# Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

*Tesis*

## "Caracterización de Obleas de Silicio Utilizando Radiometría Fototérmica"


Por:

***Delia María Hurtado Castañeda***


*Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias en la especialidad de Electrónica en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.*

Supervisada por:

**Dr. Wilfrido Calleja Arriaga**

**Dr. Mario Enrique Rodríguez García**


**© INAOE 2009**

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes.

# *Resumen*

La industria de micro y nano-electrónica ha comenzando a utilizar sustratos de alto índice cristalino con superficies estables y morfología texturizada que juegan un papel importante en la operación de dispositivos superficiales, así como en las tecnologías dependientes de la orientación cristalina del sustrato.

En este trabajo se utilizó la técnica de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) para la obtención de parámetros electrónicos sobre obleas de silicio de alto índice cristalino. Estas técnicas tienen como ventaja que son de no-contacto, no- invasiva y no- destructiva, además de permitir monitorear estructuras sub-superficiales y propiedades de transporte de los portadores en materiales semiconductores como son: *i)* tiempo de vida de portadores minoritarios$(\tau)$; *ii)* velocidad de recombinación frontal y trasera $(S_1, S_2)$; *iii)* coeficiente de difusión de portadores (electrones-huecos) $(D_n, D_p)$. De igual manera nos permitió estudiar la cinética de los procesos de pasivación de las superficies por medio de la evolución de la señal en el tiempo. La evaluación de los parámetros electrónicos se realizó mediante la técnica de Radiometría de Fotoportadores (PCR, por sus siglas en inglés), que sólo es sensible a las emisiones electrónicas en el espectro de longitud de onda de $0.8\ a\ 1.75\mu m$.

Los resultados cuantitativos de las propiedades de transporte electrónico se obtuvieron ajustando la amplitud y fase de la señal experimental en un modelo teórico utilizando un programa de ajuste multi-paramétrico, donde la varianza media cuadrada es minimizada por medio del método de mínimos cuadrados.

# *Abstract*

The Micro and Nano-Electronics industry is starting to use high-index silicon substrates which show textured and stable surfaces enabling the fabrication of new approach of MOS transistors and other technologies based on several crystallographic orientations.

Photothermal Radiometry technique was used in this work to obtain electronic parameters on high index crystallographic orientation silicon wafers. This technique is non-destructive, non-invasive and non-contact, and allow monitor sub-superficial structures and carrier transport properties in semiconductor materials as: *i)* minority carrier lifetime $(\tau)$; *ii)* back and front surface recombination velocities $(S_1, S_2)$; *iii)* carrier diffusion coefficient (hole, electron) $(D_p, D_n)$. Also this technique allows studying kinetic surface pasivation process by means of time signal evolution. Electronic parameters test was done through Photocarrier Radiometry (PCR) that gets electronic emission in $0.8\ a\ 1.75\mu m$ range.

Quantitative results of transport properties in semiconductor silicon wafers was gotten fitting the amplitude and phase of PCR signal in a theoretical model using a multi-parametric fit program, where square variance was minimize by means of square minimums methodology.

# *Para mis Sobrinos:*

Javier Antonio, Roberto Javier, Diana Bárbara, Andrea,
Norida Vannessa, Dalia Carolina y Cyntia Daniela.

# *Agradecimientos*

Al ***Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología***, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.

A la ***UNAM*** por el financiamiento del proyecto: PAPIIT. 1N105302-3

A mis asesores de tesis: ***Dr. Mario Enrique Rodríguez García*** y el ***Dr. Wilfrido Calleja Arriaga.***

Al personal técnico del Laboratorio de Microelectrónica del INAOE.

A ***CFATA-UNAM*** Campus Juriquilla-Querétaro por la posibilidad de realizar la parte experimental en el laboratorio de Radiometría.

Al ***M. en C. Rubén Velázquez Hernández*** por sus valiosos comentarios y gran apoyo.

Un agradecimiento especial al ***Prof. Andreas Mandelis*** por darme la oportunidad de trabajar en el laboratorio ***CADIFT*** de la Universidad de Toronto, Canadá.

# *Índice*

***CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN*** ..... **1**

1.1 Antecedentes de la Radiometría de Fotoportadores ..... 2
1.2 Estructura Cristalina del Silicio ..... 4
1.3 Substratos de Si de Alto Índice ..... 6
1.3.1 Orientación $(5\,5\,12)$ ..... 7
1.4 Tecnología MOS utilizando silicio de alto índice ..... 9
1.5 Justificación ..... 11
1.6 Objetivo General ..... 12
1.7 Objetivos Específicos ..... 12

***CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DE LA RADIOMETRÍA FOTOTÉRMICA EN SEMICONDUCTORES*** ..... **13**

2.1 Ley de Kirchhoff y la onda de portadores ..... 15
2.2 Radiometría en Semiconductores ..... 21
2.2.1 Teoría de la Radiometría Fototérmica Infrarroja ..... 23
2.2.2 Teoría de la Radiometría de Fotoportadores (RFP) ..... 29
2.2.3 Teoría de la Radiometría de Fotoportadores de Haz Dual con Modulación Cruzada ..... 33

***CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL*** ..... **37**

3.1 Materiales y Métodos ..... 37

3.1.1 Descripción de las muestras ..... 37

3.1.2 Montaje Experimental del sistema de RFP ..... 38

3.2 Montaje Experimental de RFP de haz dual con modulación cruzada ..... 46

3.3 Procedimiento de medición ..... 48

***CAPÍTULO 4. RESULTADOS*** ..... **50**

4.1 Simulación de Parámetros Electrónicos ..... 50

4.1.1 Simulaciones de tiempo de vida ..... 51

4.1.2 Simulación del Coeficiente de Difusión de Portadores Minoritarios ..... 52

4.1.3 Simulación de Velocidad de Recombinación Frontal ..... 55

4.2 Estabilidad Termoelectrónica en las obleas con diferentes índices Miller. Transiente óptico ..... 58

4.3 Barridos en frecuencia ..... 64

4.4 Ajustes Multiparamétricos ..... 69

***CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES*** ..... **73**

***LISTA DE TABLAS*** ..... **74**

***LISTA DE FIGURAS*** ..... **75**

***BIBLIOGRAFÍA*** ..... **79**

# CAPÍTULO 1

## *INTRODUCCIÓN*

Existe una ausencia de información de los parámetros electrónicos para las etapas de procesos de fabricación de circuitos integrados en sustratos de silicio de alto índice. Es por esto que se genera la necesidad de estudiar estos sustratos, ya que se están incorporando como una alternativa viable para encarar algunos retos de la electrónica moderna. En este trabajo se utilizaron técnicas de detección de no-contacto y no-destructivas para la obtención de parámetros electrónicos sobre obleas de silicio de alto índice de Miller.

Los sustratos de alto índice están llamando la atención en la ciencia de la electrónica para fabricar en ellos dispositivos MOS; ya que se puede utilizar su superficie texturizada, que juega un papel importante en la operación de dispositivos superficiales, así como en las tecnología que dependen de la orientación cristalina del sustrato[1]. Hay poco conocimiento acerca de las propiedades electrónicas de sustratos de Si con direcciones cristalinas de altos índice de Miller, y de igual manera de los dispositivos fabricados sobre esas superficies. Como consecuencia de esto no se han analizado las propiedades electrónicas como lo son el coeficiente de difusión, ($D$), el tiempo de vida, ($\tau$), y las velocidades de recombinación frontal, ($S_1$) y trasera, ($S_2$).

En este trabajo se obtuvieron los parámetros de transporte mencionados anteriormente, en función de la orientación cristalina de sustratos de silicio

utilizando la radiometría de fotoportadores (RFP). Esta técnica se basa en los fenómenos fototérmicos que originan emisiones no-radiativas en el infrarrojo (IR), debidas a los procesos de recombinación en el semiconductor, donde una componente de onda de portadores surge por la excitación modulada de una fuente óptica con energía mayor a la banda prohibida del semiconductor[2]. Recientemente, a esta técnica se le ha incorporado un haz no-modulado con energía menor a la banda prohibida del material, esto con el fin de amplificar la señal de RFP en el cuerpo del semiconductor[3].

## *1.1 Antecedentes de la Radiometría de Fotoportadores*

En los últimos años ha crecido la demanda en el uso de las técnicas fototérmicas como la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) y la Radiometría de Fotoportadores (RFP), debido a sus posibilidades de aplicación "in situ"[4,5,6]. Estas técnicas están siendo aplicadas para el análisis de las propiedades de transporte térmico y electrónico en materiales semiconductores y de las propiedades estructurales y térmicas de los metales[7]. Esta técnica permite monitorear el tiempo de vida de portadores minoritarios $(\tau)$, la velocidad de recombinación frontal y trasera $(S_1, S_2)$, así como el coeficiente de difusión de portadores (electrones-huecos) $(D_n, D_p)$, además de monitorear propiedades térmicas tales como la difusividad $(\alpha)$ y conductividad térmica $(\kappa)$.

Todas las propiedades de un material están determinadas por el número y el tipo de átomos que lo constituyen y por el arreglo espacial que estos poseen[8]. El uso de técnicas ópticas han sido una de las formas tradicionales para lograr un entendimiento de las propiedades de los materiales, y

posteriormente se convirtieron en una de las herramientas más poderosas para obtener las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores.

La absorción de la energía óptica depende de los parámetros físicos de cada material. Tales parámetros son: la longitud de penetración óptica, la conductividad y difusividad térmicas así como la longitud de difusión térmica, la velocidad de recombinación superficial, el tiempo de vida y el coeficiente de difusión de los portadores minoritarios. 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. El proceso de absorción inicial en muchos materiales (semiconductores, como es nuestro caso), genera una excitación de los portadores que liberan su energía mediante una serie de transiciones no-radiativas que da como resultado un calentamiento general del material. Tales procesos dan origen a los efectos fototérmicos y a las técnicas basadas en este fenómeno.

Al utilizar como fuente de excitación óptica un láser modulado en frecuencia con energía $h\nu$ mayor que la energía de la banda prohibida del material, se inducen en él estados electrónicos excitados así como procesos de difusión de energía térmica dentro de este debido a las vibraciones de la red.

La señal RFI proviene de la radiación de cuerpo negro ópticamente inducida en la superficie del material. Se ha demostrado[4,2,9,10,11] que en el dominio de la frecuencia la señal de RFI es extremadamente sensible a la densidad de portadores foto-excitados[12]. Este hecho hace mucho más atractiva la radiometría fototérmica infrarroja y de fotoportadores (RFP) para la evaluación de implantación de iones (fósforo, boro) y para monitorear el proceso de fabricación de dispositivos mediante el análisis de las ondas de plasma de los portadores fotoexcitados[2]. Estas técnicas fototérmicas pueden realizar un análisis cuantitativo sobre obleas semiconductoras sometidas o

no a procesos de implantación, difusión, o bien a tratamientos térmicos de pasivación superficial. La RFI ha sido utilizada para monitorear parámetros térmicos y termo-electrónicos de materiales como el Si-B y Si-P, GaSb-Te[13], películas delgadas de materiales semiconductores cuaternarios (Cu-CdTe-O)[14] y de óxido de silicio nitrogenado[15], así como metales (Cu-Ag)[16] y biomateriales[17]. A demás es posible medir y determinar la uniformidad del material en los sustratos semiconductores, así como la distribución de elementos dopantes dentro de los sustratos mediante la medición de los cambios en los parámetros térmicos y termo-electrónicos que se han mencionado previamente.

