b>Capitulo</b> 6.1 6.2	o VI	<b>Resultados.</b> Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra)	107 109 111
<b>Capitule</b> 6.1 6.2 6.3	o VI	<b>Resultados.</b> Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas.	107 109 111
<b>Capitule</b> 6.1 6.2 6.3	o VI	<b>Resultados.</b> Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm	107 109 111 112
<b>Capitule</b> 6.1 6.2 6.3	<b>6</b> .3.1	<b>Resultados.</b> Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm Análisis del Trasiende a 830 nm	107 109 111 112 112
<b>Capitule</b> 6.1 6.2 6.3	6.3.1 6.3.2	Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm Análisis del Trasiende a 830 nm Análisis del Trasiende a 532 nm	107 109 111 112 112 112 114
Capitule 6.1 6.2 6.3 6.4	6.3.1 6.3.2	Resultados. Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm Análisis del Trasiende a 830 nm Análisis del Trasiende a 532 nm Barridos en frecuencia	107 109 111 112 112 112 114 118
<b>Capitule</b> 6.1 6.2 6.3 6.4	6.3.1 6.3.2 6.4.1	Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm Análisis del Trasiende a 830 nm Análisis del Trasiende a 532 nm Barridos en frecuencia Evaluaciones a 830 nm	107 109 111 112 112 114 118 118
Capitule 6.1 6.2 6.3 6.4	6.3.1 6.3.2 6.4.1 6.4.2	Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm Análisis del Trasiende a 830 nm Análisis del Trasiende a 532 nm Barridos en frecuencia Evaluaciones a 830 nm Evaluaciones a 532 nm	107 109 111 112 112 114 118 118 124
Capitule 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5	6.3.1 6.3.2 6.4.1 6.4.2	Resultados. Régimen lineal. Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra) Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm Análisis del Trasiende a 830 nm Análisis del Trasiende a 532 nm Barridos en frecuencia Evaluaciones a 830 nm Evaluaciones a 532 nm Imágenes térmicas y termoelectrónicas	107 109 111 112 112 114 118 118 124 126

Referencias (al final de cada capítulo)

# **INTRODUCCIÓN**

La ciencia fototérmica comprende un amplio rango de técnicas y fenómenos basados en la conversión de la energía óptica absorbida por un material, en calor. Este fenómeno sucede en un variado y enorme número de materiales, como sólidos, líquidos y gases. El proceso de absorción inicial en muchos materiales es muy selectivo, es común que en átomos y moléculas, los cuales tienen estados electrónicos excitados, pierdan su energía de excitación mediante una serie de transiciones noradiativas resultando un calentamiento general del material. Tales procesos dan origen a los efectos fototérmicos y a las técnicas basadas en este fenómeno.

Utilizando como fuente de excitación óptica un láser armónicamente modulado con energía *hv* mayor que la energía de la banda prohibida del material, es posible inducir en el material estados electrónicos excitados así como procesos de difusión de energía térmica dentro de este (debido a las vibraciones de la red de átomos). Si la fuente de excitación es modulada, la respuesta del material también será modulada. La absorción de la energía óptica (y su consecuente conversión a energía térmica y su difusión dentro del material, debido a los dos procesos de des-excitación no-radiativa de los electrones y a las vibraciones de la red), depende de los parámetros físicos de cada material. Tales parámetros (térmicos y termoelectrónicos) son: la longitud de penetración óptica  $(1/\beta)$ , la conductividad (k) y difusividad ( $\alpha$ ) térmicas así como la longitud de difusión térmica ( $\mu$ ); la velocidad de recombinación superficial de portadores minoritarios ( $S_{1,2}$ ), el tiempo de vida de portadores minoritarios ( $\tau$ ) y el coeficiente de difusión de portadores  $(D_{n,p})$ , estos últimos tres parámetros, de carácter electrónico. Por lo que la señal que provenga de la muestra contendrá información de ellos, a demás si se cuenta con elementos de detección confiables y adecuados, se pueden monitorear los cambios que se originen en los valores de estos parámetros y de la estructura interna del material cuando sufra cambios o modificaciones en su estructura, debido, por ejemplo a: i) la contaminación del material, lo que provocaría que se modificaran sus propiedades térmicas y electrónicas; ii) por otro lado si existen cambios internos en la estructura de la red del material (vacancias, intersticios o

dislocaciones) producidos por incrustaciones (colocadas por medios mecánicos) de materiales ajenos dentro del sustrato o por implantación de iones de otro elemento con características electrónicas diferentes.

En el desarrollo y fabricación de dispositivos electrónicos, hechos a base de material semiconductor, en el que resulta indispensable el monitoreo de las propiedades térmicas y termoelectrónicas, es necesario contar con técnicas de caracterización que sean confiables para la medición de los parámetros de interés en la industria electrónica, no dañen ni destruyan el material, cuando es sometido a este tipo de análisis. Debido a esto las técnicas espectroscópicas basadas en el fenómeno fototérmico han ganado un gran interés para su aplicación en la caracterización de este y otro tipo de materiales, debido a su carácter no destructivo y de no-contacto, a demás de su aplicación in-situ. El análisis mediante Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), se realiza de una manera remota, haciendo incidir un haz de láser modulado sobre el material permitiendo monitorear los cambios en la emisión de la radiación, también modulada (basado en el principio de la radiación de cuerpo negro de Planck) proveniente de la muestra, mediante un detector de radiación en el rango del infrarrojo (CdTeHg) con un rango de detección de 2 a 12µm, que se encuentra ubicado a una distancia adecuada para evitar el contacto directo con la muestra, de esta forma se evita el daño mecánico o la contaminación.

Especialmente, la Radiometría Fototérmica Infrarroja ha sido utilizada para monitorear parámetros térmicos y termoelectrónicos de materiales como el Si-B y Si-P, Ge, GaSb-Te, películas delgadas de materiales semiconductores cuaternarios (Cu-CdTe-O), así como metales (Al con incrustaciones de Fe) y biomateriales. A demás es posible medir y determinar la uniformidad del material en las obleas semiconductoras, así como la distribución de materiales dopantes dentro de sustratos de material semiconductor, midiendo los cambios en los parámetros térmicos y termoelectrónicos que se han mencionado previamente.

Recientemente, se ha desarrollado una variante de esta técnica basada en el fenómeno fototérmico, la Radiometría de Fotoportadores (PCR, por sus siglas en ingles), en la que se mide únicamente la aportación de la señal proveniente de los procesos de transporte de portadores fotoexcitados. Físicamente la variante del sistema se encuentra en el tipo de detector empleado; en esta técnica se sustituye el detector de CdTeHg (2 a 12µm) por uno de InGaAs (0.8 a 1.8µm), puesto que se ha determinado que los procesos de transporte y difusión de portadores ocurren a valores < 3 µm. De esta forma, en obleas semiconductoras a base de Si, con alta calidad electrónica, se podrán monitorear de manera eficiente los parámetros de los portadores involucrados.

### Resumen

En años recientes, el desarrollo de la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) de semiconductores, como un método cuantitativo para medir propiedades de transporte de semiconductores tales como: tiempo de vida de portadores minoritarios  $(\tau)$ , velocidad de recombinación superficial frontal y trasera (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>) y el coeficiente de difusión de portadores  $(D_{n,p})$ , ha jugado un papel muy importante en la industria electrónica. Una de las principales ventajas de RFI sobre otras técnicas fototérmicas es su alta sensibilidad a la onda de densidad de portadores fotoexcitados. Esta ventaja existe debido al dominio de la onda de portadores sobre las contribuciones de la onda térmica superpuesta en la señal radiométrica. Recientemente se ha introducido la radiometría de fotoportadores (RFP) como técnica no destructiva en la evaluación de semiconductores, RFP elimina completamente la contribución térmica infrarroja (2-12 μ) usando un filtro óptico y un detector de InGaAs con un ancho de banda de (0.8-1.8 µ). En ambas técnicas se usan dos canales de información, amplitud y fase. La señal se obtiene al excitar el material mediante un haz de láser de intensidad modulada, que se enfoca sobre la muestra. Si la energía del haz,  $\hbar\omega$ , es mayor que la energía del la banda prohibida,  $E_g$ , es decir,  $\hbar \omega > E_g$ , aumentará la densidad de portadores libres, generándose una onda de portadores (CW, por sus siglas en inglés) que se difundirá en el material. Por otro lado, en el proceso de interacción radiación materia, una parte de la energía absorbida por el material es convertida en energía térmica y se difunde por la red en forma de ondas térmicas. Por otro lado, el proceso de des-excitación no-radiativa de los portadores fotoexcitados, si se trata de materiales con gap indirecto (como el silicio), se tendrá la generación de fonones para que se conserve el momento, los cuales contribuyen a la componente térmica de la señal radiométrica. La emisión infrarroja de estas dos contribuciones: una debida a la componente térmica y otra debida a la onda de difusión de portadores fotoexcitados, son colectadas, colimadas y enfocadas un detector de HgCdTe (para la RFI) enfriado con nitrógeno líquido, o al detector de InGaAs (para la RFP), la señal modulada tanto en amplitud como en fase es enviada a un lock-in que se encarga de procesar los datos

y posteriormente se envían a una computadora. La señal medida contendrá los valores de los parámetros de transporten descritos previamente.

En este trabajo se reportan las mediciones realizadas a obleas de silicio tipo n, implantadas con boro, bajo la misma energía de implantación (10 keV) pero con diferente dosis: 10<sup>11</sup>, 10<sup>12</sup>,10<sup>14</sup> y 10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>, realizadas con el equipo de radiometría de fotoportadores, PCR100, del Centre for Advanced Difusión-Wave Technologies (CADIFT, por sus siglas en inglés).

Primero se determinó la estabilidad termoelectrónica de las obleas realizando un análisis conocido como *barrido en tiempo*, para poder establecer la existencia o ausencia de trasientes ópticos debido a la incidencia de la radiación láser, por un tiempo de 30 min. Después fueron realizados *barridos en frecuencia* (10Hz-100kHz), en diferentes puntos sobre la oblea, con la finalidad de determinar en que valor de frecuencia la señal presentaba mayores cambios en amplitud y fase y poder realizar una imagen termoelectrónica a esta frecuencia, pues es ahí donde suceden cambios térmicos y termoelectrónicos en el material. Para este trabajo se optó por escoger tres frecuencias diferentes para realizar las imágenes: 1.5kHz, 10kHz y 50kHz, por lo que fueron tomadas tres imágenes por muestra.

Se determinó la existencia de trasientes ópticos, tanto positivos como negativos en las obleas analizadas, por lo que no son estables termoelectrónicamente. Se ha mostrado que la técnica de Radiometría de Fotoportadores es sensible a los fenómenos de transporte de fotoportadores así como a los daños producidos por la implantación iónica y al nivel de dosis de contaminante. Por último, otro resultado importante fue el determinar que no existe una uniformidad del dopante sobre la oblea implantada, por lo que debe ser tomado en cuenta cuando sean crecidos dispositivos electrónicos sobre este material.

# **Objetivos.**

- Desarrollar una metodología y una metrología para la obtención de imágenes térmicas y termoelectrónicas en obleas de silicio.

- Encontrar funciones de correlación entre la amplitud y la fase de la señal fototérmica con la dosis de boro implantado en silicio tipo n.

- Estudiar mediante la Radiometría de Fotoportadores la estabilidad termoelectrónica de obleas de silicio implantadas con boro a diferentes dosis.

- Caracterizar termoelectrónicamente obleas de silicio y silicio implantado con boro.

# **Capítulo I**

# Materiales semiconductores: Silicio

## Materiales Semiconductores: Silicio.

El silicio es usado en la fabricación de dispositivos semiconductores y microcircuitos modernos, aunque muchos elementos y compuestos intermetálicos exhiben propiedades de semiconductor. Algunas razones importantes por las que se elije el silicio son (Sorba K. Ghandi, 1983):

- El silicio es un semiconductor por naturaleza, junto con el germanio, puede ser empleado en una gran variedad de procesos en la fabricación de circuitos integrados, pudiendo ser fácilmente dopado tipo n o p. Por consiguiente, sus propiedades pueden ser estudiadas con mayor facilidad que aquellas de materiales semiconductores compuestos. Como una consecuencia, en la actualidad los procesos de preparación y obtención de cristales de silicio y germanio puros son mejor conocidos que cualquier otro material de la tabla periódica.
- 2. El silicio tiene una banda de energía prohibida más amplia que el germanio, por consiguiente pueden ser fabricados microcircuitos capaces de operar a altas temperaturas, que su contraparte, el Ge. En la actualidad las temperaturas de trabajo de los microcircuitos basados en silicio se encuentran entre 125 y 175 °C, teniendo aceptación para aplicaciones militares.
- 3. El silicio se presta fácilmente a los tratamientos de pasivación superficial. Tomando la forma de una película de dióxido de silicio crecida térmicamente, la cual provee un alto grado de protección a los dispositivos. A demás en la fabricación de dispositivos tales como los transistores MOS (metal-óxido-semiconductor) se tiene un mayor control sobre fenómenos de superficie.

#### 1.1 Estructuras cristalinas.

El silicio pertenece a la clase de cristales cúbicos. Algunos tipos de redes cristalinas cúbicas son:

- 1. *Cúbica simple (s.c)*: Muy pocos cristales exhiben una estructura simple como esta; un ejemplo es el polonio, el cual exhibe esta estructura en un rango cercano a altas temperaturas.
- 2. *Cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c)*: Algunos ejemplos de elementos con este tipo de estructuras son: el molibdeno, tantalio y el tungsteno.
- 3. *Cúbica centrada en las caras (f.c.c)*: Este tipo de estructuras la exhiben un amplio número de elementos: cobre, níquel, platino y plata.
- 4. Zinc-blenda: Esta estructura consiste de dos subredes f.c.c interpenetradas, con un átomo de la segunda subred localizado a un cuarto de distancia de la diagonal principal mas larga de la primera subred.
- 5. *Estructura diamante*: La red del diamante es una forma degenerada de la estructura zinc-blenda, con átomos idénticos en cada subred. El silicio pertenece a esta clase de red, donde los atomos de las dos subredes son del mismo tipo (C. Kitell, 1966).



Figura 1. Estructura del silicio.

#### 1.2 Efectos de la orientación.

Muchos procesos de fabricación son sensibles a la orientación, es decir, dependen de la orientación con la cual es cristal se corta. Se espera que, muchas propiedades mecánicas y electrónicas del cristal y su superficie tengan dependencia con la orientación que se escoja.



Figura 2. Vista frontal de la dirección (100) de la estructura del silicio

#### **1.3 Defectos cristalinos.**

Se puede llamar *defecto* a una interrupción en la perfecta periodicidad de la red, el cual toma varias formas, como:

1. Defectos puntuales. En este tipo se incluyen las vacancias, intersticios, o substitucionales, átomos de impurezas deliberadamente introducidos con la finalidad de controlar las propiedades electrónicas del semiconductor, y átomos de impurezas que se incorporan de manera inadvertida como contaminantes durante el proceso de crecimiento. Un tipo importante de defectos puntuales pueden ser creados por impurezas químicas, las cuales pueden se introducidas dentro de la red de manera intencional o sin intensión. Las vacancias, es el defecto puntual mas elemental, se presenta

cuando, como resultado de una fluctuación térmica, un átomo es removido de su sitio en la red hacia la superficie del cristal. Este tipo de defectos son mostrados como defectos Schottky, y están asociados con el silicio con una energía de formación de alrededor de 2.3eV y una energía de migración de 0.18eV. El segundo tipo de defecto puntual, el intersticial, ocurre cuando un átomo llega a estar localizado en uno de los muchos vacíos que existen dentro de la estructura del cristal. La energía de formación de un intersticio es relativamente grande en estructuras con empaquetamiento compacto. Sin embargo, en la mayoría de las estructuras de diamante con poco empaquetamiento no es el caso; a menudo se le puede asociar una energía de 1.1eV a este tipo de defecto. Las impurezas substitucionales son comúnmente electrónicamente activas, y determinan el tipo de conductividad. Por otro lado las impurezas intersticiales son electrónicamente inactivas. Esto no siempre es cierto, ya que una notable excepción es el litio en silicio, el cual es intersticial pero se comporta como un donador (R. G Rhodes, 1966).



Figura 3. Defectos cristalinos, (a) y (f) vacancias; (b),(c),(d) y (e) intersticiales.

2. *Dislocaciones o defectos lineales.* Estos son defectos unidimensionales y son formados por un arreglo continuo de defectos puntuales o en su caso por una rotura de la red. Esto ocurre cuando el cristal se somete tensiones en exceso hasta su límite elástico, por ejemplo, durante su crecimiento posterior a su fundición. A pesar de que la naturaleza de las dislocaciones es compleja, comúnmente están compuestas de dos tipos básicos, dislocaciones de tornillo y de borde.



Figura 4. Dislocaciones y defectos de borde

3. *Defectos de volumen.* Estos defectos ocurren a lo largo de uno o más planos.





Figura 5. Defectos de tornillo.

#### 1.4 Propiedades Electrónicas de los defectos.

La inserción deliberada de defectos químicos dentro de la red del semiconductor es la base para la fabricación y el control de propiedades de los dispositivos y microcircuitos semiconductores (J.H. Brophy et. al. 1964)

#### 1.4.1 Defectos puntuales.

La presencia de una vacancia en el silicio da como resultado la ausencia de cuatro enlaces los cuales pueden ser usados ordinariamente para unir un átomo con sus cuatro vecinos cercanos. Por lo que, una vacancia puede comportarse como un aceptor. La suma de cada electrón a esta vacancia da como resultado niveles de energías altos debido a la repulsión electrostática mutua presente entre los electrones. Es muy probable, sin embargo, que una vacancia pueda exhibir niveles de energía dentro de la banda de energía prohibida. El nivel de un aceptor en 0.4eV respecto de la banda de conducción ( $E_v$  + 0.71 eV) y un segundo nivel de aceptor en 0.11eV respecto de la banda de conducción ( $E_v$  +

1.0eV), han sido identificados. Un nivel de aceptor en 0.35 eV respecto de la banda de valencia ( $E_c$  - 0.76 eV) también ha sido identificado, y ha sido considerado ser debido al desorden de configuración del enlace (H. Reiss et. al, 1956).

De la misma manera, un intersticio tiene cuatro electrones de valencia que no están relacionados en el enlace covalente con otros átomos de la red y los cuales pueden ser perdidos por la banda de conducción. Como resultado este puede exhibir el comportamiento de un donador, y uno o más niveles dentro de la banda prohibida. Se ha identificado un solo nivel de donor ionizado a 0.2 eV por arriba de la banda de valencia ( $E_c$  - 0.91 eV), (W. Khon et al. 1957).

Muchas combinaciones de vacancias e intersticios son electrónicamente activas dentro del silicio. Así la irradiación de electrones en el rango de 1-2 MeV da un aumento en los cuatro niveles de energía a  $E_v$  + 0.276 eV,  $E_c$  - 0.176 eV,  $E_c$  - 0.23 eV y  $E_c$  - 0.41 eV. El pasivado (annealing) por 36 hrs a 300 °C altera la estructura de los defectos, con los dos últimos niveles convertidos a un solo nivel a  $E_v$  - 0.36 eV (G. L. Pearson, 1949)

Los niveles de energía asociados a las vacancias e intersticios son niveles profundos. Estos sirven como centros localizados para la recombinación de portadores minoritarios y dando como resultado una caída en el tiempo de vida de los portadores. Existe una relación inversa entre la concentración de niveles profundos y el tiempo de vida de los portadores minoritarios.

#### 1.4.2 Dislocaciones.

Muchas de las propiedades electrónicas de las dislocaciones son similares a aquellas debidas a las de ensambles de defectos puntuales. Así, es evidente que las dislocaciones en el silicio tienen comportamiento de aceptores, debido a la presencia de enlaces libres (sin llenar) en el borde de la mitad del plano comprimiendo la dislocación. Sin embargo es posible obtener un re-arreglo de forma difusiva de los átomos los cuales reducen la formación de enlaces libres de este tipo. Esto explicaría la ausencia de fuertes propiedades de aceptores para estas dislocaciones. Las dislocaciones toman la forma de líneas de defectos, con una distorsión asociada de la estructura de la banda energía en su vecindad. Así se comportan como centros de dispersión anisotrópicos para los portadores ya que el espacio de carga extendido los rodea. Más aún, esta distorsión de la estructura de la banda de valencia conduce a la formación de sitios de trampas para electrones o huecos libres, y una concurrente reducción en el tiempo de vida de los portadores minoritarios, en proporción a su concentración (W. Shockley, 1957).

La propiedad más importante de una dislocación, es que interactúa con defectos puntuales y químicos en sus vecindades. Esta interacción existe entre disturbancias localizadas, debido a átomos de impurezas, y de campos de tensión en la vecindad de las dislocaciones. Su extensión es directamente proporcional al mal acople entre la impureza y el átomo de la red. Así la presencia de una dislocación es comúnmente asociada con el aumento en la velocidad de la difusión de impurezas en sus alrededores, llevando a la formación de pipas de difusión. Algunas veces la presencia de dislocaciones resulta en la segregación de impurezas metálicas en sus vecindades. Tomándolo en cuenta, estas producen problemas como salidas excesivas y rompimientos prematuros en las uniones de los semiconductores (A. G. Milnes, 1973).

#### **Referencias.**

1. Sorba K. Ghandi, *VLSI Fabrication Principles. Silicon and Gallium Arsenide*, Wiley, New york, 1983.

2. C. Kitell, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1966

3. R. G Rhodes, *Imperfections and Active Centers in Semiconductors*, Pergamon, Macmillan, New York, 1964.

5. J.H. Brophy, R. M Rose and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol II, *Thermodinamics of Structures*, Wiley, New York, 1964.

6. H. Reiss, C. S. Fuller and F. J. Morin, Chemical Interactions Among Defects in Germanium and Silicon, *Bell Sys. Tech. J.* **35**, 535, 1956.

7. W. Khon, Shallow Impurity States in Silicon and Germanium, *Solid State Phys.* **5**, 257, 1957.

8. G. L. Pearson and J. Bardeen, Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus, *Phys. Rev.* **75**, 865, 1949.

9. W. Shockley and J. R. Last, Statistics of the Charge Distribution for a Localized Flaw in Semiconductors, *Phys. Rev.* **107**(2), 392, 1957.

10. A. G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors*, Wiley, New York, 1973.

# **Capítulo II**

# Fabricación de Materiales Semiconductores

## Fabricación de materiales semiconductores.

Para realizar un estudio adecuado de las propiedades termoelectrónicas de los materiales semiconductores, es necesario conocer el método por el cual han sido fabricados (crecidos). Ya que esto nos ayudará a poder establecer un panorama preliminar sobre los posibles tipos de defectos que se pueden generar durante el proceso de crecimiento, que cambiarán las propiedades electrónicas del material. Se acuerdo al tipo de material con que se trabajo, se presenta una breve descripción de algunos "pasos" del proceso.

#### 2.1 Crecimiento de Cristales.

Existen dos técnicas básicas para el crecimiento de cristales a partir de un material fundido: la técnica de Czochralsky y la técnica de Bridgman. En un 90% del crecimiento de cristales en la industria electrónica se utiliza el método de Czochralsky, virtualmente la mayoría del silicio empleado para la fabricación de circuitos integrados se preparan por medio de esta técnica. Por otro lado, el arseniuro de galio se crece por la técnica de Bridgman. Para nuestros fines únicamente se describirá el Método de Czochralsky.

La materia prima para obtener silicio de grado electrónico es una forma relativamente pura de arena llamada cuarcita  $(SiO_2)$ . Que es colocada dentro de un horno con varias tipos de carbón. Mientras que un número de reacciones tiene lugar en el horno, la reacción total es

$$SiC(solido) + SiO2(solido) \rightarrow Si(solido) + SiO(gas) + CO(gas)$$
 (1)

Este proceso produce silicio de grado metalúrgico con impurezas de alrededor del 98%. En seguida, se pulveriza el silicio y tratado con cloruro de hidrógeno (HCl) para formar triclorosilano (SiHCl<sub>3</sub>):

Capítulo II. Fabricación de materiales semiconductores

$$Si(solido) + 3HCl(gas) \xrightarrow{300^{\circ}C} SiHCl_3(gas) + H_2(gas)$$
 (2)

El triclorosilano es líquido a temperatura ambiente (punto de ebullición 32°C). Una dilatación fraccional del líquido remueve las impurezas indeseadas. El SiHCl<sub>3</sub> puro es usado en una reacción de reducción de oxígeno para preparar silicio de grado electrónico (SGE):

$$SiHCl_3(gas) + H_2(gas) \rightarrow Si(solido) + 3HCl(gas)$$
(3)

Esta reacción toma lugar dentro de un reactor con una resistencia para calentar la barra de silicio. EL SGE, un material policristalino de alta pureza, es el material "crudo" utilizado para preparar dispositivos de calidad, cristales de silicio. El SGE puro generalmente tiene una concentración de impurezas de partes por millón (C. W. Pearce, 1983; W. R. Runyan, 1965).

#### 2.1.1 Método de Czochralski



Figura 6. Puller para el método de Czochralski

Para el crecimiento de materiales semiconductores, se utiliza un aparato llamado *puller*, figura 6. Tiene tres componentes principales: (1) Un horno, el cual incluye sílice fundida en un crisol (SiO<sub>2</sub>), un susceptor de grafito, un mecanismos de rotación (en sentido horario), un calentador y una fuente de poder. (2) Un mecanismo para jalar del cristal, el cual incluye una "semilla" (monocristal de silicio, con la dirección en la que se quiera crecer el lingote) y su sujetador y un mecanismo de rotación, y (3) un control de ambiente, el cual incluye una fuente de gas (argón), un control de flujo y un sistema extractor. Adicionalmente, el *puller* tiene un sistema de control basado en un microprocesador para controlar los parámetros del proceso tales como la temperatura, el diámetro del cristal, la velocidad de jalado, y la velocidad de rotación de la semilla, así como permitir programar los pasos del proceso.

En el proceso de crecimiento cristales, el silicio policristalino es colocado en el crisol y el horno se calienta por arriba del punto de fusión del silicio. Una semilla con orientación preferencial se coloca en el sujetador, se suspende sobre la sílice fundida. Se inserta en la sílice y cuando hay contacto con la parte liquida se comienza a subir rotándola. Cuando comienza a subir la mezcla, lejos del crisol, comenzará a enfriarse formándose un lingote de un determinado diámetro (S. M. Sze, 1985).

#### 2.2 Implantación Iónica.

La difusión y la implantación son dos procesos clave que son usados para introducir cantidades de dopantes dentro de un material semiconductor de manera controlada. Son usados para dopar de manera selectiva el sustrato de un semiconductor para producir una región *n* o *p* dentro del sustrato.

En la implantación iónica, los iones del material dopante son proyectados dentro del semiconductor mediante un haz de iones a alta energía. La concentración del dopante tiene un pico dentro del semiconductor y su perfil de distribución esta determinado principalmente por la masa del ión y por la energía de implantación. La ventaja de emplear implantación iónica para contaminar un material es que se tiene un control de las cantidades de dopantes que se requieren, mejorando la reproducibilidad de los perfiles de impurezas y su procesamiento a bajas temperaturas.

El uso práctico de introducir partículas cargadas energéticamente dentro de material como el silicio, es para cambiar sus propiedades eléctricas. Los valores típicos de energía, a los que se realiza la implantación se encuentran entre los 30 y los 300keV, y las dosis de implantación varían entre 10<sup>11</sup> y 10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>. Y como se mencionó anteriormente mediante este proceso se tiene un control y reproducibilidad de la cantidad de impurezas así como de la temperatura de procesamiento requerida, comparada con la utilizada en el proceso de difusión iónica.

En la figura (7), se muestra el esquema de un implantador iónico [T. E. Seidel, 1983; I. Brodie, 1982]. La fuente de iones contiene los átomos del dopante ionizados (por ejemplo: B<sup>+</sup> y P<sup>-</sup>). El haz pasa a través de un analizador magnético separador de masas que elimina los iones que no se requieren. Los iones que han sido seleccionados son acelerados dentro de un tubo a altas energías mediante campos eléctricos que se generan dentro del tubo. El haz de iones de alta energía pasa a través de un elemento que hará la función de *scanners* para que se realicen barridos verticales y horizontales y sean implantados los iones en el sustrato de material semiconductor.



Figura 7. Sistema de Implantación Iónica.

#### 2.2.1 Distribución de los iones dentro del material.

Los iones pierden energía a través de colisiones con electrones o núcleos en el sustrato y finalmente se quedan "estáticos" o alcanzan reposo. La distancia total que alcanzan los iones desde que entran al material hasta alcanzar el reposo, se conoce como su *rango* R. La proyección de esta distancia a lo largo del eje de incidencia se le llama *Rango de Proyección*  $R_p$ . Debido a que el número de colisiones por unidad de distancia y de la energía perdida por colisión son variables aleatorias, deberá existir una distribución espacial de los iones con la misma masa y energía iniciales. Las fluctuaciones estadísticas en el rango de proyección  $\Delta R_p$ . También hay fluctuaciones estadísticas a lo largo del eje perpendicular al eje de incidencia, llamadas rezagos laterales  $\Delta R_{\perp}$ .

A lo largo del eje de incidencia, el perfil de implantación de las impurezas puede ser aproximado mediante una función de distribución Gaussiana:

Capítulo II. Fabricación de materiales semiconductores



Figura 8. Esquema del rango del ión R y del rango de proyección del ión  $R_p$  (b) Distribución bidimensional de los iones implantados.

donde *S* es la dosis de iones por unidad de área. Para la difusión la concentración máxima se encuentra en x = 0, mientras que para la implantación iónica se obtiene con el valor del rango de proyección  $R_p$ . La concentración iónica se reduce a un 40% de su valor máximo en  $(x - R_p) = \pm \Delta R_p$ . En la figura 8a (J.F. Gibbons, 1980) se presenta la gráfica del comportamiento que describe la ecuación (4).

A lo largo del eje perpendicular al eje de incidencia, la distribución también corresponde a una función Gaussiana de la forma  $exp(-y^2/2\Delta R^2_{\perp})$ . Debido a esta

distribución puede haber alguna implantación lateral (S. Furukawa. 1972). Sin embargo, la penetración lateral de costado de la máscara (del orden de  $\Delta R_{\perp}$ ) es considerablemente pequeño comparado con el del proceso de difusión.

#### 2.2.2 Mecanismos de Frenado de los Iones.

Existen dos mecanismos de frenado por los cuales un ión energizado, puede alcanzar un estado de reposo dentro del sustrato de un semiconductor (conocido también como *blanco*).

- a) El primero es debido a la transferencia de energía de los iones a los núcleos del blanco. Este proceso produce deflexiones del ión incidente así como dislocaciones de muchos de los núcleos del sustrato, desplazándolos de su posición original dentro de la red. Considerando a E como la energía de un ión en un punto *x* a lo largo de su trayectoria, podemos definir la potencia de frenado por los núcleos como:  $S_n(E) = (dE / dx)_n$  para caracterizar este proceso.
- *b)* El segundo mecanismo de frenado es debido a las interacciones de los iones con la nube de electrones de los átomos de la red. Los iones pierden su energía por las colisiones con los electrones a través de interacciones coulombianas. Los electrones pueden llegar a ser excitados a niveles de energía altos (proceso de excitación), o pueden ser sacados de los átomos (proceso de ionización). Puede definirse una potencia de frenado por electrones como:  $S_e(E) = (dE / dx)_e$  para caracterizar este proceso.

La razón promedio de la pérdida de energía con la distancia esta dada por la superposición de los dos mecanismos de frenado mencionados, por tanto tenemos:

$$\frac{dE}{dx} = S_n(E) + S_e(E)$$
(5)

17

Si la distancia total que recorre un ión desde que penetra al sustrato hasta que alcanza el reposo es *R*, entonces:

$$R = \int_{0}^{R} dx = \int_{0}^{E_{0}} \frac{dE}{S_{n}(E) + S_{e}(E)}$$
(6)

donde  $E_0$  es la energía inicial del ión. La cantidad R ya ha sido definida previamente como el rango.

Cálculos detallados muestran que la potencia de frenado por núcleos incrementa linealmente con la energía a bajos niveles de energía de implantación; y  $S_n(E)$ alcanza un máximo en alguna energía intermedia. A altas energías de implantación,  $S_n(E)$  llega a ser de valor pequeño debido a que las partículas rápidas no llegan a tener suficiente tiempo de interacción con los átomos de la red para alcanzar una transferencia efectiva de energía. La figura 9a muestra la grafica de los valores calculados de  $S_n(E)$  para el arsénico, fósforo y boro en silicio a varias energías (B. Smith, 1977).

La potencia de frenado por electrones se encuentra que es proporcional a la velocidad de incidencia de los iones, o lo que es

$$S_e = k_e \sqrt{E} \tag{7}$$

donde  $k_e$  es una función relativamente débil de la masa atómica y del número atómico. Para el silicio tiene un valor de 10<sup>7</sup> (eV)<sup>1/2</sup>. En la figura 9a (línea punteada) se muestra la grafica de la potencia de frenado por electrones en el Si. También se aprecia el cruce de energías en la que  $S_e(E)$  es igual a  $S_n(E)$ . Para el boro, el cual tiene una masa iónica relativamente pequeña comparada con los átomos de silicio de la red, la energía de cruce es de solamente 10 keV. Esto significa prácticamente que, sobre el rango de las energías de implantación de 30 a 300 keV, el principal mecanismo de perdida de energía es debido a los



electrones. Para como otro ejemplo el arsénico, que es un ión pesado, la energía de cruce es de 700 keV.

Figura 9. (a) Potencia de frenado por núcleos  $S_n(E)$  para As, P, y B en silicio. Los puntos de intersección de las curvas corresponde a la energía la cual el frenado por núcleos y electrones son iguales.

El rango de proyección para el boro sobre Silicio se presenta en la gráfica 10 (K. A. Pickar, 1975). Como se espera, cuanto mas grande es la perdida de energía,

menor es el rango. En primera aproximación, el rango de proyección se incrementa linealmente con la energía del ión.



Figura 10. Rango de proyección para el B, P y As en silicio y SiO<sub>2</sub> a varias energías. Los resultados pertenecen a tarjetas de silicio poroso y SiO<sub>2</sub> térmico.

#### 2.2.3 Desorden y Tratamiento Térmico (annealing)

#### 2.2.3.1 Desorden

Como vimos en la sección anterior, cuando los iones energizados entran en un sustrato semiconductor, pierden su energía en una serie de colisiones nucleares y electrónicas, para finalmente alcanzar el reposo. La energía perdida por colisiones con electrones, puede ser cuantificada por medio de las excitaciones de los electrones de las bandas de energía bajas (bandas de valencia) a las bandas de energía más altas (banda de conducción), o en la generación de pares electrón.-hueco. Sin embargo las colisiones de los iones con los electrones no desplazan a los átomos del material de sus posiciones originales en la red. Solamente las colisione con los núcleos pueden transferir suficiente energía a la red como para que los átomos sean desplazados resultando un desorden de la red (también llamado *daño*) (D. K: Brice, 1975). Los átomos desplazados pueden poseer fracciones suficientes de la energía incidente y provocar una cascada de desplazamiento de átomos secundarios que se encuentran cerca para formar un *árbol de desplazamiento* a lo largo de la trayectoria del ión. Cuando la cantidad de átomos desplazados por unidad de volumen se aproxima a la densidad atómica del semiconductor, el material comienza a ser amorfo.



Figura 11. Desorden producido por la implantación debido a (a) iones ligeros e (b) iones pesados.

El árbol de desorden de átomos ligeros es absolutamente diferente al de los átomos pesados, Figura 11(a), (b). Mucha de la energía perdida por átomos ligeros (p.e.  $B^+$  en el silicio) es debido a la colisión con los electrones, y no se producen daños en la red. Los iones pierden su energía cuando penetran mas profundo dentro del sustrato. Eventualmente, la energía del ión se reduce a bajo de la energía de cruce ( $\cong$ 10 keV para el boro) donde el frenado por núcleos

comienza a ser dominante. Por lo tanto muchos de los desordenes de la red pueden ocurrir al final de la trayectoria del ión, este hecho se muestra en la figura 11. La figura 12 muestra una simulación mediante el método de MonteCarlo de la trayectoria de los iones implantados.



Figura 12. Cálculo por el método de MonteCarlo para observar el árbol de desorden debido a la implantación iónica.

#### 2.2.3.2 Annealing ó Tratamiento térmico.

Debido al daño producido y a los cúmulos o aglomeramiento (*clusters*, en inglés) de desorden formados por lo iones implantados, los parámetros del semiconductor, como la movilidad y el tiempo de vida de los portadores, son severamente degradados. Muchos de los iones cuando son implantados no ocupan sitios substitucionales. Para activar los iones dentro del material y restaurar la movilidad de los portadores y otros parámetros, se debe hacer un tratamiento térmico al material, conocido como *annealing*; bajo una apropiada combinación de tiempo y temperatura. En la figura siguiente, figura 13, se aprecia el comportamiento del *annealing* de iones de boro y de fósforo
implantados en un sustrato de silicio (S. M. Sze, 1985; B. L. Crowder, 1969). El sustrato se mantiene a temperatura ambiente durante la implantación. A una dosis dada, el tratamiento térmico corresponde a la temperatura a la cual el 90% de los iones implantados son activados por un *annealing* de 30 min. Para la implantación de boro, son necesarias altas temperaturas de tratamiento térmico cuando se tienen altas dosis. Obsérvese que aun a dosis de boro de 2x10<sup>15</sup>, el sustrato de silicio permanece en estado cristalino.



Figura 13. Temperatura del annealing en función de la dosis para 90% de activación de los iones de boro y fósforo (S. M. Sze, 1985; K. A. Pickar, 1975).

Durante el *annealing*, el perfil del dopante puede ser enriquecido por difusión. El perfil de los iones implantados iniciales esta dado por una distribución Gaussiana (T. E. Seidel, 1969).

### 2.3 Oxidación de la superficie de materiales semiconductores.

Al crecer una película de oxido sobre un dispositivo u oblea de material semiconductor, se crea una barrera que los mantendrá asilados del medio, o de otra película de material diferente al sustrato, de los cuales pueden introducirse impurezas indeseadas dentro del material, que son la causa del cambio de las propiedades térmicas y electrónicas de los dispositivos o del material.

Algunas de las de las formas de crecer este tipo de películas aislantes sobre sustratos son: *oxidación térmica, anodización electroquímica* y *reacción de plasma* (S. K. Ghandi, 1983). El primero de estos métodos se explica a continuación.

### 2.3.1 Oxidación Térmica.

Como se explicó anteriormente, los semiconductores pueden ser oxidados por varios métodos. De entre estos métodos la oxidación térmica es una de las formas más importantes en el crecimiento de dispositivos electrónicos (L. E. Katz, 1983). Es un proceso clave en la tecnología de los circuitos integrados modernos. De manera simplificada, el reactor (ver figura 14) consiste de un horno que se calienta mediante resistencias, un tubo cilíndrico de cuarzo que contiene las obleas de silicio en forma vertical y una fuente de oxigeno seco o vapor de agua puro. Por uno de los extremos del tubo entra un flujo de aire filtrado que se mantiene constante. Este flujo que entra por el capote reduce la suciedad y material indeseable minimizando la contaminación durante el proceso. La temperatura de oxidación generalmente esta en el rango de 900° a 1200 °C, y el valor típico del flujo de gas esta alrededor de 1cm/s (E. H. Nicollian, 1983).



Figura 14. Sección esquemática del horno para oxidación térmica. El área de colocación de las obleas de silicio se muestran en una capilla laminar.

### 2.3.1.1 Cinética de crecimiento.

La oxidación térmica puede realizarse en un ambiente con oxigeno seco (oxidación seca) o en un ambiente húmedo (oxidación húmeda) con vapor de agua. Las reacciones químicas que tiene lugar en el proceso de oxidación (seca o húmeda) del silicio con oxigeno o vapor de agua es:

$$Si(solido) + O_2(gas) \rightarrow SiO_2(solido)$$
 (8)

$$Si(solido) + 2H_2O(gas) \rightarrow SiO_2(solido) + 2H_2(gas)$$
(9)

La interfase silicio-oxido de silicio tiende a moverse dentro del silicio durante el proceso de oxidación. Esto crea una región de interfase fresca, con la consecuente contaminación de la superficie del sustrato de silicio original (figura 15).



Figura 15. Crecimiento del dióxido de silicio por oxidación térmica.

La unidad básica de la estructura del oxido de silicio crecido térmicamente consiste de unión de silicio rodeado por un tetraedro formado por cuatro iones de oxígeno, como se aprecia en la figura 16 (E. H. Nicollian, 1983).

Cuando el silicio es oxidado térmicamente, el oxido de silicio tiene una estructura amorfa. La cinética de la oxidación térmica del silicio puede ser estudiada a partir del modelo (B. E. Deal, 1965) mostrado en la figura 17. El contacto del silicio con especies oxidantes (oxígeno seco o vapor de agua) da como resultado una concentración de la superficie de  $C_0$  moléculas /cm<sup>3</sup> para esas especies. El coeficiente de transferencia de masa de la fase gaseosa es muy alto, por lo que la magnitud de  $C_0$  es igual a la concentración de equilibrio del volumen de las especies a la temperatura de oxidación. La concentración de equilibrio generalmente es proporcional a la presión parcial del oxidante adyacente a la superficie del óxido. A 100 °C y a una presión de 1atm, la concentración  $C_0$  es 5.2x10<sup>16</sup> moléculas / cm<sup>3</sup> para el oxigeno seco y 3x10<sup>19</sup> moléculas /cm<sup>3</sup> para el vapor de agua.



Figura 16. (a) Unidad de estructura básica del dióxido de silicio. (b) Representación bidimensional de una red cristalina de cuarzo. (c) Representación bidimensional de la estructura amorfa del dióxido de silicio.

Las especies oxidantes se difunden a través de la capa del oxido, dando como resultado una concentración  $C_s$  en al superficie del sustrato (silicio). El flujo  $F_1$  puede ser escrito como

$$F_1 = D \frac{dC}{dx} \cong \frac{D(C_0 - C_s)}{x}$$
(10)

donde *D* es el coeficiente de difusión de las especies oxidantes y x es el espesor de la capa de oxido que ya esta presente.

En la superficie del sustrato, las especies oxidantes reaccionan químicamente con el silicio. Considerando que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de las especies en la superficie del silicio, el flujo  $F_2$  esta dado por

Capítulo II. Fabricación de materiales semiconductores



Figura 17. Modelo básico para la oxidación térmica del silicio.

$$F_2 = KC_s \tag{11}$$

donde *K* es la constante de la velocidad de reacción en la superficie para la oxidación. En estado estacionario  $F_1 = F_2 = F$ . Combinando las ecuaciones 10 y 11, da

$$F = \frac{DC_0}{x + (D/K)} \tag{12}$$

La reacción de las especies oxidantes con el silicio forma dióxido de silicio. Tomándose a  $C_1$  como el número de moléculas de las especies oxidadas dentro de una unidad de volumen del oxido. Existen 2.2x10<sup>22</sup> moléculas de dióxido de silicio /cm<sup>3</sup> en el oxido, y se ha agregado una molécula de oxigeno (O<sub>2</sub>) a cada molécula de dióxido de silicio, mientras que se han agregado dos moléculas de agua (H<sub>2</sub>O) a cada molécula de dióxido de silicio. Por lo tanto  $C_1$  para la oxidación en seco es 2.2X10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>, y para la oxidación en húmedo el valor es el doble de esta cantidad. Así, la velocidad de crecimiento del espesor de la capa de oxido esta dada por

Capítulo II. Fabricación de materiales semiconductores

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{C_1} = \frac{DC_0 / C_1}{x + (D/K)}$$
(13)

Se puede resolver esta ecuación diferencial sujeta a las condiciones iniciales,  $x(0) = d_0$ , donde  $d_0$  es el espesor inicial del oxido;  $d_0$  puede ser independiente cuando el espesor de la capa de oxido crece en un primer paso de la oxidación. Al resolver la ecuación 13, se tiene como resultado la relación general para la oxidación en el silicio

$$x^{2} + \frac{2D}{K}x = \frac{2DC_{0}}{C_{1}}(t+\tau)$$
(14)

donde  $\tau = (d_0^2 + 2Dd_0 / K)C_1 / 2DC_0$ , la cual representa un cambio de coordenada temporal que se toma en cuenta para la capa de oxido inicial  $d_0$ . El espesor de la capa de oxido de depuse de un tiempo de oxidación *t* esta dada

por

$$x = \frac{D}{K} \left[ \sqrt{1 + \frac{2C_0 K^2 (t + \tau)}{DC_1}} - 1 \right]$$
(15)

Para valores pequeños de t la ecuación anterior (15) se reduce a

$$x \cong \frac{C_0 K}{C_1} (t + \tau) \tag{16}$$

y para valores grandes de t, se reduce a

$$x \cong \sqrt{\frac{2DC_0}{C_1}(t+\tau)}$$
(17)

29

De esta forma para los primeros instantes del crecimiento del oxido, cuando la reacción de la superficie es el factor que limita la velocidad, el espesor del oxido varia linealmente con el tiempo. Cuando la capa de oxido comienza a ser gruesa, el oxidante puede difundirse a través de la capa del oxido para reaccionar en la interfase silicio-dióxido de silicio y la reacción llega a ser el limite de difusión. El crecimiento del oxido comienza entonces a ser proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de oxidación, que resulta en una velocidad de crecimiento de comportamiento parabólico.