## *1.2 Estructura Cristalina del Silicio*

Entre varios materiales que son candidatos para la fabricación de dispositivos electrónicos en la escala nanométrica, el silicio presenta un gran potencial debido a su característica monocristalina y por la calidad de su interface $Si–SiO_2$.

El silicio posee una estructura cristalina tipo diamante, que puede ser vista como dos redes cúbicas, ínterpenetradas, centradas en cara. Cada átomo posee 4 átomos vecinos cercanos con los que se enlaza de manera covalente; la constante de red es 5.43 Å y la distancia entre vecinos cercanos es 2.35 Å[18]. Dependiendo hacia qué plano se observe, se presentan distintas geometrías, por ej., hacia el plano $(100)$ se distingue una simetría cuadrangular; mientras para el plano $(110)$ la simetría es hexagonal, o bien hacia el plano $(111)$ presenta una simetría triangular (Figura 1.1). Si se parte del hecho comentado, de que las propiedades de los materiales

dependen del número de átomos y del arreglo que éstos poseen, es evidente que algunas propiedades dependerán de la orientación del substrato.

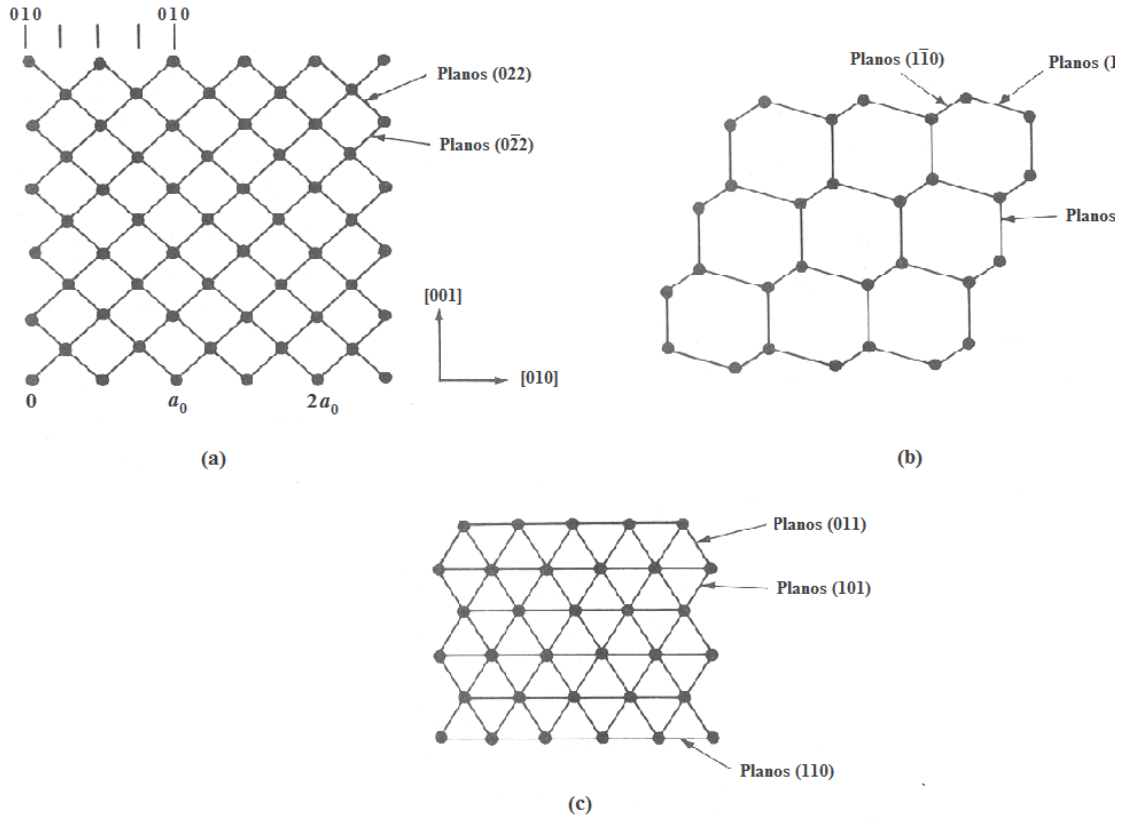



**Figura 1.1** Vista de átomos y enlaces cuando se observa hacia el cristal en las direcciones a) $[100]$, b) $[110]$ y c) $[111]$[19].

Dentro de la red cristalina cada átomo se enlaza de manera covalente a 4 átomos vecinos para completar su última órbita, este evento se repite en todo el volumen, sin embargo, la interrupción de la periodicidad en la superficie provoca que los átomos cercanos a ésta no cuenten con los vecinos necesarios para satisfacer su última órbita; entonces estos átomos tratan de reacomodarse y forman una estructura diferente a la existente en el interior del material. La reconstrucción de las superficies semiconductoras se lleva a

cabo mediante un delicado balance de energía entre una variedad de factores; los más importantes son la eliminación de los enlaces abiertos y la minimización de los esfuerzos mecánicos superficiales. Del balance de estos factores dependerá la estabilidad de la superficie reconstruida.[8, 19, 20, 21, 22]

## *1.3 Substratos de Si de Alto Índice*

El silicio es el material semiconductor predominante en los sustratos para la fabricación de dispositivos MOS (Metal Óxido Semiconductor), la orientación preferente es Si(001) por la calidad de su interface silicio-óxido de silicio (Si-$SiO_2$). A pesar de que el silicio es el material semiconductor más estudiado, sólo tres de sus estructuras superficiales estables poseen un modelo estructural aceptado: los bien conocidos planos de bajo índices de Miller $(001)$ y $(111)$ y el plano de alto índice $(113)$.En los últimos años se han investigado la estructura de otras orientaciones con el propósito de desarrollar tecnologías dependientes de la orientación, entre ellas la fabricación de Sistemas Micro-Electro-Mecánicos (MEMS, por sus siglas en inglés)[23].

Las superficies de alto índice cristalino se caracterizan por presentar en los índices de Miller números enteros distintos de 1 y 0, las superficies de bajo índice son: $(100)$, $(111)$, $(110)$[1]. Una superficie de alto índice consiste de un arreglo periódico de terrazas de bajo índice separadas por escalones de altura monoatómica; sin embargo, la morfología superficial real en las superficies de alto índice generalmente no es ideal debido a la influencia de reconstrucciones superficiales, presencia de escalones e interacciones escalón-escalón. En general, estas superficies pueden consistir de una distribución de terrazas de bajo índice separadas por escalones de altura

variable, o un conjunto de escalones, o en el caso extremo, pueden interrumpirse en planos de diferentes orientaciones. Como es común para materiales con enlaces covalentes, todas estas superficies se reconstruyen en orden de reducir la energía asociada con sus enlaces abiertos[22]. Baski, *et al.*[1] hacen un análisis a temperatura ambiente de la morfología de las superficies $(001)$ a $(111)$ utilizando un Microscopio de Barrido por Tuneleo (STM, por sus siglas en inglés). Confirman que los planos de alto índice $(5\,5\,12)$, forman reconstrucciones estables.

### 1.3.1 Orientación $(5\,5\,12)$

Esta superficie se encuentra localizada a $30.5^{\circ}$ del plano $(100)$ hacia el plano $(111)$; La morfología es más complicada que la de otras orientaciones, principalmente por la longitud de su celda básica, de $5.35nm$. Esta celda básica está formada por $68$ átomos, y posee una construcción $2\times1$ que consiste de 3 terrazas a lo largo de la dirección $[66\bar{5}]$, 2 de orientación $(337)$ y una de orientación $(225)$. También se puede considerar como una celda básica $(337)$ asociada a una $(7\,7\,17)$, esta última compuesta de una celda $(337)$ y una $(225)$. En la Figura 1.2 a)[24] se muestra la imagen STM obtenida por Baski, en la Figura 1.2 b) la reconstrucción basándose en la imagen STM, allí se indican los enlaces $\pi$6, $\pi$7, D, dímeros, T, tetrámeros y A, átomos agregados. La Figura 1.2 c) se presenta la reconstrucción ideal cuya vista lateral se expone en la Figura 1.2 d), allí se destacan las tres celdas que forman la estructura $(5\,5\,12)$. Los incisos e), f) y g) de la Figura 1.2 son los resultados de los modelos de reconstrucción superficial presentados para la superficie $(5\,5\,12)$ propuesto por Baski, Ranke *et al*. y Liu *et al.,* respectivamente.

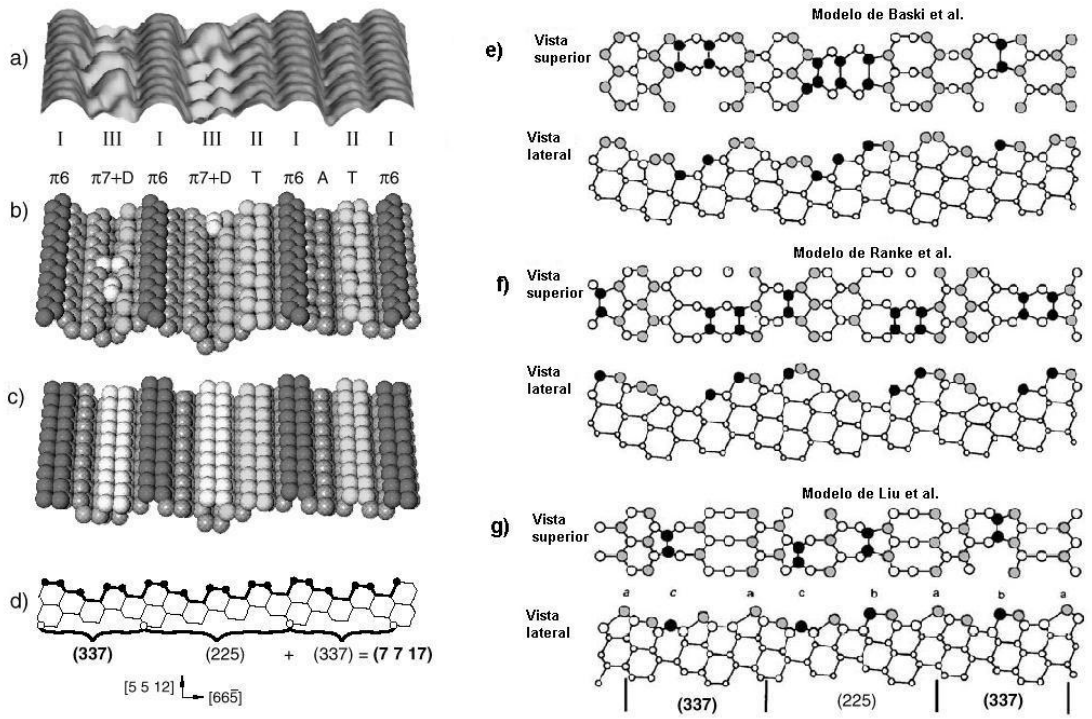



**Figura 1.2** Imágenes obtenidas por STM que deduce la reconstrucción de la superficie de la orientación $(5\,5\,12)$.[1, 25, 26]

La estabilidad de la superficie se atribuye, por una parte, a la baja densidad de enlaces abiertos (dbs); en el modelo propuesto de reconstrucción 2×1, la dbs es de 0.058 dbs/Å$^2$, un valor intermedio entre el de Si$(001)$-2×1 (0.068 dbs/ Å$^2$) y Si$(111)$-7×7 (0.030 dbs/Å$^2$); si la densidad de enlaces abiertos fuese el único criterio para determinar la estabilidad superficial, entonces podría esperarse que la celda unitaria $(337)$ (que posee una dbs menor, 0.050 dbs/ Å2) formase una superficie estable, lo cual no ocurre, por lo que hay que considerar otro factor que justifique la estabilidad de este plano. El segundo factor crítico que determina la estabilidad de la superficie $(5\,5\,12)$ se atribuye al bajo estrés superficial neto, resultado de que el estrés local asociado a las sub-unidades $(337)$ y $(225)$, se compensan una a otra dentro de la celda unitaria $(5\,5\,12)$ dejando la superficie con una energía neta más

baja. Los primeros cálculos apoyan esta teoría indicando que ambos tipos de unidades $(337)$ se encuentran bajo esfuerzos de compresión, mientras que la unidad $(225)$ se encuentra bajo esfuerzos de tensión.

## *1.4 Tecnología MOS utilizando silicio de alto índice*

La estabilidad de las superficies $(114)$ y $(5\,5\,12)$ en conjunto con su peculiaridad topografía ha originado el interés del grupo de microelectrónica del INAOE en diseñar un proceso de fabricación CMOS. Estudios realizados sobre obleas con estas orientaciones de alto índice[27], proponen que algunos surcos estarán enteramente libres de defectos, lo que implicaría que un electrón confinado en él, podría viajar sin sufrir los procesos de dispersión que conducen a la relajación de su energía, desplazándose entonces a velocidades mayores a la de saturación (overshoot), en su tránsito desde la fuente al drenaje en un MOSFET. Este efecto sólo puede darse en dispositivos convencionales cuando se utilizan longitudes de canal extremadamente cortas, y cuando están operando a muy baja temperatura. La presencia de estos surcos se está explorando para obtener MOSFETs con muy alta ganancia pero bajo consumo de potencia, es decir, proporcionará altas corrientes para bajos voltajes de operación. Adicionalmente, estas obleas especialmente texturizadas podrían usarse para fabricar MOSFETs tipo compuerta-múltiple, aprovechando el potencial periódico que se formaría al aplicar un voltaje a la compuerta del transistor, ya que ésta seguiría la misma topología periódica de los surcos. El efecto en los MOSFETs de alta ganancia y compuerta-múltiple, depende de la alineación entre el canal del transistor y la dirección de los surcos; siendo paralelos para el primer caso, y perpendiculares para el segundo. Estos

ejemplos sólo representan algunos de los nuevos transistores que son fabricados en el INAOE utilizando estas obleas texturizadas.

D. L. Kendall *et al.*[28, 29] han desarrollado una técnica que demuestra que los surcos naturales de la superficie $(5\,5\,12)$ pueden ser amplificados de manera bien controlada en dirección vertical; dando lugar a posibles aplicaciones como sensores de gas, superconductores a temperatura ambiente y nanoalambres; así como la posibilidad de confinar cuánticamente los portadores de carga en la capa de inversión de un MOSFET fabricado en estas superficies. También se ha reportado que la densidad de carga efectiva en la estructura MOS fabricados en estas superficies es mayor a la estándar (1 0 0)[30].

## *1.5 Justificación*

- Hay una gran demanda en obtener mediciones confiables de propiedades electrónicas de superficies de alto índice ya que la operación de los dispositivos está determinada, en gran medida, por las propiedades de la superficie y la interfaz Si-$SiO_2$.
- Existe la necesidad de aplicar técnicas no destructivas en la caracterización de procesos de fabricación de circuitos integrados, ya que se pueden obtener mediciones remotas e in-situ.
- El grupo de Microelectrónica-INAOE trata de explicar los mecanismos físicos que originaron el peculiar comportamiento del SpikeMOS y buscan la forma de reproducir las condiciones de proceso que dieron origen a este transistor ya que los planos de alto índice pueden ser una alternativa viable que permita encarar algunos retos del la electrónica moderna.

## *1.6 Objetivo General*

Obtener parámetros electrónicos por medio de técnica de no-contacto y no-destructiva de Radiometría de Fotoportadores en obleas de silicio de diferente direcciones cristalinas”

## *1.7 Objetivos Específicos*

- Establecer una metodología y metrología para el estudio de las propiedades electrónicas de obleas semiconductoras de diferentes superficies cristalina.

- Estudiar mediante transientes termo-ópticos la correlación de la amplitud de la señal de radiometría de fotoportadores con el estado de la superficie.

- Encontrar parámetros electrónicos efectivos de obleas de silicio de diferentes superficies cristalinas.

# CAPÍTULO 2

## *FUNDAMENTOS DE LA RADIOMETRÍA FOTOTÉRMICA EN SEMICONDUCTORES*

Las técnicas fototérmicas abarcan una amplia variedad de aplicaciones y fenómenos basados en la conversión de la energía óptica en calor. La conversión de energía óptica en energía térmica, depende del coeficiente de absorción óptica del material para cada determinada longitud de onda. En el caso de materiales semiconductores la evaluación de estos parámetros es esencial para la caracterización de obleas industriales utilizadas para la fabricación de circuitos y dispositivos electrónicos[5].

La Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), es una técnica de detección remota y también in-situ, que permite estudiar las propiedades opto-electrónicas, mediante la excitación de la superficie de la muestra con un haz monocromático. RFI se utiliza para monitorear parámetros de transporte electrónico como son el tiempo de vida $(\tau)$, el coeficiente de difusión $(D)$ de portadores minoritarios y las velocidades de recombinación frontal y trasera $(S_1, S_2)$, así como las propiedades térmicas como la difusividad $(\alpha)$ y conductividad térmica $(\kappa)$. Si un semiconductor con una banda de energía prohibida $E_G$, es fotoexcitado con un haz proveniente de una fuente óptica externa que contiene una energía mayor que $E_G$, tal que la energía $\hbar\omega > E_G$ es absorbida y puede generar portadores libres los cuales a su vez pueden seguir diversas trayectorias de relajación tal como se muestra la Figura 2.1.

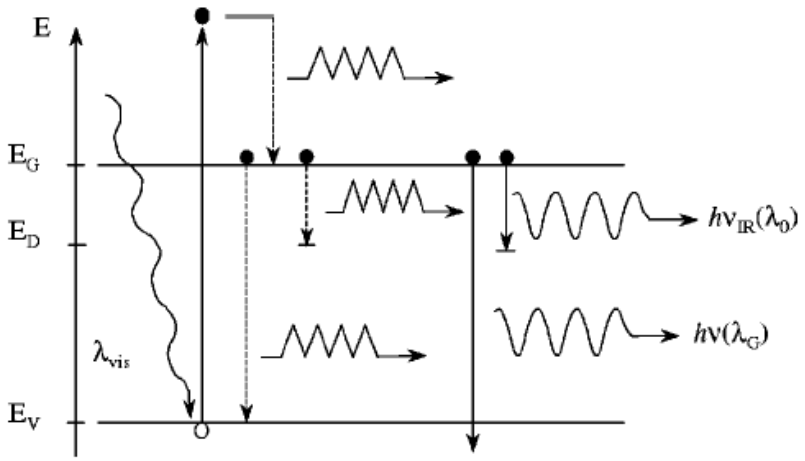



**Figura 2.1** Procesos de excitación y recombinación para un material tipo *n*. Se incluye Procesos de emisión de energía no-radiativos intrabanda y decaimientos intrabanda acompañados por emisión de fonón, así como recombinación directa (banda a banda) radiativa con emisión de energía $\hbar\omega(\lambda_G)$ y procesos de recombinación indirecta (banda a defecto/estado impureza) con emisión de energía IR $\hbar\omega_{IR}(\lambda_D)$.

Relajamientos ultrarrápidos desde la banda de conducción a la banda de valencia (p. ej., material tipo *n*), a través de transiciones no-radiativas y emisión de fonones, aumentan la temperatura local del semiconductor. Los portadores libres pueden difundirse dentro del material en un tiempo estadístico conocido como *tiempo de vida*, $\tau$, y pueden recombinarse con portadores de carga opuesta a través de la banda prohibida del material o dentro de ella con impurezas y/o estados intermedios de energía, generados por los defectos dentro de la banda prohibida del material. Los mecanismos de recombinación entre par-electrón-hueco (peh) pueden ser procesos asistidos o no por fonones. Los procesos de recombinación no-radiativos se facilitan por la liberación de fonones o dispersión de impurezas. Con la presencia de estados de impurezas o defectos dentro de la banda prohibida, los portadores libres caen a algunos de estos estados logrando también transiciones radiativas o no-radiativas; simbolizadas, respectivamente, en la Figura 2.1 con flechas continuas y discontinuas. Reiteradamente, 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 estados de impurezas y defectos que pueden generar proceso de relajación. Por lo tanto, es importante considerar el rango espectral completo de las emisiones infrarrojas de un cristal semiconductor fotoexcitado: $\hbar\omega_{IR} = \hbar\omega(\lambda_D)$.

## 2.1 Ley de Kirchhoff y la onda de portadores

Si una fuente de excitación óptica tiene una energía mayor a $E_G$ del semiconductor, y es modulada a una frecuencia $f = \omega/2\pi$, entonces la densidad de portadores libres foto-excitados constituye una onda de portadores espacialmente distribuida o también conocida como *onda de difusión de portadores* (CW, carrier wave por sus siglas en inglés)[31], la cual oscila de manera difusiva desde la fuente de generación bajo su gradiente de concentración, y se recombina con un desfase que dependiente de un retardo en el tiempo igual a su tiempo de vida promedio $\tau$ [32].

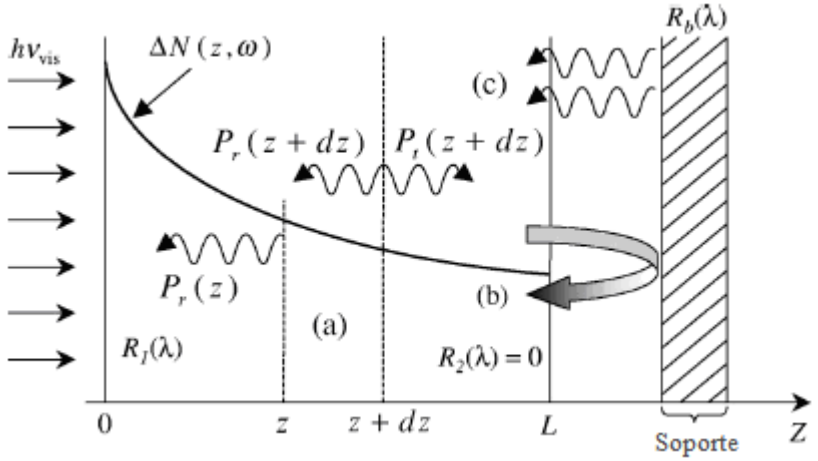



**Figura 2.2** Vista de la sección transversal de una oblea de silicio en la que se produce una distribución de fotones posterior a la absorción de radiación láser.