Por lo tanto, la ecuación 14 se escribe a menudo en una forma compacta:

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \tag{18}$$

donde A = 2D/K,  $B = 2DC_0/C_1$  y  $B/A = KC_0/C_1$ . Utilizando esta forma, la ecuación 9 y 10 pueden ser escritas como

$$x = \frac{B}{A}(t+\tau) \tag{19}$$

para la región lineal y como

$$x^2 = B(t+\tau) \tag{20}$$

para la región parabólica. Por esta razón, al término B/A se le refiere como la constante de velocidad lineal y B como la constante de velocidad parabólica. Para la oxidación húmeda, el espesor inicial del oxido  $d_0$  es muy pequeño, o  $\tau \cong 0$ . Sin embargo, para la oxidación seca, el valor extrapolado de  $d_0$  a t = 0 es alrededor de 200 Å.

La dependencia con la temperatura de la constante de velocidad lineal B/A se muestra en la figura 18, tanto para la oxidación seca y húmeda para obleas de silicio con direcciones (111) y (100) (B. E. Deal, 1965).

Capítulo II. Fabricación de materiales semiconductores



Figura 18. Constante de velocidad lineal en función de la temperatura.

La constante de velocidad lineal varia como *exp (-Ea /kT)*, donde la energía de activación es de alrededor de 2eV para ambos procesos de oxidación. Estos avalores están en acuerdo con la energía que se requiere para romper los enlaces silicio-silicio, que es de, 1.83 eV/molécula. Bajo una condición de oxidación dada, la constante lineal depende de la orientación cristalográfica de la oblea. Esto es debido a que la constante esta relacionada con la velocidad de incorporación de los átomos de silicio dentro de la red dióxido de silicio. Esta velocidad depende de la densidad superficial de átomos de silicio, haciendo a ésta dependiente de la orientación. Debido a que la densidad de átomos de silicio en el plano con orientación (111) es mas grande que en el plano con orientación (100), la constante de velocidad lineal para el silicio en la dirección (111) es más grande.

La figura 19 muestra la dependencia con la temperatura de la constante parabólica *B*, la cual esta también descrita por *exp* (*-Ea* /kT). La energía de

activación  $E_a$  es 1.24 eV para la oxidación seca. La energía de activación comparable para la difusión de oxigeno en sílice fundida es 1.18 eV. El valor correspondiente para la oxidación húmeda es de 0.71 eV, comparable favorablemente con el valor de 0.79 eV para la energía de activación de la difusión del agua en sílice fundida. La constante de velocidad parabólica es independiente de la orientación del cristal.



Figura 19. Constante de velocidad parabólica en función de la temperatura.

Mientras que el crecimiento de óxidos por oxidación seca da las mejores propiedades eléctricas, el tiempo requerido en este tipo de oxidación (seca) es considerablemente más grande, para el crecimiento de una capa del mismo espesor, que el requerido en el crecimiento por medio de oxidación húmeda a una cierta temperatura.

La figura 20 muestra resultados experimentales del espesor de dióxidos de silicio como función del tiempo de reacción y la temperatura, para dos

orientaciones del sustrato (J. D. Meindl, 1977). Bajo condiciones de oxidación dadas, el espesor del oxido que crece sobre un sustrato de dirección (111) es mas grande que aquel que crece sobre un sustrato en una dirección (100) debido al valor mayor de la constante de velocidad lineal de la orientación (111).



Figura 20. Resultados experimentales del espesor del dióxido de silicio como función del tiempo de reacción y la temperatura para dos tipos de orientaciones.(a) crecimiento con oxigeno seco, (b) crecimiento en ambiente húmedo.

La figura 21 muestra una gráfica del espesor del óxido como una función del tiempo de oxidación para diferentes temperaturas y presión parcial de oxígeno (K .K. Ng, 1984). Las líneas sólidas pertenecen a la ecuación parabólica de la oxidación. El valor de  $d_0$  a un tiempo cero se ha encontrado que tiene un valor de 27 Å.



Figura 21. Espesor del oxido en función del tiempo de oxidación seca.

### 2.3.2 Efectos de las impurezas en el proceso de Oxidación.

Se ha visto al agua como un oxidante del silicio, pero también puede verse como una impureza del oxigeno dentro del proceso de oxidación seca. Se ha encontrado que agregando 15ppm de vapor de agua al proceso de oxidación en seco se incrementan significativamente las constantes de velocidad de oxidación. Esto se esperaba, ya que ambas constantes, linear y parabólica, son significativamente altas en el vapor de agua que en el oxigeno seco como se aprecia en las figuras 18 y 19. Sin embargo, en la oxidación seca, se pueden usar un pre-combustor y una trampa fría para minimizar el nivel de vapor de agua a menos de 1ppm.

En la presencia de altos niveles de concentración, los elementos dopantes más comunes para el silicio tales como el boro y el fósforo pueden aumentar el comportamiento de la oxidación. Las impurezas serán redistribuidas en la interfase de crecimiento silicio-dióxido de silicio. Las impurezas serán segregadas, ya sea dentro del silicio o dentro de la capa de oxido, dependiendo del coeficiente de segregación. En el caso del boro, este se segrega dentro del oxido y permanece ahí, debilitando los enlaces de la estructura del dióxido de silicio. Esto debilita la estructura aumentando la difusión de las especies oxidantes a través del oxido por lo que se incrementa la velocidad de oxidación. En consecuencia aumentará la constante parabólica para el silicio dopado con boro.

Para el proceso de oxidación de silicio dopado con fósforo, se ha observado una dependencia con la concentración únicamente a bajas temperaturas ( $\leq 1000$  °C) donde la reacción de la superficie es importante. Esta dependencia puede resultar de la segregación del fósforo dentro del silicio. Las constantes de oxidación para la oxidación seca como función del nivel de fósforo se muestran (C. P. Ho, 1978) en la figura 22. A altas concentraciones de fósforo, *B/A* llega a ser significativamente grande, ya que la velocidad de reacción esta influenciada por al concentración de fósforo en la interfase silicio-dióxido de silicio. *B* es relativamente independiente de la concentración debido a que la concentración de fósforo en el óxido es baja y la constante de difusión del oxidante en el óxido permanece esencialmente igual.



Figura 22. Constantes de velocidad de oxidación para oxigeno seco como función del nivel de fósforo a 900 °C

### **Referencias.**

1. C. W. Pearce, *Crsytal Growth and Wafer Preparation* and *Epitaxy*, in S. M. Sze, Ed., *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York, 1983.

2. W. R. Runyan, *Silicon Semiconductor Technology*, McGraw-Hill, New York, 1965.

3. S. M. Sze, in The Czochralski Technique, *Semiconductor Devices. Physics and Technology*, Wiley, New York, 1985.

4. I. Brodie and J. J. Muray, *The Physics of Microfabrication*, Plenum, New York, 1982.

5. K. A. Pickar, Ion Implantation in Silicon, in R. Wolfe, Ed. *Applied Solid State Science*, Vol5, Academic, New York, 1975.

6. J.F. Gibbons, Ion Implantation, in S.P. Keller, Ed. *Handbook on Semiconductors*, Vol. 3, North-Holland, Amsterdam, 1980.

7. S. Furukawa, H. Matsumura, and H. Ishiwara, Theoretical Consideration on Lateral Spread of Implanted Ions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 134, 1972.

8. B. Smith, *Ion Implantation Range Data for Silicon and Germanium Device Technologies*, Research Studies, Forest Grove, Oregon, 1977.

9. D. K: Brice, Recoil Contribution to Ion Implantation Energy Deposition Distribution, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3385, 1975.

10. B. L. Crowder and F. F. Morehead, Jr., Annealing Characteristics of *n*-type Dopants in Ion Implanted Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 313, 1969.

11. T. E. Seidel and A. U. MacRae, Some Properties of Ion Implanted Boron in Silicon, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245**, 491, 1969.

12. S.K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles, Wiley, New York, 1983.

13. L. E. Katz, *Oxidation*, in S. M. Sze, Ed. *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York, 1983.

14. E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology,* Wiley, New York, 1983.

15. B. E. Deal and A. S. Grove, General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon, *J. Appl. Phys*, **36**, 3770, 1965.

16. J. D. Meindl, R. W. Dutton, K. C. Saraswat, J. D. Plummer, T. I. Kamins and B. E. Deal, "Silicon Epitaxy and Oxidaction", in F. Van de Wiele, W. L. Engl, and P. O. Jesper, Eds., *Process and Device Modeling for Integrated Circuit Desing*, Noorhoff, Leyden, 1977.

17. K. Ng, W. J. Polito, and J. R. Ligenza, Growth Kinetics of Thin Silicon Dioxide in a Controlled Ambient Oxidation System, *J. Appl. Phys.*, 44, 626, 1984
18. C. P. Ho, J. D. Plumer, J. D. Meindl and B.E. Deal, "Thermal Oxidation of Heavily Phosphorous Doped Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, 125, 665, 1978.

# **Capítulo III**

# Mecanismos de Transporte de energía Térmica

### Mecanismos de Transporte de Energía Térmica en Semiconductores.

Para tener un panorama amplio y comprender más aun sobre el principio en que se basa la técnica de Radiometría Fototérmica Infrarroja (FRI) y Radiometría de Fotoportadores (FRP), se describirá el concepto de onda térmica, los mecanismos de generación y de su propagación dentro de un material en general, y en forma detallada en materiales semiconductores, principalmente.

Siempre que exista una diferencia de temperatura en un medio, o entre dos cuerpos, ocurrirá una transferencia de energía térmica. La transferencia de energía de uno a otro material puede ocurrir por una combinación de procesos; tales como: conducción, convección y radiación. En materiales sólidos aislantes, la energía térmica es transferida por vibraciones de la red; en el caso de los metales esta conducción puede ser por fonones y tener una contribución electrónica; y en el caso de los semiconductores esta puede ser por electrones, huecos o de manera ambipolar, así como por la las vibraciones de la red (fonones). En el proceso de transferencia de energía por convección, están involucrados dos mecanismos. A demás de la transferencia de energía debido aun movimiento aleatorio de moléculas (difusión), también existe la posibilidad de transferencia de energía por el volumen del material, o macroscópicamente, el movimiento de un fluido en contacto con la superficie caliente. El tercer proceso de transferencia de energía, por radiación, se lleva acabo mediante ondas electromagnéticas (fotones), y es un proceso característico de toda la materia que tenga una temperatura diferente del cero absoluto 0 °K (-273 °C); a demás no se requiere de algún medio para que se propague (como se requiere en los otros dos primeros procesos) ya que se pueden propagar en el vacío.

Estos procesos pueden cuantificarse por medio de ecuaciones que describen la propagación de la energía a través de un medio (sólido, líquido o gas, incluso en el espacio vacío, como es el caso de las ondas electromagnéticas), que pueden

ser resueltas analíticamente y bajo condiciones de frontera que determinan los limites del medio de propagación, así como condiciones iniciales en función del tiempo de inicio y fin del proceso de transferencia de la energía térmica, hasta que el medio alcanza su equilibrio térmico o continua hasta un tiempo infinito (P. M. Patel, 1987).

a) Para el proceso de *transferencia de energía por conducción*, la ecuación que gobierna el fenómeno se conoce como <u>Ley de Fourier</u>; y para el flujo de calor en una dimensión esta determinada de la siguiente manera:

$$q_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$
(21)

El flujo de energía  $q_{cd}$  (Wm<sup>-2</sup>) es la velocidad de la transferencia de la energía por unidad de área en la dirección de *x*, y es proporcional al gradiente de temperatura en esa dirección  $\frac{\partial T}{\partial x}$ . La constante de proporcionalidad que aparece en esta expresión, es una propiedad de transporte característica de cada material y se conoce como *conductividad térmica* (Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). El signo menos es una consecuencia del hecho de que la energía se transfiere en la dirección en la que decrece la temperatura. De esta manera el flujo de energía térmica tiene carácter vectorial. Aunque esta ecuación tiene origen empírico describe muy bien este tipo de fenómeno.

b) En el proceso de *transferencia de energía por convección*, la ley que describe este fenómeno se conoce como <u>Ley del enfriamiento de Newton</u>, y tiene la forma:

$$q_{cv} = h(T_s - T_{\infty}) \tag{22}$$

Donde  $q_{cv}$  es el flujo de energía térmica por convección (W m<sup>-2</sup>), y es proporcional a la diferencia de temperaturas entre la superficie del objeto y la

del fluido,  $T_s y T_{\infty}$ , respectivamente. La constante de proporcionalidad *h* (W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>) es el *coeficiente de transferencia de energía térmica por convección*.

c) Para la *transferencia de energía térmica por radiación*, el flujo máximo emitido por un cuerpo esta determinado por la <u>Ley de Stefan-Boltzman</u>, y esta dada como:

$$q_{rd} = \sigma_{SB} T_s^4 \tag{23}$$

Donde  $T_s$  es la temperatura absoluta (*K*) de la superficie y  $\sigma_{SB}$  es la constante de Stefan-Boltzman (5.67x10<sup>-8</sup> W m<sup>-2</sup> K<sup>-4</sup>), solo un radiador perfecto puede emitir esta cantidad de potencia, dicho radiador se conoce como cuerpo negro. En el caso de una superficie real, el flujo emitido esta determinado por:

$$q_{rd} = \varepsilon \sigma_{SB} T_s^4 \tag{24}$$

Donde la emisividad  $\varepsilon$  es un parámetro que caracteriza las propiedades radiativas de la superficie. Esta propiedad indica la eficiencia de emisión de la superficie comparada con un radiador ideal. Para el intercambio de energía por radiación entre dos superficies, resulta un poco difícil determinar la transferencia neta del proceso. Sin embargo, un caso especial que ocurre con mayor frecuencia en la práctica involucra el intercambio neto entre una superficie pequeña y una mucho más grande que esta, y que además rodea totalmente a la primera. La transferencia neta de energía térmica por radiación para este caso esta dada por:

$$q = \varepsilon \sigma_{sB} A \left( T_s^4 - T_b^4 \right) \tag{25}$$

donde A es el área de la superficie pequeña y  $T_s$  es la temperatura en los alrededores.

En la mayoría de los experimentos fototérmicos, los cambios en temperatura inducida son pequeños y solamente es necesario considerar los efectos de la conducción térmica.

## 3.1 Ecuaciones diferenciales de la transferencia de energía térmica por conducción.

El análisis de la mayoría de los efectos fototérmicos es necesario determinar un campo de temperatura en un medio como resultado de las condiciones, tales como el calor especifico que debe ser independiente de las condiciones de frontera impuestas. La distribución temporal y espacial de la temperatura en un medio puede estar determinado por: la aplicación el principio de conservación de la energía a un elemento diferencial de volumen, identificando los procesos de transferencia de energía, y aplicando las ecuaciones apropiadas. Esto conduce a la formulación de una ecuación diferencial, así como su solución para ciertas condiciones de frontera dadas que proporcionará la distribución de temperatura requerida.

La aplicación del principio de conservación de la energía al flujo de energía térmica que entra y sale de un elemento diferencial de volumen, dV, nos da la expresión:

$$Q_{in} + Q_g - Q_{out} = Q_{st} \tag{26}$$

Donde  $Q_{in}$  es la razón del flujo que entra dentro de dV,

$$Q_{in} = q_x + q_y + q_z$$

 $Q_{g}$  es la razón de la generación de energía en dV,

$$Q_g = \dot{g} dx dy dz$$

A. G. Milnes  $Q_{out}$  es la razón del flujo de energía que sale de dV,

$$Q_{out} = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}$$

 $Q_{st}$  es la razón de la energía almacenada en dV.

$$Q_{st} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz$$

 $\rho$  y *c* son la densidad y el calor específico del material, respectivamente, y  $\dot{g}$  es la razón de generación de energía por unidad de volumen dentro del medio. Introduciendo estas expresiones dentro de la ecuación (26), tomando en cuenta las consideraciones necesarias y realizando las operaciones respectivas, tenemos la forma general de la ecuación de la difusión de la energía, en coordenadas cartesianas.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k dy dz \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left( k dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial}{\partial z} \left( k dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \right) dx + \dot{g} \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz$$
(27)

que nos puede proporciona las herramientas básicas para el análisis de conducción de energía térmica dentro del material.

De esta ecuación diferencial, se desprenden cuatro casos especiales:

1. Si se considera a la conductividad térmica del material como isotrópica, tenemos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{g}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$
(28)

Donde  $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ , es la difusividad térmica (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>). Esta propiedad termo-física es la relación de la conductividad térmica y la capacitancia térmica  $\rho c$ . Indica la razón a la cual la energía se distribuye dentro del material y no depende únicamente de la conductividad térmica, sino que también de la razón a la cual la energía puede ser almacenada.

2. Cuando no existe una fuente interna de generación de energía,  $Q_g = 0$ , se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$
(29)

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Fourier o ecuación de difusión.

3. Cuando se tienen condiciones de estado estacionario y existe una fuente de generación de energía dentro del medio,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{g}(x, y, z)}{k} = 0$$
(30)

3. Cuando se tienen condiciones de estado estacionario y no existe una fuente de generación de energía dentro del medio,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$$
(31)

Que se conoce como la ecuación de Laplace.

### 3.2 Onda térmica

### 3.2.1 Generación de Ondas Térmicas y su propagación.

Considérese una medio semi-infinito homogéneo e isotrópico cuya superficie esta sometida a una fuente que le produce un calentamiento armónico, de la forma  $(I_0/2)[1+\cos(\omega t)]$ , donde  $I_0$  representa la intensidad de la fuente,  $\omega$  es la frecuencia angular de modulación de la fuente de calor y *t* la variable independiente de tiempo. Si se toma a la fuente de calor que ocupa el plano *y-z* en *x* = *0*, la distribución de la temperatura dentro del sólido se puede obtener resolviendo la ecuación de difusión de calor en una dimensión, respecto a *x* y *t*:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \qquad x < 0, t > 0$$
(32)

sujeta a las condiciones de frontera que las energía térmica periódica aplica a la superficie, la cual es disipada mediante mecanismos de conducción dentro del sólido:

$$-k\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{I_0}{2}[1 + \cos(\omega t)] = \operatorname{Re}\left\{\frac{I_0}{2}[1 + \exp(j\omega t)]\right\} \quad x = 0, t > 0$$
(33)

en la cual *Re* se refiere a "la parte real" y  $j = \sqrt{-1}$  a la imaginaria.

La energía térmica (calentamiento) se divide en dos partes,  $I_0/2$  y ( $I_0/2$ )exp( $j\omega t$ ), que representan el incremento de una temperatura de tipo DC y una AC modulada, respectivamente. Es de interés particular, la componente AC de la energía térmica generada, y se omite la componente DC en los resultados futuros. Para resolver la ecuación 32, primero se considerará que la componente periódica tenga una solución de la forma:

$$T(x,t) = \operatorname{Re}[T(x)\exp(j\omega t)]$$
(34)

que al ser sustituida en la ecuación 32 se obtiene:

$$e^{j\omega t} \left( \frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right) = 0$$
(35)

Descartando el factor exponencial dependiente del tiempo, la solución general para la dependencia espacial de la temperatura se puede escribir en la forma:

$$T(x) = A \exp(-\sigma x) + B \exp(\sigma x)$$
(36)  
$$\sigma = (1+j) \left(\frac{\omega}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde *A* y *B* son constantes arbitrarias. Para evaluar estas constantes, obsérvese que cuando *x* tiende a infinito T(x) debe ser finita y por lo tanto la constante *B* debe tomar el valor de cero. La expresión donde aparece *A* se puede evaluar aplicando las condiciones de frontera de la continuidad del flujo en la superficie, x = 0:

$$\frac{I_0}{2} = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = (-k)(-\sigma)A\exp(-\sigma x)$$
(37)

donde se obtiene  $A = I_0/2k\sigma$ , y así la solución completa:

$$T(x,t) = \frac{I_0}{2k\sigma} \exp(-\sigma x + j\omega t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\rho c k\omega}} \exp\left[-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}\right] \exp\left[\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4}\right] (38)$$

Esta es una expresión similar a la que se obtiene para la amplitud de una onda electromagnética en la superficie del recubrimiento de un conductor eléctrico, tal como un metal. Al graficar la ecuación 37 en función de *x*, se aprecia un

decaimiento exponencial en la amplitud de la temperatura y una variación lineal en la fase conforme cambia la longitud de difusión de la onda térmica dentro del material (profundidad de penetración).

Muchas características de onda, pueden descubrirse en la solución obtenida para la difusión de la temperatura dentro del sólido (ecuación 37):

 Así como las ondas se propagan normalmente por el espacio, las ondas térmicas tienen dependencia espacial de la forma *exp(jkx)*, con un vector de onda asociado dado por:

$$\operatorname{Re}(\sigma) = \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$$
,

en la cual el parámetro  $\mu$ , es llamado la *longitud de difusión térmica*, una cantidad análoga a la profundidad de recubrimiento electromagnético, definida como  $\sqrt{(2\alpha\omega)}$ 

2. A diferencia de la propagación de las demás ondas, las ondas térmicas son amortiguadas rápidamente con un decaimiento constante igual a la longitud de difusión térmica. De la definición de la longitud de onda térmica se puede ver que las ondas se propagarán dentro de un sólido si el material tiene una difusividad térmica muy alta o si la frecuencia de la onda térmica es baja.

La longitud de penetración térmica es un parámetro clave ya que provee un indicador de la profundidad a la cual la técnica de ondas térmicas (que estudia las ondas térmicas para medir propiedades de sólidos), será efectiva.

3. Las ondas térmicas son de un carácter altamente dispersivo, su velocidad de fase esta definida en la forma usual, como:

$$v = \omega \mu = \sqrt{2\alpha\omega} \tag{39}$$

Esta ecuación indica que las ondas térmicas con una alta frecuencia de modulación se propagan mas rápidamente que aquellas con una frecuencia de modulación baja. Esto tiene implicaciones importantes para el estudio de materiales que presentan trasientes térmicos, donde se pueden presentar un número infinito de componentes con frecuencias diferentes.

4. Existe una variación progresiva de la fase entre la temperatura en la superficie x = 0 y aquella en un punto x dentro del material donde se propaga la onda térmica:

$$\varphi = -\frac{\pi}{\mu} - \frac{\pi}{4} \tag{40}$$

En la superficie el retrazo en fase (desfasamiento) es de  $-45^{\circ}$ , entre la fase de la fuente de generación de energía térmica y en la fase de la temperatura resultante.

5. La impedancia de la onda térmica esta definida como la relación de la temperatura a la densidad del flujo de energía térmica, haciendo una analogía con la impedancia eléctrica en la cual la densidad de corriente es análoga a la densidad de flujo de energía térmica, y el campo eléctrico a la temperatura, se establece:

$$Z = \frac{1}{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{j\omega\rho ck}}$$
(41)

6. La impedancia de la onda térmica determina la magnitud de la onda térmica en al superficie de la muestra. La cantidad  $\sqrt{\rho ck}$  en la ecuación

de la impedancia es conocida como efusividad térmica o inercia. Valores bajos de efusividad térmica producen valores altos de la amplitud de la temperatura de la superficie. En general, un material con valores de difusividad altos tiene también valores altos de efusividad, aunque existen excepciones en esta regla. Una de estas excepciones es el aire el cual tiene un valor de difusividad alto ya que su conductividad demasiado baja se balancea con su bajo valor de densidad. Tiene un valor muy bajo de efusividad, ya que la efusividad esta determinada por el producto de la densidad y la conductividad. Estos valores bajos de efusividad es una característica esencial explotada en muchas de las aplicaciones de la evaluación no-destructiva de los materiales mediante ondas térmicas.

### 3.2.2 Dispersión de ondas térmicas.

Para estudiar la dispersión de una onda térmica, se analiza la interacción entre la onda térmica con un defecto sub-superficial de tamaño finito dentro de un medio homogéneo. El defecto se considera como un disco de radio *a* ubicado a una profundidad *z* debajo de la superficie, figura 23 (I. N. Bandeira , 1982).



Figura 23. Geometría empleada en el análisis de la dispersión de ondas térmicas por un defecto sub-superficial en forma de disco.

La superficie de la muestra se calienta por medio de una fuente modulada a una frecuencia  $\omega$ . Es interesante examinar la manera en que la temperatura de la superficie sobre el defecto depende de su tamaño y profundidad. Las ondas térmicas generadas sobre la superficie se propagan dentro del sólido hasta que su flujo es perturbado por el defecto. Físicamente la situación es similar a la reflexión de la luz por medio de un pequeño disco. Donde las dimensiones del disco son comparables a la longitud de onda, se puede emplear una construcción de Huygens para crear la imagen reflejada. Aquí el defecto de la superficie se considera que contiene un conjunto de fuentes secundario de ondas de las cuales las ondas térmicas son generadas y se propagan en todas direcciones arriba del defecto. Un cálculo de Huygens puede ser empleado para sumar todas esas ondas térmicas dispersas en la superficie de la muestra. La temperatura de la superficie T(r) por unidad de flujo esta dado por:

$$T(r) = \frac{1}{k\sigma} \left[ 1 - \int T(r') k \left( \frac{\partial}{\partial n} G(r, r') \right) dA \right]$$
(42)

donde T(r) es la temperatura en el punto r' sobre la superficie del defecto y G(r,r') es la función de Green la cual determina la disturbancia en r debido a la fuente puntual en r', y  $\partial/\partial n$  es la derivada normal a la superficie. Sobre el centro del defecto en r = 0 esta se reduce a:

$$T(0) = \frac{1}{k\sigma} \left\{ 1 - \int_{0}^{2\pi} d\theta \int_{0}^{a} r dr \exp(-\sigma Z) k \left[ \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{2 \exp\left(-\sigma \sqrt{a^{2} + Z^{2}}\right)}{4\pi k \sqrt{a^{2} + Z^{2}}} \right) \right] \right\} = \frac{1}{k\sigma} \left\{ 1 - \frac{2 \exp(-\sigma Z)}{k\sigma} \left[ \exp(-\sigma Z) - \frac{Z}{\sqrt{a^{2} + Z^{2}}} \exp(-\sigma \sqrt{a^{2} + Z^{2}}) \right] \right\}$$
(43)

si se asume que la temperatura a través de superficie del defecto es uniforme.

Esta es una buena consideración para longitudes de difusión térmica provenientes de los lados del defecto. Una fuerte aproximación en la expresión

es que un simple término de reflexión es usado para determinar el perfil de temperatura en la superficie. Un cálculo mas preciso consideraría las reflexiones múltiples entre el defecto y la superficie de la muestra. El factor dos proveniente del segundo término en la ecuación de arriba se toma en cuenta por el hecho de que las fuentes puntuales de energía térmica, sobre la superficie del defecto, puede únicamente fluir directamente hacia la superficie de la muestra. Esto se debe a los requerimientos de que la superficie del defecto sea aislante.



Figura 24. Amplitud (a) y pase (b) de la señal sobre el centro del disco, con radios de 1, 2, 5 y 10 mm, como función de la profundidad de defecto normalizada.

En la figura 24 se grafica, la amplitud y fase de la señal debida a las ondas térmicas en al superficie sobre los centros de los discos de diferente radios, como función de la profundidad normalizada (R. S. Quimby, 1980; W. Thielemann, 1985). Cuando el radio del disco es mas grande comparado con la longitud de difusión térmica, se recobran los resultados para una interferencia en una dimensión, con  $R_b$  igual a la unidad. Para pequeños defectos las magnitudes de estos disminuyen cuando su potencia de reflexión efectiva se reduce con su área (H. Flaisher, 1986).

#### 3.2.3 Onda de densidad de portadores en semiconductores.

La onda de densidad de portadores u onda de difusión de portadores es diferente de las ondas térmicas en virtud de su número de onda. En este campo se trabaja con la difusión coherente de partículas (electrones o huecos) en un medio electrónico, más que con la disipación continua de energía. Aunque la ecuación que gobierna este fenómeno es muy similar a la de la onda térmica. Se estudia la generación y distribución de la densidad de portadores, resultado de las interacciones del medio electrónico con fuentes externas, específicamente un haz láser para la fotoexcitación. La combinación de los campos de onda térmica con el de onda de densidad de portadores coexiste como una respuesta a la misma fuente de excitación modulada, y se maneja bajo el término "Termoelectrónico", debido a su importancia experimental (A. Mandelis, 1998).

### 3.2.4 Absorción Óptica

Cuando un semiconductor es iluminado, ocurre el proceso de absorción de fotones generando pares electrón-hueco, siempre que la energía del fotón sea igual o mayor a la de la banda prohibida, esto es, hv igual a  $E_g$ . Si hv es más grande que  $E_g$ , un par electrón-hueco es generado, en consecuencia la energía  $(hv - E_g)$  en exceso se disipa en forma de energía térmica, estos dos primeros procesos son llamados *transiciones intrínsecas* (o transiciones banda-banda). Por otro lado, para hv menor que  $E_g$ , un fotón será absorbido solamente si existen estados permitidos en la banda prohibida debido a impurezas químicas o defectos físicos. Tales procesos son llamados *transiciones extrínsecas*. Esta situación es generalmente cierta en el situaciones inversas. Esto es, por ejemplo cuando un electrón que se encuentra en la banda de conducción se recombina con un hueco que pertenece a la banda de valencia, se tiene como resultado la emisión de un fotón con energía igual a la de la banda prohibida.



Figura 25. Absorción óptica para (a)  $hv = E_g$ , (b)  $hv > E_g$ y (c)  $hv < E_g$ 

Considerando que un semiconductor es iluminado por medio de una fuente con energía hv mas grande que  $E_g$  y un flujo de fotones de  $\Phi_0$  (con unidades de fotones por centímetro cuadrado, por segundo). Como el flujo de fotones viaja a través del semiconductor, la fracción de los fotones absorbidos es proporcional a la intensidad del flujo. Por lo que, el número de fotones absorbidos a una cierta distancia  $\Delta x$  esta dado por  $\beta \Phi(x) \Delta x$ , donde  $\beta$  es la constante de proporcionalidad definida como el *Coeficiente de absorción*. De la continuidad del flujo de fotones se obtiene

$$\Phi(x + \Delta x) - \Phi(x) = \frac{d\Phi(x)}{dx} \Delta x = -\beta \Phi(x) \Delta x$$
(44)

ó

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = -\beta\Phi(x) \tag{45}$$

El signo menos indica la disminución de la intensidad del flujo de fotones debido a la absorción. La solución de la ecuación 44 considerando las condiciones de frontera  $\Phi = \Phi_0$  en x = 0 es:

$$\Phi(x) = \Phi_0 e^{-\beta x} \tag{46}$$

La fracción del flujo de fotones que existe en el otro extremo del semiconductor en x = W



$$\Phi(W) = \Phi_0 e^{-\beta W} \tag{47}$$

Figura 26. Absorción óptica. (a) Semiconductor bajo iluminación. (b) Decaimiento exponencial del flujo de fotones dentro del material.

El coeficiente de absorción óptico,  $\beta$ , es una función de *hv*. La figura 27, muestra las mediciones del coeficiente de absorción de algunos semiconductores importantes que son usados en dispositivos fotónicos (H. Melchior, 1972). También se muestra el coeficiente de absorción de silicio amorfo (línea punteada), el cual es importante para celdas solares. El coeficiente de absorción disminuye rápidamente hasta la longitud de onda de corte  $\lambda_c$ ; que es

$$\lambda_c = \frac{1.24}{E_o} \mu m \tag{48}$$

debido a que las absorciones ópticas banda-banda comienzan a ser insignificantes para  $hv < E_g \circ \lambda > \lambda_c$ .



Figura 27. Coeficientes de absorción,  $\beta$ , para varios materiales semiconductores.

El coeficiente de absorción a una determinada longitud de onda, en el caso de silicio tipo *n* y *p*, es importante, por que  $1/\beta$  define la longitud de penetración óptica, que define la región de foto generación dentro del semiconductor.

### 3.3 Fuentes de Energía Térmica en Materiales Semiconductores.

Cuando un semiconductor es excitado óptimamente con fotones monocromáticos de energía  $\hbar \omega$  más grande que, o del orden de, la energía de la banda prohibida *Eg*, pueden ocurrir muchos procesos dinámicos, dando como resultado la generación de fuentes de energía térmica dentro del semiconductor. La figura 29 muestra un esquema de varios procesos de des-excitación de energía originados por la absorción de la radiación láser. Comenzando con el estudio de los procesos de des-excitación no-radiativa, posteriores al proceso de absorción de energía óptica, tenemos que:

1) En los primeros instantes, posteriores a la incidencia de la energía óptica sobre el material, son creados pares electrón-hueco, con energías cinéticas  $(\hbar \omega - E_g)$ . Estos portadores sufren colisiones de manera progresiva con otros portadores y fonones de la red, hasta que se alcanza un equilibrio térmico. Considerando un tiempo de relajación intra-banda promedio de  $\tau_{IB} \approx 10^{-12} s$ , los efectos debidos a la difusión térmica intra-banda pueden ser ignorados sobre la escala de tiempo de la respuesta de la radiometría fototérmica en el dominio de la frecuencia en los materiales semiconductores y el perfil de la fuente de energía térmica puede ser descrito de manera precisa por la distribución de absorción óptica:

$$H_{IB}(r,t;\lambda) = \eta_G N_0(t)(\hbar\omega - E_G) \exp[-\beta(\lambda)|r|] ... \left[\frac{W}{cm^3}\right]$$
(49)

Donde  $H_{IB}(r,t;\lambda)$  es la velocidad de liberación energía térmica intra-banda por unidad de volumen del semiconductor excitado óptimamente,  $\eta_G$  es la eficiencia cuántica para los portadores fotogenerados,  $\beta(\lambda)$  es el coeficiente de absorción óptica a una determinada longitud de onda  $\lambda$ , y  $N_0$  es la velocidad de deposición de fotones por unidad de volumen.

2) Los portadores fotogenerados en el volumen del material, se difundirán durante un tiempo de vida  $\tau$  en la banda de conducción (y/o de valencia) a través de distancias iguales a la longitud de difusión respectiva  $L_c = (D_c \tau_c)^{1/2}$ , donde c= n (electrones) o p (huecos). Prosiguiendo la migración espacial difusiva, el exceso de pares electrón-hueco generan una fuente de onda térmica a través de recombinaciones intra-banda no-radiativas dentro del volumen. La velocidad de liberación de energía térmica por unidad de volumen debido a recombinaciones no-radiativas esta dada por:

$$H_{BB}(r,t;\lambda) = \eta_G \eta_{NR} N_0(t) E_G \exp[-\beta(\lambda)|r|] ... \left[\frac{W}{cm^3}\right]$$
(50)

donde  $\eta_{NR}$  es la eficiencia cuántica no-radiativa. Esta ecuación es relevante solamente cuando  $\hbar \omega \ge E_g$ 

3) *La recombinación no-radiativa de portadores en las superficies frontal (SF) y trasera (ST) del material*, dan como resultado la velocidad liberación de energía térmica superficial por unidad de área,

$$H_{SF}(0,t;\lambda) = \eta_{SF}[n(0,t;\lambda) - n_0]S_{SF}E_g...\left[\frac{W}{cm^2}\right]$$
(51)

у

$$H_{ST}(0,t;\lambda) = \eta_{ST}[n(L,t;\lambda) - n_0]S_{ST}E_g...\left[\frac{W}{cm^2}\right]$$
(52)

Donde  $\eta_{SF}$  ( $\eta_{ST}$ ) es la eficiencia cuántica de la superficie frontal (trasera),  $n(z,t;\lambda)$  es la distribución de la densidad de electrones fotogenerados en una geometría unidimensional,  $n_c$  es la densidad electrónica en equilibrio y  $S_{SF}$  y  $S_{ST}$  son la velocidad de recombinación frontal y trasera, respectivamente. Estas dos últimas ecuaciones son válidas para un semiconductor tipo n; un par de ecuaciones similares pueden ser escritas para un material tipo p. En experimentos actuales la generación de fuentes térmicas debido a la absorción óptica modulada armónicamente o pulsada, por el semiconductor, será la superposición de todas las razones de energía térmica precedentes.
#### **Referencias.**

1. P. M. Patel, D. P. Almond and H. Reiter, Thermal Wave Detection and Characterization of Subsurface defects, *Appl. Phys.*, **B43** 9-15, 1987.

2. A. Mandelis, Laser Infrared Photothermal Radiometry of Semiconductors: Principles and Aplications to Solid State Electronics, *Solid-State Electronics*, Vol. 42, No. 1, 1-15, 1998.

3. I. N. Bandeira, H. Closs, and C. C. Ghizoni, J. Photoacoust., 1, 275, 1982.

4. R. S. Quimby and W. M. Yen, J. Appl. Phys., 51, 4985, 1980.

5. W. Thielemann and B. Rheinländer, Solid-State Electron., 28, 1111, 1985.

6. H. Flaisher and D. Cahen, IEEE Trans. UFFC, 13, 622, 1986.

7. H. Melchior, Demodulation and Photodetection Techniques, in F. T. Arecchi and E. O. Schulz- Dubois, Eds. *Laser Handbook*, Vol. I, North- Holland, Amsterdam, 725 – 835, 1972

## **Capítulo IV**

## Fundamentos de la Radiometría Fototérmica en Semiconductores.

### Fundamentos de La Radiometría Fototérmica en Semiconductores.

Históricamente, la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) fue aplicada por primera vez por Normal y Kanstad (Nordal y Kanstad, 1981) para obtener, sin ningún contacto con la muestra, el espectro de absorción de materiales noelectrónicos. Cuando un sólido absorbente es irradiado por una luz de intensidad modulada, se incrementa la modulación de la temperatura de la superficie, dando como resultado que, la absorción de la radiación y la conversión noradiativa de la energía, pueda ser monitoreada, mediante la oscilación de la emisión de la radiación infrarroja del cuerpo negro de Planck proveniente de la superficie y del volumen del material. Midiendo tales variaciones en la emitancia radiante infrarroja (IR), Nordal y Kanstad fueron capaces de obtener información a cerca del espectro de la muestra y de propiedades termofísicas. Este método es sensible a la temperatura de la superficie del sólido solamente, y a la temperatura del volumen, previendo que el sólido sea opaco a la no radiación incidente y al rango de longitudes de onda infrarrojas utilizado para la detección. Las bases físicas para la detección de la radiometría fototérmica es la ley de la radiación del cuerpo negro, la cual describe la emitancia radiante total, *W*, sobre un ancho de la banda de detección infinito, de un cuerpo en equilibrio térmico a una temperatura *T*:

$$W = \varepsilon \sigma T^4 \dots [W / cm^2]$$
(53)

donde  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann (5.67x10<sup>-12</sup>W/cm<sup>2</sup>K<sup>4</sup>) y  $\varepsilon$  es la emisividad. Si el cambio inducido fototérmicamente en la temperatura de la superficie,  $\Delta T(\omega)$ , es pequeño con la temperatura de equilibrio, el cambio en al emitancia radiante es

$$\Delta W(\omega) \approx 4\varepsilon\sigma T^{3}\Delta T(\omega) \tag{54}$$

Actualmente, la Radiometría Fototérmica Infrarroja ha surgido como un método de evaluación novedoso y sin contacto para la caracterización de materiales (R. E. Imhof, 1994) así como para el diagnostico biomédico (S. Prahl, 1997; A. J. Welch, 1995).

En la primera aplicación de la RFI en sólidos electrónicos, Nakamura *et al.* (1985) observó microdefectos en GaAs con un microscopio de RFI. Midieron la señal como función de la energía de excitación a una frecuencia de modulación baja (330 Hz), obteniendo un espectro radiométrico. El mismo grupo construyó también la distribución espacial de la intensidad de RFI de varias obleas de GaAs a temperatura ambiente y a una determinada longitud de onda de 895 nm (N. Mikoshiba, 1987). Compararon sus imágenes con los perfiles de densidad de dislocaciones y concluyeron que la señal RFI se originaba en defectos noradiativos generados en las regiones con densidades bajas de dislocaciones en las obleas, en forma predominante.

El microscopio empleado por Nakamura se puede apreciar en la referencia 5, mediante el cual fueron realizados barridos en frecuencia midiendo la amplitud de la señal radiométrica para el análisis de materiales electrónicos (S. J. Sheard, 1987), como una técnica opcional puramente óptica, la Radiometría Fototérmica Infrarroja, ha sido usada para estudiar efectos producidos por los pares electrónhueco (Spitzer y Fan, 1957; Spitzer y Whelman, 1959), homogeneidad de portadores (Edwards, 1962) y parámetros de implantación iónica, inclusive los daños producidos en los materiales (A. H. Kachare, 1974; B. L. Sopori, 1985). Ulmer y Frankl (Ulmer y Frankl, 1968) demostraron que la señal infrarroja proveniente de la superficie de materiales electrónicos, se incrementa debido a los portadores fotogenerados. Sheard *et al.* (S. J. Sheard, 1990) y Little (I. Little, 1990) reportaron barridos en frecuencia de la amplitud de la señal RFI modulada, proveniente de obleas de silicio y mostraron que portan información sobre los procesos de recombinación y de difusión de los portadores libre.

La principal ventaja de la RFI sobre otras técnicas ópticas, en la detección de fenómenos electrónicos, es que la FRI no esta limitada por la opacidad del semiconductor a una radiación sub-band-gap.

#### 4.1 Teoría de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI)

La configuración de un modelo matemático unidimensional usado en RFI, adecuado para monitorear sustratos, obleas y películas semiconductoras, se muestra en la figura 28.



El espesor de la muestra semiconductora se considera de longitud *L*. El sólido es irradiado con un rayo láser de intensidad modulada y de intensidad homogénea espacialmente. La energía de los fotones del haz láser se considera más grande que la energía de la banda prohibida,  $E_g$ , y la densidad de de portadores minoritarios foto-inyectados en exceso es pequeña en comparación con la densidad de portadores mayoritarios (limite de baja inyección). La densidad de portadores foto-inyectados en exceso,  $\Delta n(z,t)$ , se da al resolver la ecuación para la continuidad de portadores (J. P. McKelvey, 1966). Para una excitación simple de frecuencia modulada, la ecuación de continuidad da como resultado la densidad de onda de plasma en términos del componente de la transformada de Fourier en el tiempo,  $\Delta N(z, \omega)$ , de  $\Delta n(z, t)$ :

$$D\frac{d^{2}\Delta N(z,\omega)}{dz^{2}} - \frac{\Delta N(z,\omega)}{\tau} + G(z,\omega) = i\omega\Delta N(z,\omega)$$
(55)

Donde  $D(m^2/s)$  es el coeficiente de difusión ambipolar,  $\tau(s)$  es el tiempo de vida de los portadores en el volumen del material, y  $G(z,\omega)$  (m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>) es la velocidad de generación de portadores. Para una modulación armónica de la intensidad del láser *G* esta dada por

$$G(z,\omega) = \frac{\beta \eta_G I_0 e^{-\beta z}}{2h\nu} (1 + e^{i\omega t})$$
(56)

ω es la frecuencia angular de modulación de la intensidad de láser  $I_0$  (W/m<sup>2</sup>), el cual ilumina la superficie de la muestra y es absorbida uniformemente a través de volumen con un coeficiente de absorción(en el rango visible)  $β_{vis} = β(m^{-1})$  y una eficiencia cuántica  $η_G$ . El componente DC de la solución de la ecuación 55 con el término de la fuerza de conducción de la ecuación 56 se ignora, ya que experimentalmente se utiliza un lock-in sincrono el cual suprime la componente DC. Independientemente de la componente CA, las condiciones de frontera comúnmente utilizadas son:

$$D\frac{d\Delta N(0,\omega)}{dz} = S_1 \Delta N(0,\omega)$$
(57)

y

$$D\frac{d\Delta N(0,\omega)}{dz} = -S_2 \Delta N(L,\omega)$$
(58)

Aquí  $S_j$  es la velocidad de recombinación superficial de los portadores (m/s) en z = 0 (j = 1) y z = L (j = 2).

El problema con valores en la frontera de las ecuaciones 55, 57, 58; ha sido resuelto (S. J. Sheard, 1987), dando como resultado la dependencia de la onda de portadores libres fotoexcitados, con respecto a la coordenada z a una frecuencia de modulación determinada.