En la Figura 2.2, se muestra de una de manera virtual la sección transversal de una oblea de silicio con cierta distribución de emisión de fotones en el rango infrarrojo (IR) y la generación de onda de portadores, producto de la excitación óptica. En un modelo de geometría unidimensional sólo se tiene en cuenta los fotones transmitidos o reflejados en una longitud de onda $\lambda$. La potencia IR generada a una $\lambda$ dentro de un ancho de banda espectral $d\lambda$ esta dado por

$$dP_j(z,t;\lambda) = \{W_{NR}[T_T(z,t);\lambda] + \eta_R W_{eR}(\lambda)\}_j \, d\lambda; \quad j = r,t[\mathrm{W}] \tag{2.1}$$

Donde $W_{NR}[T_T(z,t);\lambda]$ es la potencia térmica infrarroja por unidad de longitud de onda generada por el incremento de temperatura después de la absorción óptica, a demás de los otros decaimientos no-radiativos. Los términos $(r,t)$ indican la propagación de la potencia de los fotones que son reflejados o trasmitidos. $W_{eR}(\lambda)$ es la potencia emitida por unidad de longitud de onda, el producto de la velocidad de transición de los procesos de recombinación banda a banda, o del borde de la banda hacia defectos o estados de impurezas, como sea el caso, puede ser multiplicado por la diferencia de energías entre los estados iníciales y finales. $\eta_{\mathrm{R}}$ es la eficiencia cuántica de una emisión radiativa infrarroja en un proceso de recombinación de portadores dentro de uno de estos estados. $T_T(z,t;\lambda)$ es la temperatura total, incluyendo la temperatura ambiente. La temperatura se incrementa debido a las oscilaciones de las ondas térmicas como consecuencia de la absorción de la radiación modulada, y de calentamiento óptico, así como de otras trayectorias de conversión de energía no-radiativas. Por lo tanto,

$$W_{NR}[T_T(z,t);\lambda] = W_P[T_S(z,t);\lambda] + (1-\eta_R)W_{eR}(\lambda) + W_{eH}(\lambda) \quad [\mathrm{W}/\mu\mathrm{m}] \tag{2.2}$$

aquí, $W_p[T_S(z,t);\lambda]d\lambda$ es la conocida función de distribución de Planck, o espectro de potencia radiada que representa la razón de recombinación radiativa dentro de un $d\lambda$, y el volumen de la muestra $\Delta V = A[\alpha_{IR}(\lambda)]^{-1}$ de área de sección transversal $A$ normal al eje $z$ (Figura 2.2), 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

$$W_P[T_S(z,t);\lambda] = \frac{8\pi h\left(c_0/n\right)^2 A d\lambda}{\lambda^5\left\{\exp\left[hc_0/\lambda n k_B T_s(z,t)\right]-1\right\}} \quad [\mathrm{W}] \tag{2.3}$$

Donde $\left(c_o/n\right)$ es la velocidad de la luz en el medio con índice de refracción $n$. $T_s(z,t)$ se constituye de dos contribuciones: la temperatura ambiente y del calentamiento armónico óptico de la red a una frecuencia de modulación $f$. Los demás símbolos tienen el siguiente significado: $W_{eH}(\lambda)$ es la potencia de generación térmica para fotones IR por unidad de longitud de onda debido a los relajamientos intra-banda y no-radiativos de portadores calientes con energía $\hbar\omega_{vis} - E_G$, Figura 2.1, $(1-\eta_R)$ es el rendimiento cuántico no-radiativo de los procesos de recombinación que generan una potencia total $W_{eR}(\lambda)$ por unidad de longitud de onda.

La Ec. (**2.3** puede describir a la potencia térmica radiada, si se asume que el semiconductor se encuentra en equilibrio térmico, esta condición es conocida como el *principio de balance detallado*. Los 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 $\upsilon$, es igual a la correspondiente velocidad de generación de peh por el conjunto de radiación térmica presente dentro del semiconductor[32].

El balance detallado es, en sí, un enunciado del teorema de Kirchhoff[33]: "*para un cuerpo (radiativo) en equilibrio térmico con su ambiente, la relación entre la potencia radiada* $W(T,\lambda)d\lambda$ *y la absorbancia* $\alpha(T,\lambda)$*, de un fotón con frecuencia* $\upsilon = c/\lambda$*, y una temperatura* $T$*, es igual a la potencia radiada del cuerpo negro para la misma frecuencia y temperatura* $W_p(T,\lambda)d\lambda$ *".*

Introduciendo la definición de emisividad espectral

$$e(T,\lambda) \equiv W(T,\lambda)/W_P(T,\lambda) \tag{2.4}$$

Se obtiene la conocida ley de Kirchhoff

$$e(T,\lambda) = \alpha(T,\lambda) \tag{2.5}$$

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 está dada por $\rho(\lambda,T) = \alpha_{IR}(\lambda,T)F_p(\lambda,T)\left[\mathrm{J\,m^{-3}}\right]$, 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 de emisión característico $\tau$.

De acuerdo a la ley de Kirchhoff, usando las Ec. (**2.4** y (**2.5**, se encuentra que

$$\varepsilon(\lambda,T) = \alpha_{IR}(\lambda,T) \tag{2.6}$$

Cuando una fuente de energía externa, tal como el haz de un láser altera el equilibrio de la distribución de onda de portadores, como es el caso de la radiometría de fotoportadores (RFP o photocarrier radiometry, PCR, por sus siglas en inglés), en donde un flujo de fotones con energía mayor a $E_G$

aumenta la cantidad de portadores libres por arriba de la densidad en equilibrio del semiconductor, al igual que se incrementa la velocidad de recombinación, y en consecuencia se genera mayor potencia de radiación espectral, $\eta_R W_{eR}(\lambda) d\lambda$, menor a $E_G$ (sub-$E_G$).

A través de argumentos termodinámicos Weinstein[34] y Bauer[35] concluyeron que el coeficiente de emisión de procesos espontáneos, está determinado por la configuración del estado de energía del material y por la probabilidad de tener transiciones espontáneas. Por lo tanto, $\varepsilon(\lambda, T)$ es independiente de la radiación debida a la temperatura ambiente. Entonces, 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 del campo de radiación. Para interacciones de un láser de baja potencia con portadores electrónicos; las condiciones de Weinstein-Bauer se pueden justificar de la siguiente forma:

(i) no deben existir campos electromagnéticos intensos o gradientes térmicos dentro del semiconductor que alteren la configuración cuántica de los estados de energía, que llevan a la estructura fuera del equilibrio electrónico;

(ii) el aumento de transiciones electrónicas, que se propician de la absorción de la energía óptica que proporciona el haz, dan como resultado de-excitaciones radiativas con un incremento mínimo de la temperatura de la red; o

(iii) aún si ocurren cambios significativos de temperatura debido a los relajamientos no-radiativos que pueden afectar la temperatura en equilibrio, como es el caso de la generación de onda de portadores, la oscilación de la temperatura por si misma sólo genera perturbaciones

mínimas en la onda térmica con consecuencias no significativas en la energía múltiple del semiconductor.

Bajo estas condiciones, durante las oscilaciones de la onda de portadores foto-excitados, se puede considerar al semiconductor en equilibrio térmico y electrónico, ya que las transiciones electrónicas son básicamente adiabáticas, con un mínimo intercambio de energía térmica a través de densidades de estados electrónicos bien definidas, y cuanto más 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 (RFI)[36]. Por lo tanto, despreciando las grandes oscilaciones del campo de radiación ambiental, se espera, que para el caso de RFP, la Ec. **(2.6** sea válida fuera del equilibrio electrónico. La ausencia del acoplamiento en la potencia emitida de la Ec. (**2.1**, es un enunciado de la superposición adiabática de las emisiones térmicas a través del término $W_{NR}\left[T_T\left(z,t\right);\lambda\right]$, y las emisiones electrónicas infrarrojas directas a través del término $\eta_R W_{eR}\left(\lambda\right)$, esto bajo condiciones de equilibrio de temperatura (constante) y un estado de energía estacionario caracterizado mediante un nivel de Fermi. Un resultado de las condiciones adiabáticas es que el espectro de radiación infrarroja de las emisiones térmicas y aquellas debidas a los procesos de recombinación son independientes una de la otra, una característica clave para la realización de la técnica PCR.

## 2.2 Radiometría en Semiconductores

Históricamente, la radiometría fototérmica infrarroja (RFI) fue aplicada por primera vez por Normal y Kanstad[12] para obtener, sin ningún contacto con la muestra, el espectro de absorción de materiales no-electrónicos. Cuando un material es irradiado con una fuente luminosa modulada en frecuencia, este eleva la temperatura en su superficie como resultado de la absorción de la radiación y de la conversión de la energía en los procesos no-radiativos, los cuales pueden ser monitoreados a través de las oscilaciones de la emisión infrarroja de cuerpo negro (ley de Planck). Midiendo tales variaciones en la emitancia radiante infrarroja (IR), Normal y Kanstad fueron capaces de obtener información acerca del espectro de la muestra y de propiedades termofísicas. Este método es sensible solamente a la temperatura de la superficie del sólido, y no a la temperatura del volumen, siendo este un sólido opaco a la radiación incidente y al rango de longitudes de onda infrarrojas utilizadas para la detección. Las bases físicas para la detección de la radiometría fototérmica es la ley de la ***radiación de cuerpo negro***, la cual describe la potencia de la radiación emitida, $W$, de un cuerpo en equilibrio térmico a una temperatura, $T$, sobre un ancho de banda de detección infinito:

$$W = \varepsilon\sigma T^4 \left[ {}^{W}\!/_{cm^2} \right] \tag{2.7}$$

Donde $\sigma$ es la constante de Stefan-Boltzmann $\left(5.67 \times 10^{-12}\ {}^{W}\!/_{cm^2 K^4}\right)$ y $\varepsilon$ es la emisividad. Si el cambio en la temperatura de la superficie, $\Delta T(\omega)$, es pequeña con respecto a la temperatura de equilibrio, entonces, el cambio en la emitancia radiante es

$$\Delta W(\omega) \approx 4\varepsilon\sigma T^3 \Delta T(\omega) \tag{2.8}$$

Las primeras aplicaciones en sólidos electrónicos de la radiometría fototérmica infrarroja (RFI) fueron observando microdefectos en GaAs, en donde Nakamura *et al.*[37] midieron la señal en función de la energía de excitación a una frecuencia de modulación de $(330\ \mathrm{Hz})$ y así obtuvieron un espectro radiométrico. El mismo grupo también construyó la distribución espacial de la intensidad de RFI para varias obleas de GaAs a temperatura ambiente y a una longitud de onda de $895\ \mathrm{nm}$[38]. Compararon sus imágenes con los perfiles de densidad de dislocaciones en las obleas, y concluyeron que la señal de RFI se originaba de forma predominante en defectos no-radiactivos generados en las regiones con bajas densidades de dislocaciones. Realizaron barridos en frecuencia para medir la amplitud de la señal radiométrica, permitiendo subsecuentemente el estudio de materiales electrónicos bajo esta técnica[39].