Para un material tipo n excitado por medio de un láser

$$\Delta N(z,\omega) = \frac{\beta \eta_G I_0}{2h \nu D_n (\beta^2 - \sigma_n^2)} *$$

$$* \left( \frac{\gamma_1 \Gamma_2 - \gamma_2 \Gamma_1 e^{-(\beta + \sigma_n)L}}{\Gamma_2 - \Gamma_1 e^{-2\sigma_n L}} e^{-\sigma_n z} + \frac{\gamma_1 - \gamma_2 e^{-(\beta - \sigma_n)L}}{\Gamma_2 - \Gamma_1 e^{-2\sigma_n L}} e^{-\sigma_n (2L - z)} - e^{-\beta z} \right)$$
(59)

Donde se tienen las siguientes definiciones:

$$\Gamma_1 = \frac{D_n \sigma_n - S_1}{D_n \sigma_n + S_1}; \quad \Gamma_2 = \frac{D_n \sigma_n + S_2}{D_n \sigma_n - S_2}$$
(60)

$$\gamma_1 = \frac{D_n \beta + S_1}{D_n \sigma_n + S_1}; \ \gamma_1 = \frac{D_n \beta - S_2}{D_n \sigma_n - S_2}$$

y

(61)

 $\sigma_n$  es le vector de onda de difusión de plasma definido como:

$$\sigma_n(\omega) \equiv \sqrt{\frac{1+i\omega\tau}{D_n\tau}}....[m^{-1}]$$

Para una excitación óptica modulada con radiación super-band-gap, el coeficiente de absorción IR,  $\beta_{IR}$ , es una función de la densidad de portadores libres fotoexcitados en los semiconductores. Basada sobre el modelo de libre de plasma (modelo de Drude) de la interacción de la radiación IR con el semiconductor, Moss *et al.* Dedujo una dependencia lineal de  $\beta_{IR}$  con la densidad de portadores libres *N*. Cho y Davis *et al.*, mostraron experimentalmente que la dependencia lineal simple de  $\beta_{IR}$  con la densidad de portadores es válida en el caso de una excitación de láser pulsado del Si. La existencia de una dependencia lineal, entre la relación de señal de PTR generada por la ventana y la densidad de portadores fotoinyectados, fue mostrada de forma experimental. Mandelis *et al.*, También asume una dependencia lineal, para una excitación de láser modulada armónicamente, de la forma

$$\beta_{IR}(z;\omega,\lambda) = \beta_{IR}^0(z,\lambda) + \Delta\beta(z,\lambda)e^{i\omega t}$$
(62)

donde el término del lado derecho de la ecuación corresponde al coeficiente de absorción IR en la sombra(ausencia de iluminación) y debido a los portadores libres foto-excitados a una frecuencia de modulación  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ , respectivamente. Del modelo de Drude y de Moss, se obtiene

$$\Delta\beta(z,\lambda;\lambda_{vis};\omega) = \frac{\lambda^2 q^3}{4\pi^2 c^3 n \varepsilon_0 m^{*2} \mu} \Delta N(z;\lambda_{vis};\omega)$$
(63)

donde q es la carga elemental,  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores fotoexcitados; n es el índice de refracción infrarrojo del semiconductor;  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío, y  $\mu$  es la movilidad de los portadores.  $\lambda$  indica la longitud de onda de la emisión IR y  $\lambda_{vis}$  la longitud de onda de excitación superband-gap. El aumento de la temperatura del semiconductor debido a la absorción de la red, de los procesos des-excitación intrabanda y de los procesos de recombinación electrón-hueco interbanda, es

$$T(z,\omega) = T_0 + \Delta T(z,\omega;\beta_{vis})e^{i\omega t}$$
(64)

Considerando un coeficiente de absorción IR independiente de la profundidad del semiconductor,  $\beta_{IR}(\lambda)$  la señal RFI lineal en el modelo unidimensional del problema con valores en la frontera esta dado por Salnick *et al*.

$$S_{RFI}(\omega,\beta_{vis}) = C_T(\lambda_{vis},T_0,\lambda_1,\lambda_2) \int_0^L \Delta T(z;\omega,\beta_{vis}) dz + C_N(\lambda_{vis},T_0,\lambda_1,\lambda_2) \int_0^L \Delta N(z;\omega,\beta_{vis}) dz..[W]$$
(65)

Donde los coeficientes  $C_T$  y  $C_N$  son independientes de la frecuencia de modulación  $f = \omega/2\pi$ , pero dependen de la temperatura ambiente  $T_0$ , y del

rango espectral del detector infrarrojo  $[\lambda_{I}, \lambda_{2}]$ .  $C_{T}$  [W/mK] puede calcularse usando la expansión de Taylor de la función de distribución de Planck tomando los términos de primer orden únicamente, alrededor del valor de equilibrio  $T_{0}$ para pequeñas perturbaciones,  $\Delta T(z; \omega, \beta_{vis})$  de la temperatura de la muestra. Este término esta dado por

$$C_{T} = [1 - R(\lambda_{vis})] \int_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} [1 - R(\lambda)] W_{P}(\lambda, T_{0}) \times \left( \frac{hc\beta_{IR}(\lambda)}{\lambda k_{B}T_{0}^{2} \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_{B}T_{0}}\right) - 1 \right]} \right) d\lambda ..[W/mK]$$
(66)

Donde  $R(\lambda)$  es la reflectividad del semiconductor;  $R(\lambda_{vis})$  es la reflectividad en la longitud de onda del visible;  $k_B$  es la constante de Stefan-Boltzmann; c es la velocidad de la luz en el vacío y  $W_P$  es la función de distribución de Planck:

$$W_{P}(\lambda, T_{0}) = \frac{2\pi hc^{2}A}{\lambda^{5} \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_{B}T_{0}}\right) - 1 \right]} \dots [W/m]$$
(67)

donde *A* es el área de emisión de la superficie de la muestra. Usando el modelo clásico de la propagación de onda en plasma libre con un tipo de densidad de portadores dominante (tipo n), y tomando en cuenta las ecuaciones 66 y 67,  $C_N$  [Wm<sup>2</sup>] es

$$C_{N} = [1 - R(\lambda_{vis})] \int_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} [1 - R(\lambda)] W_{P}(\lambda, T_{0}) \times \frac{\lambda^{2} q^{3} d\lambda}{4\pi^{2} c^{2} \varepsilon_{0} nm^{*2} \mu_{n}} ... [Wm^{2}]$$
(68)

#### 4.2 Teoría de la Radiometría de Fotoportadores en semiconductores.

#### 4.2.1 Ley de Kirchhoff y la onda de portadores.

En un semiconductor fotoexcitado, con un gap  $E_g$ , un haz incidente proveniente de una fuente externa de excitación óptica que contenga una energía superband-gap tal que  $\hbar \omega_{vis} > E_g$ , es absorbida y puede generar portadores libres los cuales pueden, consecuentemente, seguir muchas trayectorias de des-excitación, como lo muestra la figura 29, para un material tipo n.



Figura 29. Procesos de des-excitación radiativos y no-radiativos en materiales semiconductores

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 band gap del material o dentro de los impurezas y/o estados intermedios de energía, generados por los defectos dentro de la banda prohibida 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  $E_g - E_d \cong \hbar \omega_{IR}$ . En los materiales semiconductores actuales, puede existir una distribución de estado de impurezas y defectos dentro de los cuales puede ocurrir una des-excitación. Por lo tanto, es mas relevante considerar el rango espectral completo de las emisiones infrarrojas de un cristal semiconductor fotoexcitado:  $\hbar \omega_{IR} = \hbar \omega(\lambda_d)$ . Si la radiación super-band-gap de excitación es modulada en intensidad a una frecuencia  $f = \omega/2\pi$ , 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  $\tau$ , una propiedad estructural y sensible al proceso.



Figura 30. Vista de la sección transversal de una oblea de silicio en la que se produce una distribución de fotones, posterior a la absorción de radiación láser.

En la figura 30, se muestra una de manera virtual la sección transversal de una oblea de Silicio donde se produce una distribución de emisión de fotones (en el rango del infrarrojo) después de la absorción de radiación láser y la generación de onda de portadores. Para un modelo de geometría unidimensional, tal como la que se obtienen con cristales delgados y/o mediante el uso de rayos láser con tamaño de diámetro del haz suficientemente grande (del orden de milímetros), únicamente los fotones transmitidos o reflejados de longitud de onda  $\lambda$  son tomados en cuenta. La potencia IR generada a una  $\lambda$  dentro de un ancho de banda espectral  $d\lambda$  esta dado por

$$dP_{j}(z,t;\lambda) = \left\{ W_{NR} \left[ T_{T}(z,t);\lambda \right] + \eta_{R} W_{eR}(\lambda) \right\}_{j} d\lambda$$

$$j = r, t[W]$$
(69)

Donde  $W_{_{NR}}[T_T(z,t);\lambda]$  es la potencia térmica infrarroja por unidad de longitud de onda generada debido al incremento de temperatura seguido de la absorción óptica, así como debido a otros decaimientos no-radiativos. Los términos (r, t)indican la propagación de la potencia de los fotones que entra (transmitida) o se la que se reflejada.  $W_{eR}(\lambda)$  Es la potencia espectral por unidad de longitud de onda, el producto de la velocidad de transición de la recombinación de banda a banda, o de una banda hacia el estado del defecto o impurezas, cuando el caso puede ser, multiplicado por la diferencia de energías entre los estados iniciales y finales. n<sub>R</sub> es la eficiencia de conversión cuántica para una emisión de radiación infrarroja a una recombinación de portadores dentro de uno de esos estados.  $T_T(z,t;\lambda)$  Es la temperatura total, incluyendo la temperatura de fondo o ambiente, la temperatura se incrementa debido a las oscilaciones de las ondas térmicas como consecuencia de la absorción de la radiación láser modulada, y de calentamiento óptico, así como de otras trayectorias de conversión de energía no-radiativas. Por lo tanto,

$$W_{NR}[T_{T}(a,t);\lambda] = W_{P}[T_{s}(z,t);\lambda] + (1-\eta_{R})W_{eR} + W_{eH}(\lambda).\left[\frac{W}{\mu m}\right]$$
(70)

aquí,  $W_P[T_T(z,t);\lambda]d\lambda$  es la conocida función de distribución de Planck, o espectro emisión de potencia, representando la rapidez de recombinación radiativa dentro de  $d\lambda$ , y el volumen de la muestra  $\Delta V = A[\alpha_{IR}(\lambda)]^{-1}$  de área de sección transversal *A* normal al eje *z* en la figura 30, y profundidad igual a la profundidad de absorción óptica a una longitud de onda infrarroja  $\lambda$ .  $\alpha_{IR}$  es el coeficiente de absorción a una  $\lambda$  y

$$W_{P}[T_{s}(z,t);\lambda]d\lambda = \frac{8\pi h(c_{0}/n)^{2} A d\lambda}{\lambda^{5} \left\{ \exp[hc_{0}/\lambda nk_{B}T_{s}(z,t)] - 1 \right\}} \dots [W]$$
(71)

 $(c_0/n)$  es la velocidad de la luz en el medio con índice de refracción *n*.  $T_s(z, t)$  esta constituida solamente de dos contribuciones: la temperatura ambiente y del calentamiento armónico óptico de la red a una frecuencia de modulación *f*. Los demás símbolos tiene el siguiente significado:  $W_{eH}(\lambda)$  es la potencia térmica IR de generación de fotones por unidad de longitud de onda debido a la desexcitación no-radiativa intra-banda de portadores con energía  $\hbar \omega_{vis} - E_g$ .  $(1 - \eta_R)$  es al eficiencia cuántica no-radiativa para los procesos de recombinación, los cuales generan la potencia total  $W_{eR}(\lambda)$  por unidad de longitud de onda.

El uso de la ecuación 71 en la descripción de la potencia de emisión térmica asume la existencia de un equilibrio térmico dentro del semiconductor, una condición conocida como el principio del balance detallado. Estos estados en los que la velocidad de recombinación radiativa, en equilibrio térmico, dentro de un intervalo dv de frecuencia de emisión, centrado a una frecuencia v, es igual a la correspondiente velocidad de recombinación de pares electrón-hueco por el campo de radiación térmica, están presentes dentro del semiconductor. El balance detallado es, en si, un enunciado del teorema de Kirchhoff, de acuerdo al cual "*para un cuerpo (radiativo) en el equilibrio térmico con sus alrededores, la relación entre la potencia de emisión W(T,\lambda)d\lambda y la absorsividad \alpha(T, \alpha), para*  una frecuencia  $v=c/\lambda$  dada y una temperatura T, es igual a la potencia de emisión  $W_P(T, \lambda)d\lambda$  del cuerpo negro para la misma frecuencia y temperatura". Introduciendo la definición de emisividad

$$e(T,\lambda) = W(T,\lambda)/W_{p}(T,\lambda)$$
(72)

se obtiene la conocida ley de Kirchhoff

$$e(T,\lambda) = (\alpha T,\lambda) \tag{73}$$

Considerando el coeficiente de absorción  $\alpha_{IR}(\lambda, T)$  y el coeficiente de emisión  $\varepsilon(\lambda, T)$ , la densidad de radiación del cuerpo negro en el medio esta dada por  $\rho(\lambda,T) = \alpha_{IR}(\lambda,T)F_P(\lambda,T)$  [J m<sup>-3</sup>], donde  $F_P(\lambda,T) = W_P(T,\lambda)/A\tau$  es el flujo de energía del cuerpo negro a través del área A en un tiempo  $\tau$ , el tiempo de emisión característico.

De acuerdo a la ley de Kirchhoff, usando las ecuaciones (72) y (73), se encuentra que

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha_{IR}(\lambda, T) \tag{74}$$

Cuando una fuente externa de energía, tal como un láser, altera el equilibrio de la distribución de onda de portadores como es el caso con la Radiometría de Fotoportadores, se necesita proceder con mucha cautela al aplicar la ecuación (74). Claramente se ve, que cuando un flujo de fotones con energía super-bandgap aumenta la cantidad de portadores libres por arriba de la densidad de equilibrio en el semiconductor, la velocidad de recombinación incrementa también por arriba del valor de equilibrio, el cual como consecuencia genera mayor potencia de emisión espectral sub-band-gap  $\eta_R W_{eR}(\lambda) d\lambda$ . La imagen física incluye la velocidad de recombinación de los fotones IR creados y su comparación con la velocidad de absorción del mismo campo de fotones por el semiconductor en la inducción de las transiciones ópticas reversibles, debido a que el balance detallado requiere que la radiación IR proveniente de los procesos de recombinación deben tener el mismo espectro que el de los fotones absorbidos del campo de radiación del ambiente. A través de argumentos termodinámicos Weinstein y Bauer concluyeron que el coeficiente de emisión, definido por procesos espontáneos únicamente, esta enteramente determinado por la configuración del estado de energía del material y por las probabilidades de transición espontáneos conectados vinculados entre si. Por lo tanto,  $\varepsilon(\lambda, T)$  es independiente del campo de radiación del ambiente. Se sigue que, para que la ley de Kirchhoff sea válida, es suficiente que los estados cuánticos del medio obedezcan la distribución de equilibrio, independientemente de la distribución de la temperatura de la radiación del campo. En interacciones del láser de baja potencia con los portadores electrónicos, es fácil justificar las condiciones de Weinstein-Bauer, de la siguiente forma:

- No deben existir campos electromagnéticos intensos o gradientes térmicos dentro del semiconductor que alteren la configuración cuántica de los estados de energía, conduciendo a la estructura fuera del equilibrio de energía electrónica;
- (ii) Directamente de las transiciones electrónicas, que se propinan de la absorción de la energía óptica que proporciona el láser, dan como resultado des-excitaciones radiativas eficientes con un incremento mínimo de temperatura de la red; o
- (iii) Aun si ocurren cambios de temperatura significativos, debido a decaimientos no-radiativos los cuales pueden afectar la temperatura de fondo de la red como en el caso de la generación de onda de portadores, aun así, la oscilación de la temperatura por si misma genera únicamente perturbaciones mínimas en la onda térmica con consecuencias no significativas en la múltiple energética del semiconductor.

Bajo estas condiciones, el semiconductor puede ser considerado que esta en equilibrio térmico y electrónico durante el ciclo de oscilaciones de la onda de portadores foto-excitados: ocurren transiciones electrónicas adiabáticas esencialmente, con interacciones de intercambio de energía térmica mínimas a través de densidades de estados electrónicos bien definidas. También se sigue que cuanto mas grandes son las oscilaciones de frecuencia, mayor será el carácter adiabático de las transiciones, llevando a una estricta validación de la Ley de Kirchhoff a través de un desacople completo de las oscilaciones de la onda de portadores (CW), como se ha observado experimentalmente con el uso de la Radiometría Fototérmica Infrarroja. Por lo tanto, despreciando las grandes oscilaciones del campo de radiación ambiental, se espera que la ecuación 75 permanezca valida fuera del equilibrio de la densidad de portadores libres en PCR. La ausencia del acoplamiento en la potencia emitida de la ecuación 69 es una enunciado de la superposición adiabática de las emisiones térmicas a través del término  $W_{NR}[T_T(z,t);\lambda]$ , y las emisiones electrónicas infrarrojas directas a través del término  $\eta_R W_{eR}(\lambda)$  bajo condiciones de equilibrio de temperatura (constante) y un estado de energía estacionario caracterizado mediante un nivel de Fermi bien definido. Una resultado de las condiciones adiabáticas es que el espectro de radiación infrarroja de la emisiones térmicas y aquella debida a los procesos de recombinación son independientes una de la otra, una característica clave en la realización de la técnica PCR.

### 4.2.2 Generación de la potencia de emisión infrarroja en semiconductores.

En la figura 30 se muestra un corte de espesor dz centrada a una longitud z en un semiconductor seccionado. El cristal semiconductor se encuentra sujeto por la parte trasera, pero no esta necesariamente en contacto con el soporte. Un haz láser modulado a una frecuencia angular  $\omega = 2\pi f$  y longitud de onda  $\lambda_{vis}$  incide en la parte frontal de la superficie del semiconductor. La radiación super-bandgap es absorbida a una cierta distancia (corta) de la superficie, típicamente, a pocas micras, cuya magnitud esta viene dada por  $[\alpha(\lambda_{vis})]^{-1}$ , donde  $\alpha(\lambda_{vis})$  es el coeficiente de absorción de la radiación en el rango del espectro visible. Los consecuentes procesos de des-excitación generalmente incluyen componentes de energía de procesos radiativos y no radiativos, dando como resultado la generación de un campo fotones IR en el semiconductor envolviendo un espectro de banda relativamente amplio. En condiciones de equilibrio térmico y electrónico, considerando una geometría unidimensional como resultado de un tamaño de haz relativamente grande y/o una muestra delgada, los fotones IR emitidos tienen la misma probabilidad de ser emitidos directamente de la parte frontal o trasera de la superficie del material. Considerando únicamente los fotones con longitud de onda  $\lambda$  generados a partir de las emisiones radiativas y de recombinación los cuales cruzan z + dz, atravesando el elemento de espesor dz, y calentando la superficie donde z = 0. El incremento en la potencia infrarroja  $P_r(z, \omega; \lambda) < P_r(z+dz, \omega; \lambda)$  debido a la propia absorción por la difusión la onda de portadores libres, llegando a aumentar al generación de portadores. Por lo tanto, la potencia neta de absorbida dentro del elemento dz esta dada por

$$dP_r(z,\omega;\lambda) \equiv P_r(z+dz,\omega;\lambda) - P_r(z,\omega;\lambda) = \left(\frac{dP_r}{dz}\right) dz = \alpha_{IR}(z,\lambda) P_r(z,\omega;\lambda) dz$$
(75)

Para obtener el incremento en la potencia que llega a la superficie del semiconductor desde el interior dz, se integra el lado derecho de la ecuación anterior desde la profundidad *z* hasta la superficie z = 0 y tomando en cuenta la dependencia espacial del coeficiente de absorción: de la Ley de Kirchhoff, la  $\varepsilon(\lambda, T)$  puede ser sustituido por  $\alpha_{IR}(\lambda, T)$ .  $\varepsilon(\lambda, T)$ , que es dependiente de la profundidad ya que la velocidad de emisión depende de la densidad espacial de la recombinación de la onda de portadores. El resultado de convertir la ecuación 75 en su transformada en el dominio de la frecuencia (Componente de Fourier) e integrándola, es

Capítulo IV. Fundamentos de la Radiometría Fototérmica en semiconductores

$$dP_r(z,\omega;\lambda) = \left\{ W_{NR}[T_T(z,\omega);\lambda] + \eta_R W_{eR}(\lambda) \right\} \varepsilon(z,\lambda) \times \exp\left[-\int_0^z \varepsilon(z',\lambda) dz'\right] dz$$
(76)

donde, junto con esta la definición de la ecuación 75,  $dP(z, \omega; \lambda)$  también representa, por medio de la Ley de Kirchhoff, la contribución a la emisión infrarroja total hacia la superficie frontal proveniente de una fuente ubicada en la capa dz en la superficie de profundidad z. Considerando toda la infinidad de reflexiones internas de la propagación de los fotones que generan  $dP_r(z, \omega; \lambda)$  en la ecuación 76 en ambo lados de las superficies z = 0, L, con las reflectividades  $R_1(\lambda)$  y  $R_2(\lambda)$ , respectivamente, y sumando todas las contribuciones resulta

$$dP_{r1}(z,\omega;\lambda) = \frac{[1-R_1(\lambda)]dP_r(z,\omega;\lambda)}{1-R_1(\lambda)R_2(\lambda)\exp\left[-2\int_0^L \varepsilon(z',\lambda)dz'\right]}$$
(77)

para la potencia de la energía transmitida fuera del semiconductor a través de la superficie frontal (reflexión); y

$$dP_{t1}(z,\omega;\lambda) = \frac{[1-R_2(\lambda)]R_1(\lambda)dP_t(z,\omega;\lambda)\exp\left[-\int_0^L \varepsilon(z',\lambda)dz'\right]}{1-R_1(\lambda)R_2(\lambda)\exp\left[-2\int_0^L \varepsilon(z',\lambda)dz'\right]}$$
(78)

para la potencia transmitida fuera del semiconductor a través de la superficie trasera z = L (transmisión). Similarmente, los fotones provenientes de la fuente de emisión a una profundidad z, los cuales vienen directamente de la superficie trasera del material, después de las reflexiones internas originadas en las interfaces del semiconductor, se obtiene la potencia transmitida fuera del material a través de la superficie frontal(reflexión):

Capítulo IV. Fundamentos de la Radiometría Fototérmica en semiconductores

$$dP_{r^2}(z,\omega;\lambda) = \frac{[1-R_1(\lambda)]R_2(\lambda)dP_r(z,\omega;\lambda)\exp\left[-\int_0^L \varepsilon(z',\lambda)dz'\right]}{1-R_1(\lambda)R_2(\lambda)\exp\left[-2\int_0^L \varepsilon(z',\lambda)dz'\right]}$$
(79)

y para la potencia transmitida a través de superficie trasera del material(transmisión):

$$dP_{t2}(z,\omega;\lambda) = \frac{[1-R_2(\lambda)]dP_t(z,\omega;\lambda)}{1-R_1(\lambda)R_2(\lambda)\exp\left[-2\int_0^L \varepsilon(z',\lambda)dz'\right]}$$
(80)

donde

y

$$dP_{t}(z,\omega;\lambda) = \left\{ W_{NR}[T_{T}(z,\omega);\lambda] + \eta_{R}W_{eR}(\lambda) \right\} \varepsilon(z,\lambda) \times \exp\left[-\int_{z}^{L} \varepsilon(z',\lambda)dz'\right] dz$$
(81)

Sumando los dos tipos de contribuciones a la potencia transmitida a través de las superficies z = 0 y z = L, respectivamente, se obtienen las siguientes expresiones:

$$dP_{r}(z,\omega;\lambda) = \frac{[1-R_{1}(\lambda)]\{W_{NR}[T_{T}(z,\omega);\lambda] + \eta_{R}W_{eR}(\lambda)\}\varepsilon(z,\lambda)}{1-R_{1}(\lambda)R_{2}(\lambda)\exp\left[-2\int_{0}^{L}\varepsilon(z',\lambda)dz'\right]} \left[\exp\left\{-\int_{0}^{z}\varepsilon(z',\lambda)dz'\right\} + R_{2}(\lambda)\exp\left\{-\int_{0}^{2L-z}\varepsilon(z',\lambda)dz'\right\}\right]dz$$

$$dP_{t}(z,\omega;\lambda) = \frac{[1-R_{2}(\lambda)]\{W_{NR}[T_{T}(z,\omega);\lambda] + \eta_{R}W_{eR}(\lambda)\}\varepsilon(z,\lambda)}{1-R_{1}(\lambda)R_{2}(\lambda)\exp\left[-2\int_{0}^{L}\varepsilon(z',\lambda)dz'\right]} \left[\exp\left\{-\int_{z}^{L}\varepsilon(z',\lambda)dz'\right\} + R_{1}(\lambda)\exp\left\{-\int_{-z}^{L}\varepsilon(z',\lambda)dz'\right\}\right]dz$$

(83)

Es evidente que el segundo termino dentro del paréntesis cuadrado de la ecuación 82 origina la imagen de una fuente en  $z_0 = 2L - z$  con respecto a la interfase z = L y el segundo término dentro del paréntesis cuadrado de la ecuación 15 es la imagen de una fuente en  $z_0 = -z$  con respecto a la interfase en z = 0. Las ecuaciones 82 y 83 pueden ser usadas ahora para calcular la potencia infrarroja total al excitar ambas superficies del semiconductor e integrando como sigue:

$$P_{T_{r,t}}(\omega) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \int_{0}^{L} dP_{r,t}(z,\omega;\lambda)$$
(84)

donde  $[\lambda_I, \lambda_2]$  representan el ancho de banda del espectro del detector y el incremento de integración dz esta implicado en al expresión por  $dP_{r,t}$  (z,  $\omega$ ;  $\lambda$ ). La expresión resultante es la potencia de emisión del semiconductor fotoexcitado en términos del coeficiente de emisión espectral  $\varepsilon(\lambda, z)$ . En una reducción simple con  $\varepsilon(\lambda, z) = \alpha_{IR}(\lambda, z)$ ,  $R_1(\lambda) = R_2(\lambda) = R(\lambda)$  y únicamente con las contribuciones de las emisiones térmicas infrarrojas, la integración espacial de la ecuación 84 puede ser resuelta fácilmente y la ecuación resultante insertada en la ecuación 73 sin ser integrada en términos de la longitud de onda da como resultado la retro-propagación de la emisividad o absorción espectrales

$$e(T,\lambda) = a(T,\lambda) = \frac{\left[1 - R(\lambda)\right] \left[1 - \exp\left\{-\int_{0}^{L} \alpha_{IR}(\lambda,T,z)dz\right\}\right]}{1 - R(\lambda)\exp\left\{-2\int_{0}^{L} \alpha_{IR}(\lambda,T,z)dz\right\}}$$
(85)

Esta expresión fue presentada por Chen *et a.* como una generalización de la expresión muy conocida, para un coeficiente de absorción infrarrojo constante.

### 4.2.3 Señal RFP de semiconductores con daños electrónicos o contaminación pon iones (implantación iónica)

La Radiometría de Fotoportadores puede ser empleada como una técnica para obtener imágenes del comportamiento de las ondas de portadores CW (Carrier Wave, por sus siglas en ingles) en materiales semiconductores con daños electrónicos o contaminados con impurezas iónicas. Enfocándose sobre el ancho de banda espectral del detector, de acuerdo a los requerimientos del espectro de la señal RFP que excluye la emisión de la radiación de Planck (emisión térmica infrarroja) y de que solamente considera la emisión de fotones IR directamente de los procesos de recombinación, la señal RFP puede proporcionar información acerca de los defectos electrónicos en el semiconductor. En un material electrónico con defectos sub-superficiales que afectan la densidad de onda de portadores libres, o con regiones contaminadas con impurezas iónicas que pueden afectar la recombinación de los portadores, la imagen física de la emisión infrarroja en la región afectada pude describirse en términos de dos mecanismos de generación de señal por separado, mediante la emisión de la radiación de Planck y la emisión directa de fotones IR. En un material semiconductor con defectos o contaminado, y en ausencia de ondas de portadores foto-inyectados, una emisión de Planck uniforme puede dominar el flujo de fotones IR en condiciones de equilibrio térmico debido a la uniformidad de la temperatura en el semiconductor. La potencia de emisión, centrada alrededor de  $\lambda$ , será  $W_{\scriptscriptstyle P}(T_{\scriptscriptstyle 0},\lambda)d\lambda$ , y esta función no depende de las propiedades térmicas u ópticas del material. En materiales "calentados" externamente, esta depende de las propiedades térmicas únicamente de manera indirecta a través de la temperatura termodinámica  $T_0$ . Bajo condiciones de ausencia de inyección de portadores, el coeficiente IR de absorción/emisión, a una longitud de onda  $\lambda$ dada, en un semiconductor con defectos o contaminado, es una función de las coordenadas (x, y, z) debido a las distribuciones de las capas dañadas o regiones de contaminación. El coeficiente de absorción/emisión de fondo, llega a ser una función de la coordenada  $\alpha_0(\lambda) \leftrightarrow \alpha_0(r,\lambda)$ . Bajo condiciones de inyección de portadores, la emisión mediante la radiación de Planck debido a la absorción de energía óptica por parte de la red o decaimientos no-radiativos en daños o regiones contaminadas es diferente que aquellos en los que el material esta intacto ya que las propiedades térmicas son diferentes, las cuales afectan la temperatura local. La potencia de emisión  $\Delta W_p(z,\omega;\lambda)$ , en la región afectada toma la forma

$$\Delta W_{Pd}(z,\omega;\lambda) = W_{P0}(T_0,\lambda) \Delta T_{Td}(z,\omega;\alpha_d) e^{i\omega t}$$
(86)

Donde  $W_{P0}(T_0, \lambda)$  es una temperatura de deriva, el sufijo *d* se refiere a "defecto".  $\alpha_d$  es el coeficiente de absorción de la región afectada a la longitud de onda de excitación  $\lambda_{vis}$ . Su equivalente en las regiones que no son afectadas se simboliza por $\alpha$ . La onda de portadores inyectada por medio de un haz modulado crea coeficientes IR de absorción/emisión modulados que difieren en las regiones afectadas de otras que se encuentran intactas dentro del semiconductor. Esto ocurre debido a que existen diferentes longitudes de absorción óptica a diferentes longitudes de onda, así como a diferentes velocidades de recombinación en las regiones afectadas. En esta última parte, el coeficiente de absorción de la onda de portadores libres esta dado por

$$\alpha_{IRfc,d}(z,\omega;\lambda\alpha_d) = \frac{q\lambda^2}{4\pi^2 \varepsilon_{0D,d} c^3 n_d m^{*2} \mu_d} \Delta N_d(z,\omega;\lambda) \equiv C_d(r,\lambda) \Delta N_d(z,\omega;\alpha_d)$$
(87)

En el limite de baja inyección, donde la movilidad  $\mu_d$  independiente de la densidad del dopante y bajo la consideración de que las propiedades de electrónicas de la onda de portadores ( $n_d$ ,  $\varepsilon_{OD}$ ,  $\mu_d$ ) son medianamente dependientes de las coordenadas espaciales. La ecuación equivalente para un material libre de impurezas, puede escribirse como  $\alpha_{IRfc}(z,\omega;\lambda,\alpha) = C(\lambda)\Delta N(z,\omega;\alpha)$ . Por lo tanto, la potencia neta emitida por un semiconductor con defectos o contaminado será

$$P_{Td}(\omega) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \int_{0}^{L} dP_d(z,\omega;\lambda)$$
(88)

Tomando esto en cuenta, las dependencias espaciales arbitrarias de los parámetros electrónicos en la región afectada, retienen solamente los términos  $\propto e^{i\omega t}$ , ignorando las variaciones laterales a través del semiconductor (p.ej. considerando únicamente las distribuciones de profundidades de defectos/impurezas manejando una geometría unidimensional) y usando la ecuación 86, se encuentra que la ecuación 78, se puede remplazar por

$$P_{Td}(\omega) \approx \int [1 - R_1(\lambda)] \{1 + R_b [1 + R_1(\lambda)]\} \times \\ \times \left[ W'_{P0}(T_0, \lambda) \int_0^L \varepsilon_{0d}(z, \lambda) \Delta T_{Td}(z, \omega; \varepsilon_{0d}) dz + \int_0^L C_d(z, \lambda) W'_{0d}(z, T_0; \lambda) \Delta N_d(z, \omega; \varepsilon_{0d}) dz \right] d\lambda$$

$$(89)$$

donde esta implicada la dependencia armónica  $e^{i\omega t}$ , y

$$W_{0d}(z, T_0; \lambda) \equiv W_{P0}(T_{0d}, \lambda) + \eta_{Rd}(z) W_{eRd}(z, \lambda)$$
(90)

Una versión particularmente útil y compacta de la ecuación 83 para semiconductores (homogéneos) sin defectos, incorporando la ecuación 79 para el coeficiente de emisión de la onda de portadores libres, y separando las contribuciones espaciales y de la frecuencia modulada provenientes de las contribuciones espectrales, esta dada por

$$P_T(\omega) \approx F_1(T_0; \lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta T_T(z, \omega) dz + F_2(T_0; \lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta N \mid (z, \omega) dz$$
(91)

81

con las definiciones

$$F_{1}(T_{0};\lambda_{1},\lambda_{2}) \equiv \int_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} \left[1 - R_{1}(\lambda)\right] \left\{1 + R_{b}(\lambda) \times \left[1 + R_{1}(\lambda)\right]\right\} W_{P0}(T_{0},\lambda) d\lambda$$
(92)

y

$$F_2(T_0;\lambda_1,\lambda_2) \equiv \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left[1 - R_1(\lambda)\right] \left\{1 + R_b(\lambda) \times \left[1 + R_1(\lambda)\right]\right\} W_0(T_0,\lambda) C(\lambda) d\lambda$$
(93)

Se entiende que la integración sobre  $\lambda$  debe ser resuelta después de que se han completado las integrales espaciales. Una ecuación similar a la ecuación 91 puede ser escrita también para la región con defectos sub-superficiales. Estas expresiones pueden ser usadas en la Radiometría Fototérmica de sólidos electrónicos. Puede ser escrita una expresión simplificada para la señal RFP, notérmica, a través de la eliminación (filtrada) de todas las contribuciones de las emisiones térmicas infrarrojas:

$$P(\omega) \approx \int d\lambda \left[1 - R_1(\lambda)\right] \left\{1 + R_b(\lambda) \times \left[1 + R_1(\lambda)\right]\right\} \eta_R W_{eR}(\lambda) \int_0^L \varepsilon_{fc}(z,\omega;\lambda) dz \qquad (94)$$

También las siguientes expresiones para PCR pueden ser derivadas en una dimensión

$$P(\omega) \approx F_2(\lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta N \mid (z, \omega) dz$$
(95)

con

$$F_{2}(\lambda_{1},\lambda_{2}) \equiv \int_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} \left[1 - R_{1}(\lambda)\right] \left\{1 + R_{b}(\lambda) \times \left[1 + R_{1}(\lambda)\right]\right\} \eta_{R} W_{eR}(\lambda) C(\lambda) d\lambda$$
(96)

Expresiones similares pueden ser usadas, bajo ciertos cambios, para semiconductores con defectos electrónicos o contaminados.

#### **Referencias.**

1. P. E. Normal and S. O. Kanstad, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 486, 1981.

2. R. E. Imhof, B. Zhang and D. J. S. Birch, in Non- Destructive Evaluation (Edited by A. Mandelis), *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. II, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, Chap. 7, 1994.

3. S. Prahl, in Life and Earth Sciences (Edited by A. Mandelis and P. Hess), *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. III, SPIE Op. Eng. Press, Chap. II, 1997.

4. A. J. Welch and M. J. Gemert, (Eds.) *Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue*, Plenum, New York, 1995.

5. H. Nakamura, K. Tsubouchi, N. Mikoshiba and T. Fakuda, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **24**, L876, 1985.

6. N. Mikoshiba and K. Tsubouchi, in *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors* (Edited By A. Mandelis), North- Holland, New York, Chap. 3, 1987.

7. S. J. Sheard, Photothermal Radiometric Microscopy, Ph. D. Thesis, Univ. College London, 1987.

8. W. G. Spitzer and H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **106**, 882, 1957.

9. W. G. Spitzer and J.M Whelman, Phys. Rev., 114, 59, 1959.

10. D. F. Edwards and P. D. Maker, J. Appl. Phys., 33, 2466, 1962.

11. A. H. Kachare, W. G. Spitzer, F. K. Euler and A. Kahan, *J. Appl. Phys.*, **45**, 2938, 1974.

12. B. L. Sopori, Appl. Phys. Lett., 47, 39, 1985.

13. E. A. Ulmer and D. R. Frankl, *Proc. IXth Int. Conf. Physics Semiconductors*, Nauka, p.:70, 1968.

14. S. J. Sheard, M. G. Somekh and T. Hiller, *Mater. Sci. Eng., B*, 5, 101, 1990.

15. I. Little, G. M. Crean and S. J. Sheard, *Mater. Sci. Eng.*, *B*, **5**, 89, 1990.

16. J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, Krieger, Malabar, FL, Chap. 10, 1966.

17. A. Salnick, A. Mandelis, H. Ruda and C. Jean, *J. Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2522, 1996.

## Capítulo V

### Sistema Experimental y Descripción de las muestras

# Sistema Experimental y Descripción de las muestras.

#### 5.1 Descripción de la muestras.

Cuatro obleas industriales de silicio, tipo n de la compañía Mitel, Bromont, Canadá, fueron implantadas con B<sup>+</sup>, las obleas tienen un diámetro de 150 mm; y un grosor de  $675\pm20 \mu$ m, una resistencia eléctrica de 20 a 25  $\Omega$ -cm. Estas muestras fueron implantadas a temperatura ambiente a un ángulo de 7° para evitar tunelamiento, la energía de implantación fue de 10 keV. Las dosis de implantación son mostradas en la tabla 1. Después del proceso de implantación todas las muestras fueron pasivadas térmicamente (dry oxigen annealing) con oxido de silicio térmico de 200 Å de espesor.

Se utilizan dos muestras de referencia denominada Mitel 25 y Mitel 21 que pertenece al mismo lote de las obleas implantadas , que son altamente estables termoelectrónicamente, la muestra Mitel 25 tiene una resistividad de 100  $\Omega$ -cm y no presenta ningún tipo de cambio temporal (trasientes). Estas obleas son utilizadas como estándar por su alta estabilidad y calidad cristalina en el Laboratorio Center for Advanced Difusión Termal-Wave (CADIFT) Toronto, Ontario Canadá.

Oblea	Energía de implantación(keV)	Dosis de contaminante(iones/cm²)	Impureza
Mitel21	Sin implantación	Sin implantación	No existe
1	10	1x10 <sup>11</sup>	Boro
2	10	1x10 <sup>12</sup>	Boro
3	10	1x10 <sup>14</sup>	Boro
4	10	1x10 <sup>15</sup>	Boro

Tabla 1. Características de implantación de las obleas

#### 5.2 Componentes del sistema de Radiometría Fototérmica Infarrroja y Radiometría de Fotoportadores.

El sistema de Radiometría en el Infrarroja y de Fotoportadores con el que se cuenta en el Laboratorio de Propiedades Fototérmicas del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, esta integrado por los siguientes componentes:

#### 5.2 .1 Fuente de excitación.

Láser semiconductor COHERENT<sup>TH</sup> modelo COMPASS 415 de 532 nm, 300 mW, el diodo tiene 10 000 hrs de vida. Ofrece un haz de perfil Gaussiano, son necesarios 10 min de espera para que alcance su estabilidad, su estabilidad es de 0.025 % durante 8 hrs de trabajo continuo, esta fuente es empleada para la excitación modulada de la muestra.

#### 5.2.2 Modulador Acusto-óptico (MAO).

ISOMET modelo 1205C-2, de PbMoO<sub>4</sub> con un rango espectral de 0.442-1.5  $\mu$ m, con un ancho de banda de información de 15 MHz y una frecuencia central de 80 Mhz.

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



Figura 31. Curva del MFT típica.

El controlador (Driver) empleado para este modulador acusto-óptico es el modelo 232A-1 de modulación analógica; con las siguientes especificaciones: impedancia nominal de entrada de 5  $\Omega$ , voltaje de entrada de video de 1V p-p en DC, precisión de frecuencia de ±0.005 %, estabilidad de frecuencia ± 0.003 %. Para la fuente de alimentación del controlador: +28 V<sub>DC</sub> regulado a +0.25 %, 500 mA. Con un rango de temperatura de ambiente de trabajo de 0 a 60 °C, sin exceder los 70 °C. (Ver hoja de datos en anexo para más información)

#### 5.2.3 Filtros. Neutrales.

Su función es minimizar la potencia proveniente de la fuente láser. Comúnmente utilizados cuando se realizan ajustes o 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.

#### 5.2.4 Diafragma

Una de la finalidades de este componente es la de seleccionar solo uno de los nhaces difractados por el modulador acusto-óptico, que represente la mayor estabilidad y la mejor modulación.

#### 5.2.5 Espejos planos

Fabricados de Crown glass y un recubrimiento de aluminio. Son utilizados para dar dirección al haz hacia los componentes del sistema (hacia donde es necesario)

Especificaciones:			
Longitud de onda:	400–800 nm		
Rango de long. de onda:	Visible, Near IR		
Planicie:	3λ/25 mm		
Dimensiones laterales:	$50.0\pm0.25\ mm$		
Grosor (t):	$3.00\pm0.25\ mm$		
Apertura libre:	45.0 mm		
Paralelismo:	3 arc minutos		
Material:	Crown glass		
Calidad de la superficie:	80-50 scratch and dig		
Forma:	Cuadrada		
Cubierta estándar:	Protección de Aluminio (/011)		

Tabla 2. Características de los espejos

#### 5.2.6 Lente Gradium.

Este tipo de lente tiene la característica de que su índice de refracción va cambiando gradualmente (de ahí el término *gradium*), conforme el rayo de luz la atraviesa. 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 **12.5 cm**, 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 de fotogeneración de energía térmica inducida de forma óptica.



Figure 32. Esquema de la constitución de una lente gradium

#### 5.2.7 Mesa x-y

Es utilizada para realizar las imágenes termoelectrónicas de la muestras en el sistema de radiometría, actualmente cuenta con dos motores a pasos con los cuales se pueden obtener imágenes de un área igual a una pulgada cuadrada.

#### 5.2.8 Espejos parabólicos (off-axis).

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 % (1-18 µm). A demás con tolerancias en los parámetros ópticos de:

**f:** ±0.13 mm φ: ±0.4 mm **d,B,L:** ±0.8 mm φ**A:** ±0.25 mm θ: como referencia solamente



Figura 33. Esquema sobre las dimensiones de los 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 colectar 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 33. Esquema de los espejos cinéticos (kinetic mirror), empleado para colocar los espejos parabólicos.

Se cuenta con dos tipos de detectores, uno para Radiometría Fototérmica Infrarroja (2-12μm) y otro para Radiometría de Fotoportadores (0.8-1.75 μm).

#### 5.2.9 Detector de HgCdTe

Esta fabricado con material semiconductor **CdTeHg** enfriado con nitrógeno líquido (-70 °C). Tamaño de la región activa de 1 mm<sup>2</sup>; 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 siguiente:



Figura 34. Curva de detección del HgCdTe

Tiene un óptimo funcionamiento en el rango de 2 a 12  $\mu$ m, con alta respuesta; su montaje cuenta con una ventana de Ge para filtrar la luz visible y dejar pasar únicamente la radiación infrarroja.



Figura 35. Curva repuesta en función de la frecuencia para el HgCdTe

#### 5.2.10 Preamplificador para el detector HgCdTe.

Modelo PA101 de Judson Technologies. Con un ancho de banda de 10 Hz a 1 MHz en la primea etapa, de 10 Hz a 200 Khz en la segunda; con ganancia de 100X en la primera etapa y de 10X en la segunda. Con impedancia de entrada de 10 K $\Omega$  (a través de un capacitor de 100 $\mu$ F) con un nivel máximo de salida de 10 V<sub>p-p</sub>. Con una temperatura de operación de 0-70 °C, los requerimientos de potencia de ±15 VDC, 200 mA.

#### **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 +15 V en el pin de la fuente +V
- NO se exceder el voltaje máximo de polarización para el detector (ver hoja de datos del detector)

**Recomendación:** Debido a que la fuente de alimentación de este detector provee su polarización, 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.

#### 5.2.11 Detector InGaAs.

El detector (PDA400) es fabricado por ThorLabs a base de **InGaAs**, con diámetro activo de 1 mm, con ancho de banda en DC de 10 MHz. Tiene un voltaje de salida de 0 a 5 V/50  $\Omega$ ; con un rango de temperatura de operación que va desde -40 a 85 °C, con un margen de ruido (RMS) de 0.33 mV (OdB). La respuesta espectral de este tipo de detector es la que se muestra en la figura siguiente:

#### PDA400 Responsivity



Figura 36. Rango de respuesta espectral del detector de InGaAs

#### 5.2.12 Adquisición de datos.

Se utiliza como interfaz un Lock-in Amplifier SR830 de la Stanford Research System el que se encarga de sincronizar la señal de referencia con la señal que proviene de cualquiera de los detectores utilizados. Los datos se envían a una computadora donde se procesan mediante un programa realizado en el ambiente de LabView, para posteriormente importar los datos al programa MatLab y visualizar las gráficas.

#### 5.3 Sistema PCR100

El diagrama esquemático del sistema PCR100 (PCR-100, Photo-Thermal Diagnostic Inc.) utilizado para realizar las mediciones sobre las obleas de silicio se muestra en la figura 37 y ha sido publicado previamente (Mandelis et al. 2004). El sistema emplea un diodo láser de intensidad modulada como fuente de excitación óptica. El haz proveniente de la fuente se dirige sobre una lente objetivo-reflejante (reflecting objetive) a través de una ventana dicroica y se enfoca sobre la muestra. La onda de portadores libres que son inducidos, debido a la absorción de la energía proveniente del rayo láser y a su consecuente excitación, es colectada por el mismo objetivo, la transmite a través de la ventana dicroica y se enfocada por lentes de CaF sobre un detector de radiación infrarroja cuya respuesta espectral se encuentra entre 0.7 y 1.7  $\mu$ m. Una pequeña porción del haz reflejado se dirige a otro detector con la finalidad de que el sistema se pueda auto-enfocar y la contribución por cambios en la reflectividad pueda ser tomada en cuenta dentro de la amplitud de la señal foto térmica. La señal RFP del detector se envía a una computadora para su procesamiento.