Serrad *et al.*[40] y Little[41] reportaron barridos en frecuencia de la amplitud de la señal RFI sobre obleas de silicio, y mostraron que portan información sobre los procesos de recombinación y de difusión de los portadores libres, de igual manera, ha sido usada para estudiar la homogeneidad[42] y plasma de portadores[43, 44].

La principal ventaja de la RFI sobre otras técnicas ópticas, en la dirección de fenómenos electrónicos, es que la RFI no está limitada por la opacidad del semiconductor a una radiación menor a la energía de la banda prohibida[4].

### 2.2.1 Teoría de la Radiometría Fototérmica Infrarroja

La radiometría fototérmica infrarroja es una técnica de no-contacto, no-invasiva y no-destructiva que permite monitorear estructuras sub-superficiales y las propiedades de transporte de los portadores en materiales semiconductores como son el coeficiente de difusión, el tiempo de vida de portadores minoritarios y las velocidades de recombinación superficial (frontal y trasera). En la Figura 2.3 se muestra la configuración de un modelo matemático unidimensional (1D) para monitorear sustratos, obleas y películas semiconductoras usando la radiometría fototérmica infrarroja (photothermal radiometry, PTR, por sus siglas en ingles).

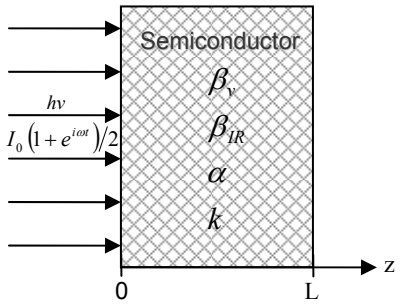



**Figura 2.3** Esquema geométrico unidimensional de la señal PTR teórica, que involucra una onda modulada con energía $h\nu > E_G$, intensidad $I_0$, frecuencia de modulación angular $\omega$ y una oblea semiconductora con un grosor $L$.

El sólido semiconductor con un grosor $L$, es irradiado con un láser de intensidad homogénea y modulado en frecuencia. La energía de los fotones del haz láser se considera más grande que la energía de la banda prohibida del semiconductor, y la densidad de portadores minoritarios foto-inyectados en exceso es pequeña en comparación con la densidad de portadores mayoritarios (límite de baja inyección). La densidad de portadores foto-inyectados en exceso, $\Delta n(z,t)$, está dada por la ecuación de continuidad de

portadores en términos de la componente de la transformada de Fourier en el tiempo, $\Delta n(z,\omega)$[45]:

$$D\frac{d^2\Delta N(z,\omega)}{dz^2}-\frac{\Delta N(z,\omega)}{\tau}+G(z,\omega)=i\omega\Delta N(z,\omega) \tag{2.9}$$

Donde $D\left(\mathrm{m^2/s}\right)$ es el coeficiente de difusión ambipolar, $\tau(\mathrm{s})$ es el tiempo de vida de los portadores en el volumen del material, y $G(z,\omega)\left(\mathrm{m^{-3}s^{-1}}\right)$ es la velocidad de generación de portadores. Para una modulación en frecuencia del haz del láser, $G$ está dada por:

$$G(z,\omega)=\frac{\alpha\eta_G I_0 e^{-\alpha z}}{2h\nu}\left(1+e^{i\omega t}\right) \tag{2.10}$$

Donde $\omega$ es la frecuencia angular del haz modulado con intensidad $I_o\left(\mathrm{W/m^2}\right)$, el cual ilumina la superficie de la muestra y es absorbida uniformemente a través del volumen con un coeficiente de absorción (en el rango visible) $\alpha_{vis}\equiv\alpha\left(\mathrm{m^{-1}}\right)$ y eficiencia cuántica $\eta_G$. Se ignora la componente $dc$ de la Ec. (**2.9**, ya que experimentalmente se utiliza un lock-in síncrono el cual suprime esta componente. Independientemente de la componente de $ac$, las condiciones de frontera comúnmente utilizadas son:

$$D\frac{d\Delta N(0,\omega)}{dz}=S_1\Delta N(0,\omega) \tag{2.11a}$$

y

$$D\frac{d\Delta N(L,\omega)}{dz}=-S_2\Delta N(L,\omega) \tag{2.11b}$$

Aquí $S_j$ es la velocidad de recombinación superficial de portadores $\left({}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{s}}\right)$ en $z=0$ $\left(j=1\right)$ y $z=L$ $\left(j=2\right)$.

El problema con valores en la frontera, da como resultado la dependencia de la onda de portadores libres foto-excitados, con respecto a la coordenada $z$ a una frecuencia de modulación determinada[46].

Para un material tipo *n* excitado por medio de un láser

$$\Delta N(z,\omega)=\frac{\alpha\eta_G I_0}{2h\nu D_n\left(\alpha^2-\sigma^2{}_n\right)}$$
$$\left(\frac{\gamma_1\Gamma_2-\gamma_2\Gamma_1 e^{-(\alpha+\sigma_n)L}}{\Gamma_2-\Gamma_1 e^{-2\sigma_n L}}e^{-\sigma_n z}+\frac{\gamma_1-\gamma_2 e^{-(\alpha+\sigma_n)L}}{\Gamma_2-\Gamma_1 e^{-2\sigma_n L}}e^{-\sigma_n(2L-z)}-e^{-\alpha z}\right) \tag{2.12}$$

Donde se tienen las siguientes definiciones:

$$\Gamma_1=\frac{D_n\sigma_n-S_1}{D_n\sigma_n+S_1}; \qquad \Gamma_2=\frac{D_n\sigma_n+S_2}{D_n\sigma_n-S_2} \tag{2.13}$$

y

$$\gamma_1=\frac{D_n\beta+S_1}{D_n\sigma_n+S_1}; \qquad \gamma_2=\frac{D_n\beta-S_2}{D_n\sigma_n-S_2} \tag{2.14}$$

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

$$\sigma_n(\omega)\equiv\sqrt{\frac{1+i\omega\tau}{D_n\tau}}\left[\mathrm{m}^{-1}\right] \tag{2.15}$$

El coeficiente de absorción IR, $\alpha_{IR}$, de una excitación óptica modulada con radiación mayor a $E_G$ es función de la densidad de portadores libres fotoexcitados en el semiconductor. En base al modelo de plasma libre (*modelo de Drude*) de la interacción de la radiación IR con el semiconductor, Moss *et al*.[47] dedujo una dependencia lineal de $\alpha_{IR}$ con la densidad de portadores libres $N$. Cho y Davis[48] mostraron experimentalmente que si se tiene una fuente de excitación puntual modulada sobre una muestra de silicio semiconductor, se puede lograr la dependencia lineal de $\alpha_{IR}$ sobre la densidad de portadores. Mandelis *et al.*[49] también observaron de manera experimental una dependencia lineal entre la señal de radiometría fototérmica generada y la densidad de portadores fotoinyectados, y asume una dependencia lineal, para una excitación de láser modulado armónicamente, de la forma[50]

$$\alpha_{IR}(z;\omega,\lambda) = \alpha_{IR}^{0}(z,\lambda) + \Delta\alpha(z,\lambda)e^{i\omega t} \tag{2.16}$$

donde el término del lado derecho de la ecuación corresponde al coeficiente de absorción IR con ausencia de iluminación y a la variación del coeficiente de absorción por el exceso de portadores foto-excitados a una frecuencia de modulación $f = \frac{\omega}{2\pi}$. Del modelo de Drude y de Moss[47], se obtiene

$$\Delta\alpha(z,\lambda;\lambda_{vis};\omega) = \frac{\lambda^2 q^3}{4\pi^2 c^3 n \varepsilon_0 m^{*2} \mu} \Delta N(z;\lambda_{vis};\omega) \tag{2.17}$$

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 con energía mayor a $E_G$. El aumento de la temperatura del semiconductor debido a la absorción de la red, de los procesos relajamiento intrabanda y de los procesos de recombinación electrón-hueco interbanda es:

$$T(z,\omega) = T_0 + \Delta T(z,\omega;\alpha_{vis})e^{i\omega t} \tag{2.18}$$

Considerando un coeficiente de absorción IR independiente de la profundidad del semiconductor, $\alpha_{IR}(\lambda)$ la señal RFI lineal en el modelo unidimensional del problema con valores en la frontera está dado por Salnick *et al.*[51]

$$\begin{aligned} S_{PTR}(\omega,\alpha_{vis}) = {} & C_T(\lambda_{vis},T_0,\lambda_1,\lambda_2)\int_0^L \Delta T(z;\omega,\alpha_{vis})dz \\ & + C_N(\lambda_{vis},T_0,\lambda_1,\lambda_2)\int_0^L \Delta N(z;\omega,\alpha_{vis})dz \quad [\mathrm{W}] \end{aligned} \tag{2.19}$$

Donde los coeficientes térmico, $C_T$, y de plasma, $C_N$, son independientes de la frecuencia de modulación, pero dependen de la temperatura ambiente $T_0$, y del rango espectral del detector infrarrojo $[\lambda_1,\lambda_2]$. $C_T[\mathrm{W}/\mathrm{mK}]$ 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 de temperatura $\Delta T(z;\omega,\alpha_{vis})$ de la muestra[50]. Entonces este término está dado por:

$$C_T = [1-R(\lambda_{vis})]\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}[1-R(\lambda)]W_p(\lambda,T_0)\times\left(\frac{hc\alpha_{IR}(\lambda)}{\lambda k_B \mathrm{T}_0^2\left[\exp\left(hc/\lambda k_B T_0\right)-1\right]}\right)d\lambda[\mathrm{W}/\mathrm{mK}] \tag{2.20}$$

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

$$W_p(\lambda, T_0) = \frac{2\pi hc^2 A}{\lambda^5\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_0}\right) - 1\right]}\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}}\right] \tag{2.21}$$

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[47] con un tipo de densidad de portadores dominante (tipo *n*), y tomando en cuenta las Ecs. 2.16-2.18, $C_N\left[\mathrm{Wm}^2\right]$ puede ser[52]

$$C_N = \left[1 - R(\lambda_{vis})\right]\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}\left[1 - R(\lambda)\right]W_p(\lambda, T_0) \times \frac{\lambda^2 q^3 d\lambda}{4\pi^2 c^3 \varepsilon_0 n m_n{}^{*2}\ \mu_n}\left[\mathrm{Wm}^2\right] \tag{2.22}$$

En la Ec. (**2.19**, la función de la integral depende del área de la onda térmica y de plasma y puede ser calculada por situaciones geométricas y experimentales específicas. Se puede utilizar las Ecs. (**2.12**-(**2.14** para determinar la componente de onda de portadores. Mandelis *et al.* han presentado un modelo unidimensional para obtener la componente de onda térmica[53].