Figura 37. Diagrama del equipo PCR100
El proceso de generación de señal puede ser descrito como sigue (Sheard, et al. 1990, Mandelis et al. 2003): al hacer incidir sobre un material semiconductor un haz láser modulado, se producen simultáneamente: un calentamiento directo de la red debido a la absorción de la radiación, así como una modulación en la densidad en los portadores libres fotoexcitados, siempre que la energía de los fotones sea mayor que la de la banda prohibida del material. La señal de RFP, libre de contribuciones térmicas, se puede obtener, si las emisiones infrarrojas provenientes de la región de excitación de la muestra son filtradas y enfocadas sobre un detector de infrarrojo con ancho de banda angosto, tal como un detector de InGaAs. En el silicio, esta radiación infrarroja colectada, es debida principalmente a la baja probabilidad de des-excitación radiativa de los portadores foto-excitados; esta señal puede ser expresada en la forma (Salnik et al. 1997 y Mandelis et al. 1998):

$$S(\omega) \approx F(\lambda_1, \lambda_2) \int_{0}^{L} \Delta N(z, \omega) dz$$
 (97)

Donde  $F(\lambda_1, \lambda_2)$  es un coeficiente relacionado con el ancho de banda del detector  $[\lambda_1, \lambda_2]$ ,  $\Delta N(z, \omega)$  es la distribución de la penetración (*z*) de la onda de portadores, y  $\omega$  es la frecuencia angular de modulación del haz de excitación. La señal PCR es sensible a los daños de la red producidos por procesos tales como la implantación (que es nuestro caso de estudio), impurezas y otro tipo de defectos.

### 5.4 Caracterización del sistema de Radiometría Fototérmica.

#### 5.4.1 Tamaño y perfil del haz

El láser con el que se realizan las mediciones radiométricas tiene una  $\lambda = 532$  nm con una potencia de 300 mW, con perfil Gaussiano. Para verificar que

precisamente este láser tiene ese perfil, se realizaron mediciones mediante el montaje en una mesa y-z con un orificio (pin hole) de 5  $\mu$ m.



Figura 38. (a) Imagen bidimensional del perfil del haz,(b) imagen tridimensional del perfil del haz

La imagen fue tomada mediante un fotodiodo monolítico de silicio OPT101 de BURR-BROWN, colocado sobre una mesa de desplazamientos en el plano *y-z*, y sobre el que se hizo incidir el haz directamente de la fuente óptica. Los puntos medidos fueron tomados cada 20  $\mu$ m en las coordenadas *y* y *z*, respectivamente, formándose una matriz de 50x50 puntos.

Para determinar el tamaño del haz, se calcula el 13.25 % del valor máximo de la amplitud medida que fue de **0.4 V**, precisamente partiendo de este valor (**0.132**  $A_{max}$ ), que se calculó es de **0.0528 V**, se buscó en cuales puntos se encuentra ese valor y fueron los puntos 6 y 81 de la tabla de la lectura de datos, restando estas cantidades el resultado es de 75 y multiplicándolo por la distancia a la que fueron medidos los puntos (20 µm), el tamaño del haz resulta ser de **1 500µm**.

# 5.4.2 Estabilidad del Láser

Para determinar la estabilidad del láser y el tiempo en que tarda para alcanzarla, se procede a realizar un análisis de estabilidad temporal (Time-Scan), sobre la muestra de referencia Mitel 25, sin modular la amplitud del haz; el valor del tiempo para alcanzar la estabilidad reportado en la hoja de datos del fabricante es de 15 min, nuestros resultados se reportan en la siguiente gráfica:



Figura 39. Grafica de la estabilidad del láser, amplitud versus tiempo.

Realizando el cálculo de la desviación estándar para la región de estabilidad en la figura 39, se puede determinar esta variación en 0.025%.

# 5.5 Procedimiento de Alineación del sistema de Radiometría.

El montaje experimental para radiometría fototérmica ha sido descrito en detalle (Rodríguez et al 2003 y X. Guo et al 2003). Una vista 2D de este sistema se muestra en la figura 40. La finalidad de este diagrama es mostrar la ubicación de los componentes del sistema, así como las distancias que existen entre ellos, para garantizar la buena alienación del sistema, mejorando la señal que se va a medir.



Figura 40. Esquema bidimensional del sistema de Radiometría.

Antes de iniciar cualquier moviendo de las piezas, se debe de asegurar que el láser no esta encendido, al igual que los demás componentes, para prevenir que pueda provocarse algún accidente al usuario. A continuación se describirán los pasos de alineación y nivelado de los componentes:

- Como primer paso, debemos de verificar, mediante un nivel de burbuja, que el cuerpo del láser este nivelado. En caso de no nivelación, ajustar la mesa de soporte del láser hasta alcanzar el nivel adecuado del mismo, mediante el nivel de burbuja.
- Después de verificar el nivel de láser, se procede a la alineación y el nivelado del modulador acusto-óptico, ya que el haz proveniente del láser debe de pasar por la abertura que tiene el MAO para que el haz pueda modularse. Se debe cerciorar que el haz pase horizontalmente a través de esta apertura, lográndolo con la manipulación de los tornillos micrométricos de ajuste de las mesas **xyz** que se encuentran a un costado de cada una de ellas. Es conveniente que la distancia entre le el láser y modulador sea de aproximadamente 5 cm.
- La distancia entre el modulador y el diafragma, es de aproximadamente 15 cm, aunque esta distancia puede variar, y puede ser ajustada de acuerdo a las dimensiones del espacio que se tenga disponible para el sistema; como sugerencia se pide que el mínimo de valor de este parámetro sea de 5 cm aproximadamente. Esta distancia es importante, por que después de que el haz pasa por el modulador acusto óptico se tiene una difracción múltiple y con la ayuda del diafragma se escoge el haz de mayor intensidad y mejor modulación.
- Entre el diafragma y el espejo plano (que aparece en el esquema anterior), la distancia puede variar también, actualmente este valor oscila entre los 13 y 1 5cm, pero también puede ser ajustada de acuerdo al espacio que se tiene disponible para el montaje del sistema, a demás que se garantice el adecuado funcionamiento de cada uno de los elementos restantes.
- Para el espejo y la lente gradium, existe una separación de 13.5 cm actualmente, aunque nuevamente esta puede ser ajustada de acuerdo a

los requerimientos de los otros componentes del sistema, para que puedan realizar satisfactoriamente sus funciones.

- La distancia entre la lente y la mesa, donde es colocada la muestra, o dicho de otra forma, la distancia entre el haz que sale de la lente y el punto de incidencia en la muestra, debe de ser igual a 12.5 cm, que es la distancia focal de la lente, esto para que se garantice que se cuenta con un haz de diámetro igual a 40  $\mu$ m, y concuerde con las condiciones requeridas y tener sistema de radiometría 3D, y estar en acuerdo con la teoría.
- Las distancias entre los espejos parabólicos, corresponde a los valores de su distancia focal, de tal forma que se haga incidir, posteriormente, la radiación infrarroja proveniente de la muestra sobre el detector.
- La posición del detector debe ser la adecuada como para captar la radiación de la muestra, esto se logra con el ajuste de la mesa xyz sobre la que esta montado.

Después de verificar estos datos se procede al encendido de cada una de las fuentes de los componentes (aquellos que requieran alimentación), y esperar durante 10 min, para que el láser se estabilice.

**Nota**: Cuando se va a encender el Lock-in, se debe verificar que *la sensibilidad del mismo sea la mas alta, 1 V*, y debe de ajustarse a este valor cuando se *apaga*, **es muy importante** esta última observación.

# 5.6 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 para el detector de InGaAs.

Posterior a la alineación del sistema se coloca la muestra Mitel25 que es la referencia que se tiene hasta el momento, dentro de todas las muestras estudiadas de silicio, ya que cuenta con el mayor tiempo de vida y la mayor estabilidad termoelectrónica demás de que presenta 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.

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 se la gráfica resultante tenga el mínimo de ruido y tenga la forma esperada para este tipo de análisis, (Mandelis *et al.* 1998, 2003) esta inspección es visual, y como un ejemplo de este tipo de gráficas tenemos las siguientes,





Figura 41. Amplitud y fase de la señal FRI de la oblea Mitel25

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, y correr el programa respectivo, Frequency Scan, Time Scan o ImageIV.

El siguiente paso para el análisis de una muestra, es determinar su estabilidad termoelectrónica (Rodríguez et al. 1999), esto se realiza mediante un barrido en tiempo, a tres frecuencias diferentes en un rango de 10 Hz a 100 kHz, con la finalidad de determinar la presencia de un trasciende 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 el rango de frecuencias de excitación, un valor de frecuencia, aquel en el que la señal de la muestra presente la mayor variación al comparar dos o mas lecturas, para después tomar ese valor como referencia y poder realizar las imágenes termoelectrónicas de toda o algunas áreas de la muestra.

# 5.7 Cambios de humedad en el ambiente

Debido a que el detector de CdTeHg es enfriado con nitrógeno liquido, es importante verificar que en la parte frontal del detector (ventana de Germanio) no exista condensación de agua, por que, se debe recordar que el agua absorbe en IR. En caso de que exista condensación, debe de limpiarse con cuidado con un paño suave y absorbente, ó con papel especial para limpiar componentes ópticos

# 5.8. Calibración del sistema de radiometría fototérmica

La diferencia principal entre el sistema de radiometría fototérmica infrarroja y de foto portadores se encuentra en el rango espectral de respuesta del detector; en el caso de Radiometría fototérmica, como se mencionó anteriormente, su rango de detección en el infrarrojo es de 2 a 12 micras, mientras que en el caso del sistema de fotoportadores este rango es entre 0.78-1.7  $\mu$ m.

La figura 42 muestra la amplitud y fase de la señal radiométrica infrarroja, tomada con Zirconio como elemento de referencia, este material solo tiene contribución en el infrarrojo debido a las vibraciones de la red (fonones) y no tiene ninguna contribución electrónica.



Figura 42. Función instrumental para el sistema de Radiometría fototérmica infrarroja, utilizando Zirconio como material de referencia.

Como puede observarse de esta figura, al aumentar la frecuencia, la amplitud cae linealmente, mientras en el caso de la fase, esta se mantiene constante en 45° para frecuencias menores de 20 kHz, y para altas frecuencias la sensibilidad del detector disminuye fuertemente.

### 5.9. Calibración del sistema de Radiometría de Fotoportadores.

En el caso del sistema radiométrico de fotoportadores, se utiliza para calibrar un metal de alta pureza (oro o zirconia, esto por que no tiene portadores libres con tiempos de vida largo). El tiempo característico de recombinación en los metales es de  $10^{-12}$  seg. Al calibrar con un metal, el detector IR tiene una zona aproximada de detección de entre 0.78-1.7 µm. Esta calibración también se

puede hacer con un láser IR modulado enfocado directamente al detector, teniendo en cuenta únicamente no trabajar en la región de saturación. Esta función de calibración debe realizarse cada vez que se realicen mediciones radiométricas.



Figura 43. Amplitud y Fase de la señal RFI de una muestra de aluminio.

# **Referencias.**

1. M.E Rodríguez, A. Mandelis, J. A. Garcia and Y. Riopel *App.Phys.Lett.* **74**, 17 2429, 1999.

- 2. S. J. Sheard, M. G. Somekh, and T. Hiller, Mater. Sci. Eng. B.5, 101, 1990.
- 3. A. Salnick, A. Mandelis, H. Ruda, and C. Jean, J. Appl. Phys. 82, 1853, 1997.
- 4. A. Mandelis, Solid-State Electron, **42**, 1, 1998.
- 5. A. Mandelis, J. Batista, and D. Shaughnessy, Phy. Rev. B 67, 205-208, 2003.

6. M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, L. Nicolaides, J. A. Garcia and Y. Riopel, J. Electrochem. Soc. **147**, 687, 2000.

M. E. Rodriguez, J. A. Garcia and A. Mandelis, Rev. Sci. Instrum. 74, 1, 2003.
X. Guo, J. A Garcia, A. Mandelis and A. Simmos, J. Phys.IV France, 125, 639-641, 2005.

# **Capítulo VI**

# Resultados

# **RESULTADOS**

En este capitulo, se muestran los resultados de las mediciones en amplitud y fase de obleas de silicio implantadas con boro con la misma energía de implantación y diferentes dosis que van de 10<sup>10</sup> a 10<sup>16</sup>atm/cm<sup>-2</sup>, así como una correlación entre la amplitud de la señal de Radiometría de Fotoportadores y la dosis. Estas mediciones se realizaron mediante el sistema PCR100 (830nm de longitud de onda) y un sistema PCR 40 (40 micras de tamaño de haz y 532 nm de longitud de onda). También se mostrará el fenómeno de *trasiente* en las mismas obleas.

Como se mencionó al principio de la tesis, el objetivo de este trabajo es el de obtener tablas de dosis y un mapeo termoelectrónico de las obleas que muestre la distribución del ión implantado en toda la superficie de la oblea y mediante el análisis en el tiempo (trasiente) determinar la estabilidad de la oblea, posterior al proceso de pasivado térmico (Rapid Thermal Annealing).

La parte final corresponde a la obtención de imágenes termoelectrónicas en amplitud y fase utilizando el sistema PCR100, con el cual se podrá establecer la uniformidad de la implantación.

# 6.1 Régimen lineal

Para determinar el comportamiento lineal de la amplitud de la señal RFP, con respecto a la potencia del láser se varió la potencia con el uso de filtros neutrales.



Figura 1. Amplitud(a) y fase (b) de la señal medida, sin filtro y colocando 4 filtros diferentes a la salida del láser.

La figura 1a) y 1b), representan la amplitud y fase de la señal RFP, tomada de la oblea de silicio pasivada y sin dopar (Mitel 21), 100Ω·cm-1, donde se puede observar que la señal de amplitud se incrementa al aumentar la potencia del láser, dentro del régimen lineal (debido a la eficiencia cuántica de conversión);

mientras que la fase se mantiene igual. Esto es un indicativo de que los portadores fotogenerados se difunden con las mismas características dentro del material (mismos valores de  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $D_n$ ) recombinándose con la misma velocidad. Las medidas de las intensidades de la potencia del láser con y sin los filtros están representadas en la siguiente tabla (1):

Filtro	Potencia (mW)	Observaciones
0 (sin filtro)	20	A 10kHz (modulación de láser)
1	1.54	" "
2	5.7	" "
3	9.7	" "
4	16.8	۵۵ ۵۵

Tabla 1. Medidas de la potencia del láser con y sin filtros.



Figura 2. Amplitud en función de la Potencia, a 10kHz

Como se aprecia en la figura 2, existe una *correspondencia lineal* entre la amplitud de señal RFP y la potencia del láser. El valor de la pendiente es de 1.5. Valores semejantes fueron obtenidos por Rodríguez et. al (1999) para el estudio de obleas de silicio tipo p en condiciones de no trasiente, esto significa que la señal de Radiometría de Fotoportadores, no cambia en función del tiempo.

## 6.2 Medidas de la dispersión de la señal (reflectividad de la muestra).

La señal fototérmica depende directamente de la eficiencia de la conversión de la energía óptica a energía térmica, pero como se sabe no toda la energía que incide sobre la muestra será absorbida, una parte se verá reflejada por la superficie de la muestra, dependiendo del grado de pulido y del estado de pasivación (SiO<sub>2</sub> + película delgada). Por lo que, la señal fototérmica debería ser recalibrada en amplitud, tomando en cuenta la reflectividad, en el caso de la fase no hay mayor problema, ya que únicamente representa los cambios efectivos del material.

Se realizó un barrido en frecuencia sobre la oblea Mitel21 girando la ventana dicroica, la señal se midió con el detector en el rango del visible, para determinar los cambios en la reflectividad de la muestra mediante los cambios de la amplitud de la señal.



Figura 3. (a) Amplitud y (b) fase Barrido en frecuencia, dispersión (10Hz-100kHz)

Como se mostró en el Capítulo 6 (Fig.41 a y b), el detector a altas frecuencias pierde sensibilidad, es por esta razón que también la amplitud y la fase caen a altas frecuencias (figura 3).

# 6.3 Estabilidad termoelectrónica en obleas implantadas. Trasiente óptico: 830 nm y 532 nm.

# 6.3.1 Análisis del Trasiente a 830nm.

Las mediciones fueron realizadas en el sistema PCR100 (830 nm) y un sistema PCR40 con 532 nm, para determinar si existe trasiente en las obleas implantadas.

La figura 4 muestra la amplitud y fase de la señal de RFP de las obleas 10<sup>11</sup>, 10<sup>12</sup>, 10<sup>14</sup> y 10<sup>15</sup> iones /cm<sup>2</sup> en función del tiempo para el sistema PCR100. A esta longitud de onda el coeficiente de absorción para el silicio sin implantar es de alrededor de 10<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> esto significa que la señal RFP proviene de regiones que cubren la región n-p. A esta longitud de onda, 830nm, las muestras en los puntos estudiados cerca del centro no presentan ningún tipo de trasiente.



Figura 4. Amplitud (a) y fase (b) de la señal de RFP en función del tiempo realizado en el centro de las obleas p+Si:B ( $10^{10}-10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>).

Rodríguez et. al. (1999), encontró en las obleas de silicio pasivadas, mediante oxidación térmica (800 – 1000 °C), que aún en muestras de este tipo, puede existir trasiende debido a la pasivación térmica y óptica (láser) de algunos estados en la interfase Si-SiO<sub>2</sub>. En este caso, todas las muestras fueron analizadas mediante un barrido en función del tiempo de la señal RFP, a una misma frecuencia de modulación (10 kHz). Es importante recordar que las muestras estudiadas, fueron pasivadas después del proceso de implantación con boro.

Como se puede observar, no existen cambios temporales de la amplitud o la fase de estas muestras examinadas en la parte central, lo que significa que la interfase es estable termoelectrónicamente, ha esta longitud de onda de excitación.

## 6.3.2 Análisis de Trasiente a 532 nm.

Todas las muestras implantadas ahora fueron analizadas en el sistem PCR40 a 35 mW de potencia, 40 micras de radio del haz.



Figura 5. Amplitud y fase de la señal RFP en función del tiempo, de la oblea con dosis de  $10^{10}$  iones/ cm<sup>2</sup>

Figura 6. Amplitud y fase de la señal RFP en unción del tiempo, de la oblea con dosis de  $10^{11}$  iones/ cm<sup>2</sup>



Figura 7. Amplitud y fase de la señal RFP en función del tiempo de la oblea con dosis de  $10^{12}$  iones/ cm<sup>2</sup>

Figura 8. Amplitud y fase de la señal RFP en función del tiempo de la oblea con dosis de  $10^{13}$  iones/ cm<sup>2</sup>



Figura 9. Amplitud y fase de la señal RFP en función del tiempo de la oblea con dosis de  $10^{14}$  iones/ cm2

Figura 10. Amplitud y fase de la señal RFP en función del tiempo de la oblea con dosis de  $10^{15}$  iones/ cm<sup>2</sup>



Figura 11. Amplitud y fase de la señal RFP en función del tiempo, de la oblea con dosis de  $10^{16}$  iones/ cm<sup>2</sup>

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, existen dos tipos de trasientes en estas obleas implantadas; en el caso de trasiente positivo (ver figura 11), Rodríguez et al 1999, mostró que existe un pasivación termo-óptica debido a la incidencia del láser y que produce mejoras en la velocidad de recombinación frontal, esto significa que la interfase debido al interacción radiación materia mejora algunos enlaces que permiten la fotogeneración e incremento de la señal RFP. En el caso de trasientes negativos (ver figura 9), no existe información en la literatura, pero suponemos podría estar asociada a efectos en la interfase o difusión de iones hacia regiones con mayor daño. El origen del trasiente podría ser debido al proceso rápido de pasivación, que no es suficiente para pasivar todos los estados generados cerca de la superficie de la región de implantación.

Las figuras 6 y 7 muestran la presencia de un trasiente positivo aunque la evolución de la señal es lenta en el tiempo, esto podría deberse a que la difusión de los iones intersticiales de boro se ve bloqueada por la interacción de estos iones con átomos intersticiales de silicio, atrapando algunos en su trayectoria (F. Cristiano, 2004). La figura 8 muestra un pequeño trasiente que desparece rápidamente manteniéndose estable la señal después de 500 segundos.

Es importante notar que el estudio de estabilidad de la interfase utilizando 830 nm, no presenta cambios significativos, pero en el caso de incidencia con 532 nm, el *coeficiente de absorción óptico* en silicio es de alrededor de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, y para el caso de estas mismas obleas debido al proceso de implantación con boro, el coeficiente podría aumentar podría aumentar. Esto se podrá analizar al estudiar el comportamiento de la señal en la región implantada y sin implantar, que esta ubicada alrededor de 2 a 3 milímetros del bordo hacia el centro de la oblea, y que esta protegida tanto de la implantación como de la pasivación rápida.

## 6.4 Barridos en frecuencia.

Estos barridos en frecuencia fueron realizados en el punto central de cada oblea, para observar el comportamiento de la amplitud y de la fase de la señal en función de la dosis de implantación utilizando el sistema PCR100 y PCR 40.

## 6.4.1 Evaluaciones a 830 nm

La figura 12 muestra la amplitud y fase de la señal RFP para los centros de las obleas implantadas  $(10^{11} - 10^{15} \text{cm}^{-2})$ , utilizando un haz de 830 nm.







Figure 13. Amplitud (a) y fase (b) de la señal RFP en obleas de Si implantadas con boro, para bajas frecuencias en función de la dosis de implantación.

La figura 6 (a) y (b), muestra los valores de amplitud y fase de la señal RFP, para bajas frecuencias de modulación. Esto corresponde a la zona de contribución térmica del volumen a la señal RFP de las obleas. Recordando que  $\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$ , a bajas frecuencias no hay cambios sensibles en la señal de amplitud mientras que la fase decrece al aumentar las frecuencias.

Si se asume que el valor de la difusividad térmica,  $\alpha$ , es de 0.8 cm<sup>2</sup>/s, para muestras con estos niveles de impurificación (Rodríguez et al. 2000) para f = 1

kHz el valor de la longitud de penetración térmica,  $\mu$ , es de 140  $\mu$ m, lo que nos permite asegurar que nos encontramos mas allá de la región de implantación dentro del volumen de la muestra tomando como referencia el valor del *Rango de proyección* de los iones de boro en silicio R<sub>p</sub> = 0.02 $\mu$ m a 10 keV (Pickar et. al. 1975)



Figure 14. Amplitud (a) y fase (b) de la señal RFP en obleas de Si implantadas con boro, para altas frecuencias en función de la dosis de implantación

La figura 14 (a) y (b), muestran la amplitud y fase para altas frecuencias, esta parte corresponde a la contribución termoelectrónica de la señal RFP, proveniente principalmente de la superficie de las muestras.

Al comparar las gráficas de amplitud de la señal RFP, para altas y bajas frecuencias (ver figuras 13 y 14), se observa que el comportamiento en la fase es

"semejante"; también se pude apreciar que, para dosis de hasta 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> la señal cae monotónicamente y para el caso de dosis mayores comienza a crecer la señal nuevamente.

En el caso de la implantación de iones, es bien conocido que hay una formación de defectos debido a la implantación, también hay que considerar que la morfología de la distribución de iones cambia en función de la dosis y del tipo del ión implantado. Para átomos pesados, la densidad de los iones es mayor, mientras que para iones ligeros, ésta disminuye. Los tipos de defectos debidos a la implantación iónica pueden ser vacancias o átomos intersticiales. El entendimiento del impacto de estos defectos en las propiedades termoelectrónicas de la oblea, requiere un conocimiento de la interacción de estos en la matriz del sustrato (Si), sus cambios en el proceso de pasivación (posterior a la implantación), el tamaño del ión, la densidad y la interacción con otras impurezas dentro de la matriz.

C. Jasper et. al. (1999), estudió el efecto de la formación de defectos de iones de boro y fósforo implantados a altas energías, del orden de 3-5 MeV, encontrando que el daño creado en la región cercana al valor de  $R_p$  y cerca de las regiones superficiales pueden crear una cantidad significante de defectos, la creación de este tipo de defectos es causado por dos diferentes mecanismos: el primero es debido a los defectos cercanos a la superficie que son dominados por vacancias; y el segundo, en la región  $R_p$ , en la que los defectos son dominados por la presencia de átomos intersticiales.

El efecto de la implantación de iones produce daños superficiales que pueden ser evaluados mediante la cuantificación de la densidad de los huecos producidos por la trayectoria (etch pit density). En términos de las propiedades de la densidad de difusión de los iones, ésta densidad puede cambiar debido a las diferentes morfologías e interacciones de los iones con los defectos causados antes y después del tratamiento térmico. C. Jasper (1999), a energías de implantación de 3 MeV, encontró que esta densidad de enmallado de dislocaciones superficiales (surface therading dislocation density (cm-2)) cambia con la dosis. En le caso de Boro, ésta densidad aumenta hasta dosis de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> y para dosis hasta  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup> decrece, como se muestra en la figura 15.



Figura 15. Densidad de dislocaciones de la malla superficial en función de la dosis de implantación

Este resultado es importante, por que significa que el estado de la superficie y del volumen cercano a la superficie mejora con el tratamiento térmico, esto significa que el tiempo de vida efectivo podría aumentar y la velocidad de recombinación superficial disminuir.

Extrapolando este resultado a el caso de bajas energías como el que se presenta, podríamos suponer que este mismo efecto se presenta en las obleas implantadas a 10 keV, como se puede apreciar en las figuras 6 y 7 (a) para dosis mayores a  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>.

El grado del daño de la calidad cristalina del sustrato, depende de la masa del átomo implantado, la densidad de iones, la energía de implantación así como de la alineación del haz de iones relativo a la dirección cristalina del sustrato; esto tiene implicaciones en las propiedades termo físicas, ópticas, eléctricas y mecánicas de la región del material cercana a la superficie. En el caso de que la energía de implantación sea alta y el ángulo de implantación no adecuado, se puede producir un efecto de implantación selectiva por planos, denominada tunelamiento (channeling) (Pickar et al. 1975 y Carter et al. 1976).

También se ha encontrado que la implantación iónica cambia la reflectancia de la superficie (Popescu y Boca 1993), lo que significa que existe un desorden de la superficie debido a la implantación. Estos cambios en la reflectancia ya son tomados en cuenta en el caso de la obtención de imágenes termoelectrónicas en el sistema PCR100.

Este resultado concuerda para obleas de silicio implantadas con boro a 10 keV, reportados por Shaughnessy et. al. 2004. Pero en el caso de obleas de silicio implantadas con Boro a energías de 50 y 180 keV, a medida que la dosis aumenta, la señal PCR cae. Pero de nuevo para dosis hasta de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>, la señal cae mucho más rápido.

## 6.4.2 Evaluaciones a 532 nm



Figura 16. Amplitud y fase de un barrido en frecuencia de la señal RFP tomada a la serie de obleas implantas.

De la figura anterior y de acuerdo a la teoría propuesta por Mandelis y Rodriguez, las obleas implantadas Si:B 1x10<sup>10</sup>, 1x10<sup>11</sup> y 1x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> se puede identificar la rodilla a frecuencias del orden de 10 KHz, que identifican tiempos característicos de vida, mientras que el caso de las demás obleas, esta rodilla desaparece, esto significa que existe un daño mecánico profundo en los puntos estudiados.

Esta figura es importante por que si queremos encontrar patrones de calibración utilizando la amplitud y la fase de la señal, a altas frecuencias el sistema esta detectando el daño en la superficie y la calibración se deberá realizar a bajas frecuencias.



Figura 17. Amplitud y Fase de la señal RFP en función de la dosis.

## 6.5 Imágenes térmicas y termoelectrónicas

Las imágenes termoelectrónicas fueron tomadas a tres frecuencias diferentes, con el equipo PCR100, 1.5kHz, 10kHz y 50kHz. Esto con la finalidad de observar cambios en la amplitud y la fase de la señal RFP, como función de la longitud de penetración térmica y en función de la dosis de implantación.

Para la obtención de las imágenes termoelectrónicas, es necesario tener en cuenta, como se señalo previamente, que la muestra sin implantar puede tener cambios debido a la distribución de las impurezas y debido a problemas intrínsecos del crecimiento.

- Muestra de referencia Mitel 21.

La figura 18a, muestra un escaneo longitudinal a lo largo de la parte central de la oblea de referencia (Mitel 21), que pertenece al mismo lote de muestras implantadas y tiene un SiO<sub>2</sub> de 200 Å. Como se muestra en el recuadro de la parte inferior derecha, tomada a 1532 Hz. Esta figura muestra la señal RFP sin la componente de reflectividad que quita automáticamente el equipo. Los barridos fueron realizados a 1536 Hz.

Un aspecto importante de esta figura es que los cambios en amplitud a lo largo de la oblea son de hasta 36.8 %; estos cambios en el caso de la muestra de referencia se deben en parte a la distribución de defectos intrínsecos al crecimiento como dislocaciones y vacancias y a la distribución no uniforme de las impurezas. Esta técnica sin contactos, remota e *in-situ* permite estudiar la uniformidad electrónica de las obleas antes y después de cada proceso.



Figure 18. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 1536 Hz con referencia a la parte plana de la oblea Mitel 21.

La figura 19a, muestra el barrido en forma vertical (a la línea de corte de identificación de la oblea), en esta dirección los cambios termoelectrónicos muestran una variación del 36.97 % respecto al máximo de la señal; en la figura 19b, muestra el barrido en forma horizontal, en este caso se aprecia que los cambio de la señal son mayores (alrededor del 37.3 %); estas variaciones son atribuidas a la no-uniformidad de la oblea; estos barridos fueron hechos a una frecuencia de 10 kHz. Para el caso de los barridos lineales (ver figura 20), tanto vertical (a) como horizontal (b), los cambios de la señal representan entre el 21% de variación de la señal y el 30 %, respectivamente, tomadas a una frecuencia de excitación del láser de 50 kHz.

Tomando en cuenta que el coeficiente de longitud de penetración térmica, $\mu$ , depende de la frecuencia de excitación de la muestra, los resultados anteriores nos indican que, a bajas y medianas frecuencias, el sustrato presenta poca uniformidad en el volumen y esta va mejorando conforme nos acercamos a la superficie.



Figura 19. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 10 kHz, con referencia a la parte figura 19. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal morizontal (b), a 10 kHz, con referencia a la parte figure 19. Escaneo lineal  $\gamma$ 



Figura 20. Escaneo lineal-vertical (a) y lineal-horizontal (b), a 50 kHz, con referencia a la parte pigura 20. Escaneo lineal-vertical (a) y lineal-horizontal (b), a 50 kHz, con referencia a la parte triguna de la oblea Mitel<br/>S1.  $\$ 





Figura 24. Mapa bidimensional (1536 Hz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Mitel 21

Las figuras 21, 22 y 23, muestra las imagen termoelectrónicas en amplitud, en forma tridimensional tomadas a 1536 Hz, 10 kHZ y 50 Khz; como vimos al inicio de este capitulo, la señal RFP es más sensible en amplitud, por lo que todas las imágenes serán mostradas en amplitud y a diferentes frecuencias para obtener

información desde el volumen hasta la superficie de la oblea y comparar dicha información.

Los puntos de mayor amplitud (en rojo, de acuerdo a la escala cromática) indican mayor calidad cristalina de la muestra, es decir, los portadores minoritarios tienen un alto valor de tiempo de vida. En el caso de los puntos de menor señal (ver escala) corresponde a zonas donde existe mayor densidad de impurezas intrínsecas, por lo que la calidad cristalina es menor disminuyendo también el tiempo de vida de los portadores minoritarios.



Figura 25. Mapa bidimensional (10 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Mitel 21

Figura 26. Mapa bidimensional (50 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Mitel 21

Las figuras 24, 25 y 26, muestran el mapeo de la oblea Mitel21 en forma bidimensional, con la finalidad de ubicar las regiones donde la señal tiene mayor o menor amplitud respecto a un valor promedio del total de puntos analizados sobre la misma. Los mapas fueron tomados a 1536 Hz, 10 kHz y 50 kHz, respectivamente, y como se puede apreciar existen regiones de mayor o menor uniformidad del material en la oblea.


Figura 27.Mapa tridimensional (1.5 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup> Figure 28.Mapa tridimensional (1.5 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>12</sup> iones/cm<sup>2</sup>







Las figuras 27, 28, 29 y 30, muestran los mapeos tridimensionales realizados a las obleas Si:B 1x10<sup>11</sup>, 1x10<sup>12</sup>, 1x10<sup>14</sup> y 1x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>, a 1536 Hz; se puede apreciar el cambio significativo en la disminución de la amplitud de la señal RFP conforme

aumenta el nivel de impurezas, esto debido al aumento en el daño producido por la implantación.

Para el caso de las figuras 31, 32, 33 y 34, el mapeo bidimensional muestra las regiones donde la amplitud de la señal RFP es máxima, y aquellas en las que es mínima, respecto al valor promedio de la señal, de todos los puntos analizados. De esta forma se aprecia que la distribución de las impurezas sobre el sustrato no es uniforme y que la calidad cristalina se ve afectada en las regiones sobre las cuales existe mayor concentración de impurezas.



Figura 31.Mapa bidimensional (1.5 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup> Figura 32.Mapa dimensional (1.5 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>12</sup> iones/cm<sup>2</sup>



### Figura 33. Mapa bidimensional (1.5 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>14</sup> iones/cm<sup>2</sup>

## Figura 34. Mapa bidimensional (1.5 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figure 35. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 1536 Hz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figure 36. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 1536 Hz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>12</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figure 37. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 1536 Hz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>14</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figura 38. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 1536 Hz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B $1x10^{15}$ iones/cm²

Tomando en cuenta los cambios que presenta la señal RFP medida de las obleas implantadas, se presenta la siguiente tabla, en la que se resume el porcentaje de variación de la señal, con referencia entre valor máximo y el valor mínimo medida a una frecuencia de 1536 Hz, tanto para el barrido lineal-vertical (a) así como para el barrido lineal en forma horizontal, nuevamente tomando como referencia la parte plana de identificación de la obleas (ver figuras 35, 36, 37 y 38).

Oblea	Variación de la amplitud de la señal RFP, en	Variación de la amplitud de la señal RFP, en
	línea vertical (%)	línea horizontal (%)
Si:B	07	67
1x10 <sup>11</sup>	0.7	0.7
Si:B	0.0	6.0
1x10 <sup>12</sup>	9.0	6.0
Si:B	2.0	2.0
1x10 <sup>14</sup>		
Si:B	5.0	2.6
1x10 <sup>15</sup>	5.0	5.0

Tabla 2. Cambios de la amplitud de la señal RFP (%) en función de la dosis de implantación, a 1536 Hz.

En las figuras 39, 40, 41 y 42, muestran los mapeos tridimensionales de las obleas implantadas (1x10<sup>11</sup>, 1x10<sup>12</sup>, 1x10<sup>14</sup> y 1x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>, respectivamente) de la amplitud de la señal RFP, tomadas a una frecuencia de 10 kHz. Como se puede apreciar, se presentan cambios en la distribución de la amplitud de la señal respecto a las imágenes tridimensionales tomadas a 1536 Hz. Esto es debido al cambio en longitud de difusión de los portadores producido como función de la frecuencia de excitación óptica del material, por lo que estas últimas imágenes tomadas a 10 kHz, nos muestran los cambios de los parámetros termoelectrónicos en regiones más cercana a la superficie. Como se ha mencionado, la amplitud de la señal RFP es más sensible al daño producido por el proceso de implantación iónica al que han sido sometidas las obleas.





Figura 39. Mapa tridimensional (10 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup> Figura 40. Mapa tridimensional (10 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>12</sup> iones/cm<sup>2</sup>







Figura 42. Mapa tridimensional (10 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>

En las siguientes figuras (43, 44, 45 y 46), se muestran el mapeo bidimensionales de éstas obleas, en ellas se pueden apreciar las regiones en las cuales la señal presenta los valores más altos; regiones en las que los parámetros como el tiempo de vida de los portadores es mas alto, debido a que la calidad cristalina es mejor. Las regiones en las que los puntos tienen signos negativos, representan las zonas en las que el tiempo de vida de los portadores es pequeño. Aunque no se presentan de manera cuantitativa estos valores, la técnica de Radiometría de Fotoportadores, nos permite indagar de manera cualitativa sobre las regiones en las que éste parámetro tiene mayor o menor *presencia*.





Figura 43. Mapa bidimensional (10 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figura 44. Mapa bidimensional (10 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>12</sup> iones/cm<sup>2</sup>







Para el caso de la oblea con dosis de  $1x10^{11}$  iones/cm<sup>2</sup> (ver figura 43), los cambios en la señal RFP presenta una variación del 52.3 % entre el valor máximo y el valor mínimo de la señal medida. En las demás obleas ( $1x10^{12}$ ,  $1x10^{14}$  y  $1x10^{15}$  iones/cm<sup>2</sup>, figuras 44, 45 y 46) las variaciones son de: 38.9, 53.2 y 35.7 %, respectivamente, a una frecuencia de 10 kHz.



Figura 47. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 10 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figura 48. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 10 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B  $1x10^{12}$  iones/cm<sup>2</sup>

Un resumen sobre las variaciones de la amplitud de la señal entre los valores máximos y mínimos tomados de las obleas implantadas, se muestra en la tabla 3. Estos porcentajes de variación corresponden a los barridos lineales realizados a cada una de las muestras, en forma vertical y horizontal, respecto al corte de referencia de las obleas. Los porcentajes de las variaciones de la señal RFP de las líneas verticales muestran una disminución conforme aumenta el nivel de dopaje.



Figura 49. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 10 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>14</sup> iones/cm<sup>2</sup>

011	Variación de la amplitud de la señal	Variación de la amplitud de la señal RFP, en línea
Oblea	RFP, en línea vertical (%)	horizontal (%)
Si:B	20.0	44.1
1x10 <sup>11</sup>	30.0	44.1
Si:B	99 5	21.2
1x10 <sup>12</sup>	23.0	31.3
Si:B	28.6	25.8
1x10 <sup>14</sup>	28.0	23.0
Si:B	28.0	27.8
1x10 <sup>15</sup>	28.0	21.8

Tabla 3. Cambios de la amplitud de la señal RFP (%) en función de la dosis de implantación, a 10

kHz.



Figura 50. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 10 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>

Esta disminución en el porcentaje de las variaciones de señal conforme aumenta el nivel de dopaje, puede atribuirse a la aglomeración de los iones en ciertas regiones, y que a pesar del tratamiento térmico que reciben las muestras después de la implantación, y debido también al tamaño de la oblea, el contamínate no se distribuye de manera uniforme, quedando regiones con menor densidad de impurezas, donde la calidad cristalina es mejor y por lo tanto el tiempo de vida de los portadores minoritarios es *largo*, lo que se traduce con altos valores de la amplitud de la señal RFP. Otra observación importante, y que se ha hecho previamente; es que la señal RFP es mayor en las obleas de menor dopaje y disminuye conforme aumenta éste (ver figura 14). Así correlacionando estos resultados, podríamos adelantar la conclusión de que: a bajos niveles de dopaje (menores de  $10^{14}$  iones/cm<sup>2</sup>) los iones no alcanzan a distribuirse y cubrir toda el área de la oblea, debido al bajo número de iones, quedando regiones con poco daño mecánico. Es por eso que el porcentaje de las variaciones entre valores máximos y mínimos de la señal RFP de estas obleas son mayores, 36.6 %, en comparación con aquellas obleas en las, al ser mayor la cantidad de impurezas implantadas en la oblea, estas alcanza a distribuirse y cubrir regiones

más extensas, presentando menor porcentaje de variación entre valores máximos y mínimos de la señal RFP, 28 %. Este resultado de ninguna manera significa que se produzca menor daño en las obleas con altos niveles de dopaje.



Figura 51.Mapa tridimensional (50 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup> Figura 52.Mapa tridimensional (50 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Mean: Miximum: Minimum: Std. Dev: 0.0004551 0.0005441 0.0004134 0.000031 6.81 % Range: Hillo Var Unit: 0.0001307 13.65 % Ang fer Size Vvafer Dian: 150.00 mm Test Diam: 140.00 mm No. Sites: 121 Notch Interval: 1% Water Remarks Voter Remarks Operator ID: BuzzLightYear FAB Name: Datas Fab 1 Equip Into: Helto1 Wafer ID: 1234 Lot 0615 Meas. Equip MixOne Special pope Special: none File Name: psib1e12-50khz map

Figura 53. Mapa tridimensional (50 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>

Figura 54. Mapa bidimensional (50 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>12</sup> iones/cm<sup>2</sup>





Figura 56. Mapa bidimensional (50 kHz) de la amplitud de la señal RFP correspondiente a la oblea Si:B 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>

Las figuras 51, 52 y 53, muestran los mapas tridimensionales de la señal RFP de las obleas con dosis 1x10<sup>12</sup>, 1x10<sup>14</sup> y 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>. Estas imágenes termoelectrónicas nos muestran el comportamiento de los parámetros termoelectrónicos cercanos a la superficie de las muestras. Como se ha mencionado a lo largo de este capitulo, la amplitud de la señal de radiometría de fotoportadores es proporcional al tiempo de vida de los portadores minoritarios, que para este caso estamos hablando de electrones. Si comparamos los valores de estas amplitudes para cada una de las obleas, con las que fueron obtenidas a bajas (1.5 kHz) y medianas (10 kHz) frecuencias, el valor de la amplitud de la señal a altas frecuencias (50 kHz) disminuye, debido a que el valor de la longitud de difusión térmica y la de portadores es menor, obteniendo de esta manera, información de los procesos termoelectrónicos que se generan en las cercanías de la superficie de las obleas.



Figura 57. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 50 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B  $1x10^{12}$  iones/cm<sup>2</sup>



Figura 58. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 50 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>14</sup> iones/cm<sup>2</sup>



Figura 59. Escaneo lineal- vertical (a) y lineal- horizontal (b), a 50 kHz con referencia a la parte plana de la oblea Si:B 1x10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup>

Las figuras 54, 55, y 56, muestran los mapeos bidimensionales de las obleas con dosis 1x10<sup>12</sup>, 1x10<sup>14</sup> y 1x10<sup>15</sup>, medidas a una frecuencia de 50 kHz de modulación del láser. En ellas se puede apreciar que el porcentaje de variación de la señal RFP, entre el máximo y el mínimo de la amplitud medida en cada una, presentan los siguientes valores: 13.85 %, 14.85 % y 100%, respectivamente. Se puede apreciar un aumento en las variaciones de la señal RFP; tomando en cuenta los primeros dos valores de porcentaje de variación, nos puede dar información sobre la uniformidad de los cambios en el valor de los parámetros termoelectrónicos de la oblea en la superficie, a bajas dosis de implantación. Conforme aumenta la dosis, se tiene mayor daño sobre la superficie de la oblea, y pueden existir regiones en la que el daño es tal que la calidad cristalina de la muestra es muy mala, generándose *trampas* para los portadores minoritarios, ver el caso de la zona azul en la figura 56.

La siguiente tabla (4), muestra un resumen de los porcentajes de variación de la señal RFP de las obleas implantadas. Los barridos son lineales en forma vertical y horizontal, respecto a la parte plana de referencia de las obleas. La frecuencia de modulación fue de 50 kHz.

Oblea	Variación de la amplitud de la señal RFP, en línea vertical (%)	Variación de la amplitud de la señal RFP, en línea horizontal (%)
Si:B 1x10 <sup>11</sup>	No disponible	No disponible
Si:B 1x10 <sup>12</sup>	15	23.8
Si:B 1x10 <sup>14</sup>	5.7	9.8
Si:B 1x10 <sup>15</sup>	11.3	16.7

Tabla 3. Cambios de la amplitud de la señal RFP (%) en función de la dosis de implantación, a 50

kHz.

#### Referencias

- M.E Rodríguez, A. Mandelis, J. A. Garcia and Y. Riopel *App.Phys.Lett.* 74, 17, 2429, 1999.
- 2. M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, L. Nicolaides, J. A. Garcia and Y. Riopel, J. Electrochem. Soc. **147**, 687, 2000.
- 3. K.A. Pickar, "Ion Implantation in Silicon" in R. Wolfe, Ed. *Applied Solid State Science*, Vol 5, Academic, New York 1975.
- C. Jasper, A. Hoover and K.S. Jones, IEEE, 1999 Ion Implantation Technology Proceedings, 1998 International Conference on volume: 2, 704-707.
- 5. G. Carter and W. A. Grant, Ion implantation of semiconductors (Arnold, *London*, 1976.
- 6. G. Popescu and I. Boca, Thin Solid Films **233**, 207, 1993.
- 7. Derrick Shaughnessy, Bincheng Li, Andreas Mandelis and Jerias Batista, *Appl. Phys. Lett.* Vol. **84**, No. 25, 2004.
- 8. F. Cristiano, N. Cherkashin, X. Hebras, P.Calvo, Y. Lamrani, E. Scheid, B. de Mauduit, B. Colombeau, W. Lerch, S. Paul, A. Claverie, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B 216, 46, 2004.

# Conclusiones

Conclusiones

# Conclusiones

La Radiometría de fotoportadores es una técnica de no contacto, no invasiva y remota para la detección de bajos niveles de dopaje, en el caso de obleas de silicio implantado con boro, los cambios en las propiedades termoelectrónicas pueden ser detectados en ordenes de  $1x10^{10}$  iones/cm<sup>-2</sup>.

Esta técnica permita estudiar la estabilidad termoelectrónica de obleas de silicio implantado con boro, y que posteriormente han sido sometidas a un proceso de pasivación superficial así como a un tratamiento térmico para activar las impurezas. Se encontró que para dosis de 10<sup>11</sup> iones/cm<sup>2</sup> a 10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup> existen trasientes ópticos, tanto de carácter positivo como negativo, indicando que el proceso de pasivación no reparo los daños generados en el volumen y en la superficie por la implantación.

A medida que la dosis aumenta alrededor de 10<sup>14</sup> iones/cm<sup>2</sup> las señal fototérmica decrece con la dosis, indicando que a mayor dosis mayor daño de la estructura.

Los mapeos realizados por RFP permiten a los fabricantes encontrar regiones con mejores propiedades térmicas y electrónicas para el crecimiento de microcircuitos integrados.