### 2.2.2 Teoría de la Radiometría de Fotoportadores (RFP)

La Radiometría de Fotoportadores puede ser empleada como una técnica para obtener imágenes del comportamiento de las ondas de portadores (CW, por sus siglas en ingles) en materiales semiconductores con daños electrónicos o contaminados con impurezas iónicas, y así proporcionar información acerca de los defectos electrónicos en el semiconductor. Esta técnica sólo considera la emisión de fotones IR que provienen directamente de los procesos de recombinación que se encuentra en el ancho de banda espectral del detector. 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 la señal: 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.

Para evaluar una oblea semiconductora mediante la técnica de radiometría de fotoportadores (PCR, por sus siglas en ingles), se utiliza la geometría de detección reportada para la técnica de RFI en semiconductores, con una crucial diferencia en el rango espectral del detector IR de InGaAs, que sólo colecta las emisiones electrónicas en el espectro de longitudes de onda corta $(0.8-1.75\,\mu\mathrm{m})$, a diferencia de la técnica RFI convencional que utiliza un detector de HgCdTe con un rango espectral de $(2-12\,\mu\mathrm{m})$ que incluye la emisiones térmicas[51, 36, 9].

En estas técnicas radiométricas se utiliza una fuente de excitación gausiana, $(1/e)$, con un radio igual a $a$, con el haz modulado a una frecuencia angular $\omega$, $(\omega = 2\pi f)$, y el haz es enfocado sobre el lado pulido de una oblea semiconductora.

Se tiene que la señal PCR se obtiene resolviendo la ecuación de transporte de portadores e integrando la densidad de portadores sobre el grosor de la oblea, y teniendo en cuenta la colección eficiente del detector IR. La señal PCR se puede expresar de la siguiente manera[10]:

$$S_{PCR-S}(\omega) = C\int_0^\infty \widetilde{F}_s(\delta,\omega) J_1(\delta w) d\delta \tag{2.23}$$

con

$$\widetilde{F}_s(\delta,\omega) = \frac{1-\exp(-\beta L)}{\beta}\left[A + B\exp(\beta L) + \frac{E}{\alpha}\left[1-\exp(-\alpha L)\right]\right] \tag{2.24}$$

donde

$$\beta^2 = \delta 2 + \frac{1+i\omega\tau}{D\tau} \tag{2.25}$$

$$E = \frac{\alpha(1-R)\eta P}{2\pi h\nu D}\cdot\frac{\exp\left(-\delta^2 a^2/4\right)}{\beta^2-\alpha^2} \tag{2.26}$$

$$A = -\frac{1}{H}\left[a_2 b_1 \exp(\beta L) - a_1 b_2 \exp(-\alpha L)\right]E \tag{2.27}$$

$$B = -\frac{1}{H}\left[b_1 \exp(-\beta L) - b_2 \exp(-\alpha L)\right]E \tag{2.28}$$

$$H = a_2 \exp(\beta L) - a_1 \exp(-\beta L) \tag{2.29}$$

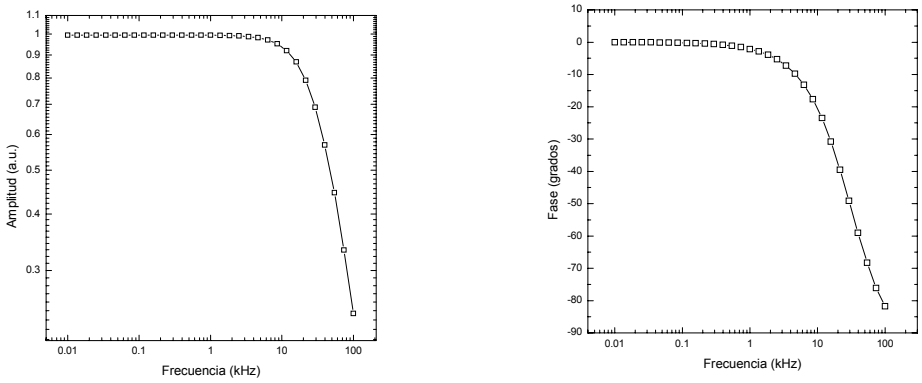
$$a_1 = \frac{D\beta - S_1}{D\beta + S_1} \tag{2.30}$$

$$b_1 = \frac{D\alpha + S_1}{D\beta + S_1} \tag{2.31}$$

$$a_2 = \frac{D\beta + S_2}{D\beta - S_2} \tag{2.32}$$

$$b_2 = \frac{D\alpha - S_2}{D\beta - S_2} \tag{2.33}$$

Aquí $D$ y $\tau$ son el coeficiente de difusión y el tiempo de vida de portadores minoritarios; $\alpha$ y $L$ son el coeficiente de absorción y el grosor; los términos $S_1$ y son las velocidades de recombinación frontal y trasera de la muestra, respectivamente. es la reflectividad de la superficie frontal para una cierta longitud de onda. $P$ y son la potencia y la energía del fotón del haz incidente. $\eta$ es la eficiencia cuántica que se tiene para convertir de una energía óptica a eléctrica.




a) b)

**Figura 2.4** Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP para una material semiconductor con tiempo de vida de portadores $\tau = 1000\mu s$, coeficiente de difusión $D = 35\ {}^{cm^2}/_{s}$, velocidad de recombinación superficial de $S_1 = 10^3\ {}^{cm}/_{s}$, velocidad de recombinación trasera $S_2 = 10^5\ {}^{cm}/_{s}$

La **Figura 2.4** presenta la señal de los dos canales de medición que se obtiene a la salida de un amplificador lock-in; estos corresponden a la señal de amplitud y fase de la respuesta radiométrica modulada. En el siguiente

capítulo se presentará los detalles del montaje experimental y la normalización de las señales PCR.

Para determinar las propiedades de transporte en obleas de silicio semiconductoras, se mide la amplitud y fase de la señal PCR en función de un rango apropiado de frecuencia y entonces estas señales son ajustadas con el modelo teórico utilizando un programa de ajustes multiparamétrico, donde la varianza media cuadrada es minimizada por medio del proceso mínimos cuadrados.

$$Var = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(1-\frac{A_T(f_i)}{A_E(f_i)}\right)^2}{N} + \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(\phi_T(f_i)-\phi_E(f_i)\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(\phi_E(f_i)\right)^2} \tag{2.34}$$

Aquí $A_T(f_i)$ y $\phi_T(f_i)$ son la señal de amplitud y fase del modelo teórico de PCR, respectivamente, y $A_E(f_i)$ y $\phi_E(f_i)$ son la señal de amplitud y fase simulada o experimental para una frecuencia de modulación $f_i$. $N$ es la cantidad total de datos. Durante el proceso de ajuste, el tiempo de vida de portadores $\tau$, el coeficiente de difusión de portadores $(D)$, y la velocidad de recombinación frontal $(S_1)$ son el conjunto de parámetros que se dejan libres para minimizar la varianza cuadrada; la velocidad de recombinación trasera $(S_2)$ se deja fija ya que esta afecta débilmente a la señal PCR[11].

### 2.2.3 Teoría de la Radiometría de Fotoportadores de Haz Dual con Modulación Cruzada

PCR es una técnica que mide las emisiones radiativas de la componente de onda de portadores proveniente de un semiconductor fotoexcitado por una fuente óptica modulada con energía mayor a la banda prohibida del material; esta excitación óptica promueve la creación de *peh* que genera un incremento en la densidad de portadores por arriba del nivel intrínseco del material y una variación armónica del coeficiente de absorción infrarroja. Estas emisiones radiativas fuera de equilibrio son una manifestación del principio de balance detallado[2].

Recientemente, al sistema óptico de la técnica de radiometría de fotoportadores se ha superpuesto un haz no modulado con energía ligeramente menor a la banda prohibida (sub-$E_G$) del material, que mejora la potencia de la técnica PCR porque incrementa el proceso de recombinación de los portadores libres hacia defectos localizados o extendidos en el cuerpo del semiconductor o en la superficie[3]. La superposición de los dos láseres genera una modulación de las reflexiones del haz sub-$E_G$, ya que depende del coeficiente de absorción IR de la onda modulada de portadores libres, y esto a su vez promueve un sistema de modulación óptico dentro del cuerpo del semiconductor o como también se ha denominado: sistema modulación-cruzada[54].

Aunque el silicio es ligeramente transparente a longitudes de ondas en el lejano a cercano IR, pueden existir estados de energía que permiten la absorción de energías menores a $E_G$ del material; pero el mecanismo que domina la absorción en el infrarrojo es atribuido a los portadores libres que son capaces de hacer transiciones a niveles de alta energía dentro de su

respectiva banda. Las transiciones intra-bandas inducidas por la absorción de energía requieren un cambio de momento más grande que la energía del fotón absorbido, y así involucrar eventos de dispersión con los fonones de la red o impurezas. La teoría de Drude-Zener presenta el coeficiente de absorción de los portadores libres para longitudes de ondas que se encuentran en el mediano-lejano infrarrojo[55];

$$\alpha(N;\lambda)=\frac{N\lambda^2 q^3}{4\pi^2\varepsilon_0 m_c^{*2} c^3 n\mu_c} \tag{2.35}$$

Donde $N$ es la densidad de portadores libres, $n$ es el índice de refracción, $\varepsilon_0$ es la permitividad en el espacio libre, $c$ es la velocidad de la luz, $m_c^*$ es la masa efectiva del portador y $\mu_c$ es la movilidad. El coeficiente de absorción de portadores libres para longitudes de ondas en el cercano infrarrojo está presentado por Koskowich;[56] donde usa una teoría generalizada que tiene como característica la dependencia lineal entre la densidad de portadores, $N$, y del coeficiente de absorción de los portadores libres.

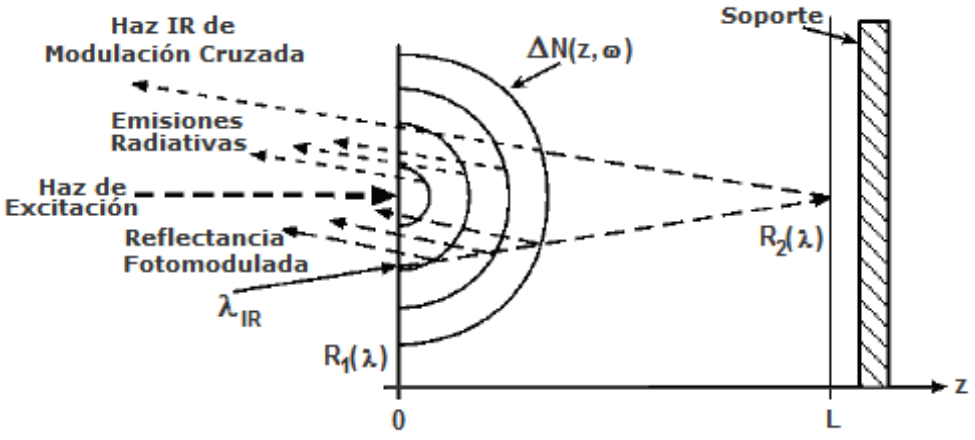



**Figura 2.5** Diagrama esquemático de la sección transversal de un semiconductor bajo una excitación óptica modulada proveniente de un haz súper-$E_g$ que se encuentra superpuesto a un haz no-modulado de longitud de onda $\lambda_{IR}$.

La **Figura 2.5** muestra el diagrama esquemático de la sección transversal de un semiconductor de grosor $L$ bajo la incidencia de los haces que se involucran en el sistema de radiometría de fotoportadores de haz-dual con modulación-cruzada. De igual manera se presentan las reflexiones moduladas del haz secundario o sub-$E_g$ debido al incremento de la densidad de portadores. En esta técnica el haz modulado a una frecuencia angular $\omega$, con energía mayor a la banda prohibida del semiconductor y con potencia $P_{ac}(t)$, es enfocado paralelo al haz sub-$E_g$ y potencia $P_{c\omega}(t)$. Durante el medio ciclo, $\frac{1}{2}\left(1+e^{i\omega t}\right)$, cuando el haz modulado está apagado el coeficiente de absorción tiene un valor muy pequeño y es igual al coeficiente de absorción característico del material, $\alpha_{c\omega}=\alpha_0$. Cuando $P_{ac}(t)$ está encendido, la radiación es absorbida dentro de una delgada capa de la superficie del material y por los procesos intrabandas de los portadores. La dependencia en el tiempo del coeficiente de absorción se puede expresar como:

$$\alpha_{c\omega}(z,t)=\alpha_0+\frac{1}{2}\alpha_{fc}(z,\omega)\left(1+e^{i\omega t}\right) \tag{2.36}$$

Aquí $\alpha_{fc}$ es el coeficiente de absorción IR de los portadores libres y es función del incremento en la densidad de portadores libres $\Delta N(z,\omega)$. La radiación modulada $P_{c\omega}(\omega,t)$ resulta del fenómeno de absorción IR dependiente del tiempo para el grosor total del semiconductor. La amplitud de $P_{c\omega}(\omega,t)$ depende de la potencia incidente de los dos láseres, y el defasamiento de $P_{c\omega}(\omega,t)$ depende de la densidad de la onda de portadores generada por el láser modulado a una frecuencia $\omega$ y de energía mayor a $E_G$ del semiconductor[3]. A. Mandelis *et al.* presentan un modelo teórico de

$P_{c\omega}(\omega,t)$ basado en la modulación de la reflexión del haz sub-$E_G$ por la absorción IR de los portadores fotogenerados por el haz modulado:[57]

$$P_{c\omega}(\omega,t) = P_{c\omega}T_1 e^{-\alpha_0 L}\left[1-\frac{1}{2}m(\omega)\left(1+e^{i\omega t}\right)\right];$$
$$m(\omega) \equiv CT_2\int_0^L \Delta N(z,\omega)dz \tag{2.37}$$

Aquí $m(\omega)$ es la profundidad del sistema de modulación dentro del cuerpo del semiconductor, $T_1$ y $T_2$ son términos que involucran los coeficientes de absorción, reflexión y transmisión del semiconductor para el haz de energía menor a $E_G$.

# CAPÍTULO 3

## *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

### *3.1 Materiales y Métodos*

Para el desarrollo experimental de este trabajo de tesis se utilizó el sistema de radiometría de fotoportadores del Laboratorio de Propiedades Fototérmicas del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA-UNAM campus Juriquilla). De igual manera se realizó una estancia académica en el Centro de Tecnología Avanzada de Ondas de Difusión (CADIFT, por sus siglas en ingles) de la Universidad de Toronto; realizando pruebas experimentales en el sistema de radiometría de fotoportadores de haz-dual con modulación-cruzada y en el de radiometría de fotoportadores convencional.

#### 3.1.1 Descripción de las muestras

Las muestras utilizadas en el presente trabajo fueron cinco obleas de silicio tipo- p de 5.08 cm de diámetro con orientaciones cristalinas $(110)$, $(113)$, $(100)$, y dos , todas con un grosor de $300\mu\text{m} \pm 25\mu\text{m}$ con concentraciones de $2.1\text{x}10^{14}$ $\text{cm}^{-3}$, $3.8\text{x}10^{15}$ $\text{cm}^{-3}$, $2.2\text{x}10^{15}$ $\text{cm}^{-3}$ y $1.8\text{x}10^{16}$ $\text{cm}^{-3}$, respectivamente .

### 3.1.2 Montaje Experimental del sistema de RFP

Como se ha comentado, las técnicas de radiometría fototérmica infrarroja y de fotoportadores son de no-contacto, no-invasivas y no destructivas, y permiten realizar un análisis cuantitativo de cuatro propiedades de transporte: tiempo de vida $(\tau)$, coeficiente de difusión $(D)$ de portadores minoritarios, velocidades de recombinación superficial frontal $(S_1)$ y trasera $(S_2)$ en semiconductores. En base a la teoría descrita en el capítulo anterior, en la Figura 3.1 se muestra el diagrama esquemático del montaje experimental de radiometría infrarroja y de fotoportadores utilizado en CFATA-UNAM.

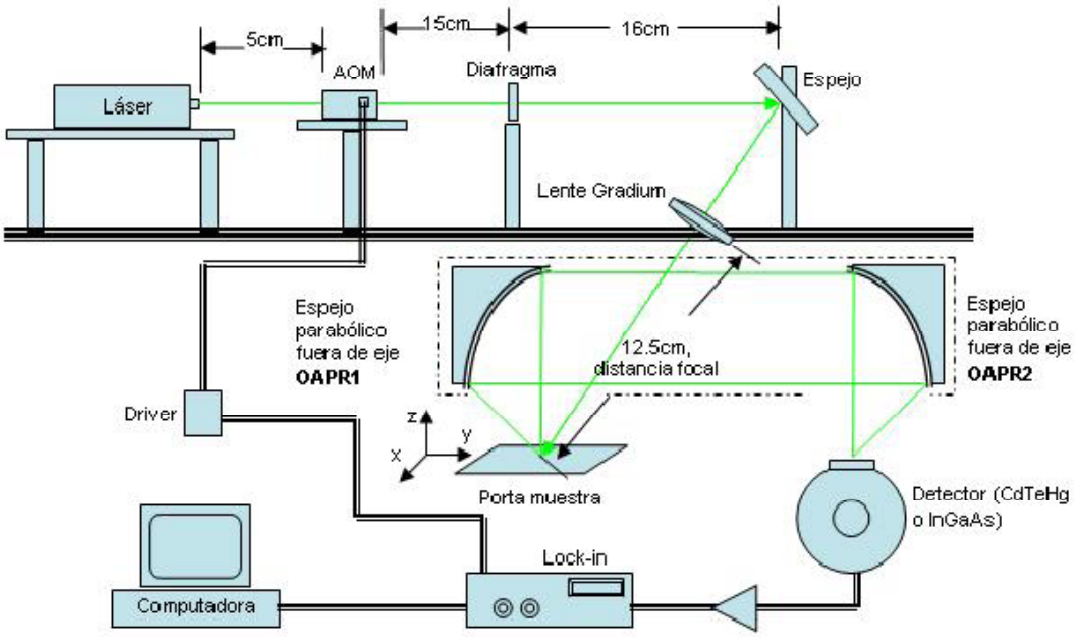



**Figura 3.1** Montaje experimental de equipo de Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores.

La fuente de excitación es un láser semiconductor COHERENT™ modelo COM-PASS 415 a una longitud de onda de 532nm de perfil Gaussiano, $e^{\frac{-2r^2}{d^2}}$ , y potencia máxima de 300mW; este es modulado utilizando un modulador acusto-óptico (AOM, por sus siglas en ingles) ISOMET modelo 1205C-2, de $PbMoO_4$ con un rango espectral de 0.442-1.5μm, con un ancho de banda de información de 15MHz y una frecuencia central de 80MHz. La gráfica de la Figura 3.2 muestra la curva típica del AOM correspondiente al modelo 1205C-2 considerando un diámetro del haz de 0.14mm.

El principio de funcionamiento de este dispositivo se basa en la celda de Bragg, donde un cristal cambia su índice de refracción con la aplicación de un frente de onda acústica producida por un controlador (driver); el controlador empleado para este modulador acusto-óptico es del modelo 232A-1 de modulación analógica, con precisión de 0.005% y estabilidad en la frecuencia de 0.003%.

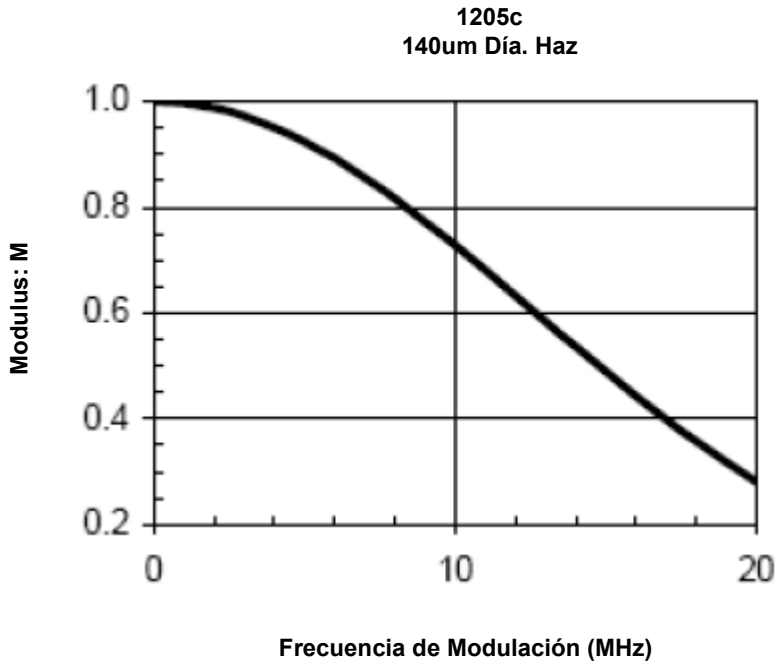



**Figura 3.2** Respuesta del modulador Acusto-Óptico.

Cuatro haces son generados a la salida del AOM del cual sólo uno es de mayor intensidad y mejor modulación, éste es seleccionado por medio de un diafragma con una apertura de 0.8mm. Si es necesario, después del diafragma se utiliza un juego de filtros neutrales para minimizar la intensidad del haz. El sistema cuenta con espejos de direccionamiento fabricados de vidrio Crown y un recubrimiento de aluminio. El haz es reflejado con un ángulo de 90º por un espejo plano de alto grado de reflectividad hacia un segundo espejo con las mismas características y tres grados de libertad. Luego el haz es enfocado en una lente gradium con la característica de que su índice de refracción va cambiando gradualmente conforme el haz lo atraviesa (Figura 3.3), otra particularidad es que no existe un cambio de dirección del haz, evitando que se generen aberraciones. La lente utilizada tiene una distancia focal de 12.5cm. Esta longitud marca la altura a la que se debe colocar la muestra.

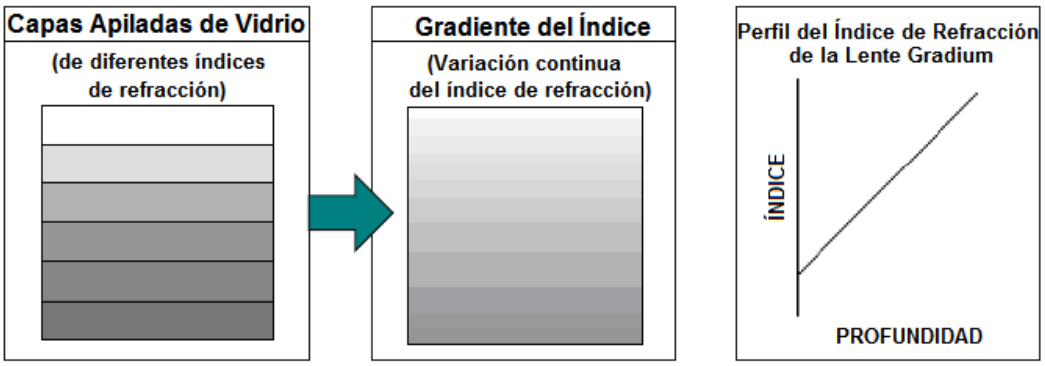



**Figura 3.3** Esquema de constitución de una lente gradium.

En el sistema se tienen dos espejos parabólicos fuera de foco con 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, esto último realizado por el segundo espejo (OAPR2). El material de montaje de los espejos parabólicos es aluminio anodizado y el

material del sustrato es níquel electro-formado. Soportan una temperatura máxima de 204ºC (determinada por las limitaciones del material de montaje). Los espejos parabólicos fuera de foco desvían la trayectoria del rayo reflejado en 6 minutos de arco, con una reflectancia nominal ≥ 90%(1 − 18m). Además las tolerancias en los parámetros ópticos son:

- $f$ : ±0.13mm
- $\phi$: ±0.4mm
- $d$, $B$, $L$ : ±0.8mm
- $\phi A$ : 0.25mm
- $\theta$: como referencia únicamente

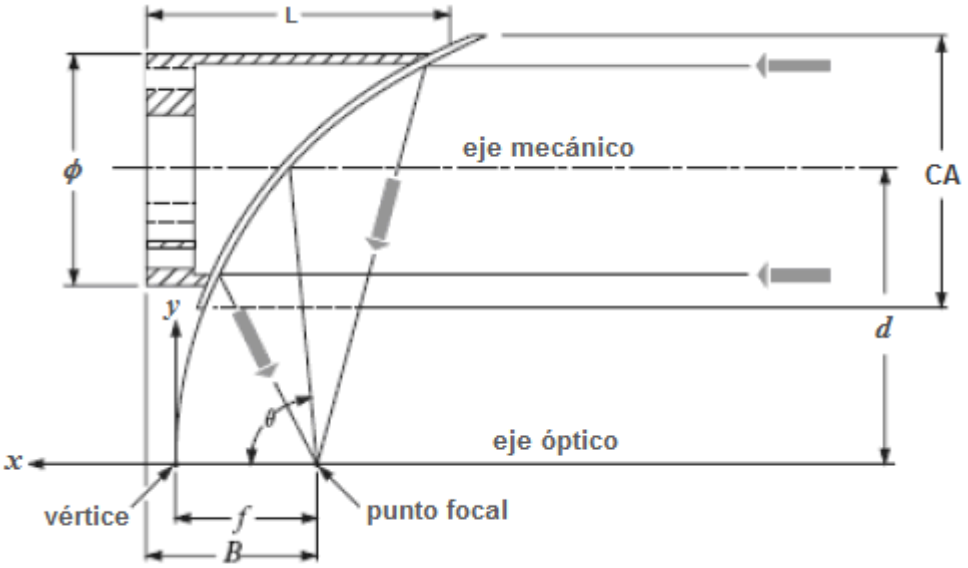



**Figura 3.4** Diagrama esquemático de los espejos parabólicos.

El sistema también cuenta con dos tipos de detectores de radiación infrarroja, uno utilizado en la Radiometría Fototérmica Infrarroja con un intervalo de detección de 2 – 12μm y 0.8 - 1.75μm para el detector utilizado en la Radiometría de Fotoportadores. El primero está fabricado con un

material semiconductor de CdTeHg. El tamaño de la región activa es de $1mm^2$, y con una constante de tiempo de 0.5μs. Tiene su pico de detección a 11μm, con longitud de onda de corte arriba de 12μm; también cuenta con una ventana de Ge que evita el paso de la luz visible. Este detector de infrarrojo es un elemento fotoconductivo el cual sufre un cambio en su resistencia proporcional a la intensidad de radiación infrarroja incidente. Dado que la eficiencia del detector aumenta con la disminución de la temperatura, este es operado a una temperatura criogénica (enfriado con nitrógeno líquido).

El segundo detector es un PDA400 de Thorlabs™ a base de In-GaAs, con diámetro de región activa de $1mm^2$, ancho de banda en *dc* de 10MH, y opera en un intervalo de temperatura que va desde -40 a 85ºC. El margen de ruido (RMS) es de 0.33mV (0dB). La respuesta espectral de este tipo de detector se muestra en la Figura 3.5.

La señal electrónica proveniente del detector de infrarrojo se preamplifica utilizando un preamplificador modelo PA101 de Judson Technologies. Con un ancho de banda de 10Hz a 1MHz en la primea etapa, de 10Hz a 200KHz, en la segunda; con ganancia de 100X para la primera etapa y de 10X en la segunda. Con impedancia de entrada de 10KΩ con un nivel máximo de salida de 10V p-p, y una temperatura de operación de 0-70ºC, los requerimientos de potencia son: ±15V *dc* y 200mA.

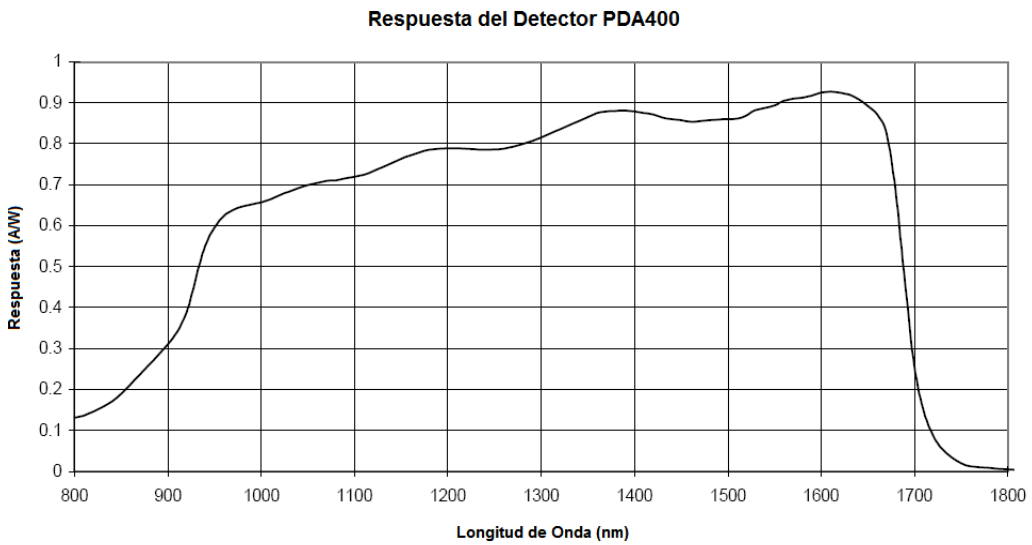



**Figura 3.5** Respuesta Espectral de detector de InGaAs.

La señal acondicionada por el preamplificador pasa a la entrada de un amplificador Lock-In (Stanford Research System Modelo SR830). El amplificador Lock-In está conectado por medio del puerto GPIB a una computadora para la captura de los datos y su posterior procesamiento mediante un programa en LabVIEW.

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

El amplificador Lock-In requiere de una frecuencia de referencia. Típicamente, el amplificador detecta la señal experimental a la frecuencia de modulación del sistema que proviene de un oscilador o un generador de funciones. En la Figura 3.6 se muestra la señal de referencia como una onda cuadrada a una frecuencia $\omega_T$ . Esta debe ser sincronizada a la salida de un

generador de funciones. Si la salida senoidal del generador de funciones es usada para la modulación del haz del láser, la respuesta debe ser la señal con forma de onda como la mostrada en la Figura 3.6. La señal es $V_{sig}\sin(\omega_r t + \theta_{sig})$ donde $V_{sig}$ es la amplitud de la señal.

El SR830 genera su propia onda senoidal, mostrada como "Lock-In Reference". La frecuencia de referencia establecida por el Lock-In es utilizada en el controlador del modulador acusto-óptico. Este modelo amplifica la señal y la multiplica por la señal de referencia usando un detector sensible a la fase (DSF) como multiplicador. La señal de referencia del Lock-In es $V_{sig}\sin(\omega_r t + \theta_{sig})$ y la salida del DSF es simplemente el producto de las dos ondas senoidales.

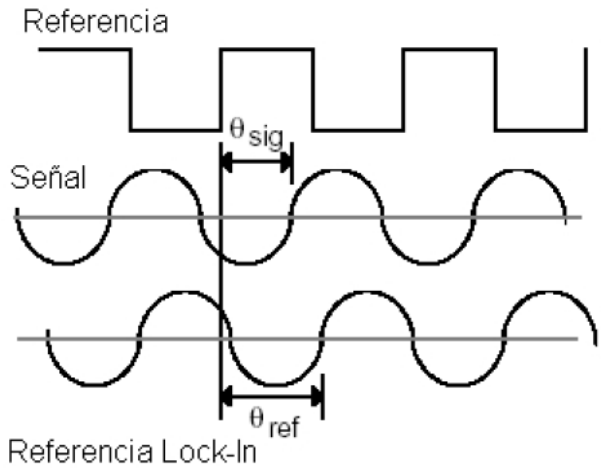



**Figura 3.6** Señal de referencia y señal de Lock-In.

$$\begin{aligned} V_{dsf} &= V_{sig}V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig})\sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ &= \tfrac{1}{2}V_{sig}V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \\ &= \tfrac{1}{2}V_{sig}V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} + \theta_{ref}) \end{aligned} \tag{3.1}$$

La salida del DSF son dos señales $ac$, donde una es la diferencia de frecuencias $(\omega_r - \omega_L)$ y la otra es la suma de las frecuencias $(\omega_r + \omega_L)$. Si la salida del DSF pasa por un filtro pasa baja, las señales de $ac$ serían removidas. Si $\omega_r$ es igual a $\omega_L$, la diferencia entre las componentes de frecuencia sería una señal de $dc$. En este caso, la salida filtrada será

$$V_{dsf} = \tfrac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \tag{3.2}$$

## 3.2 Montaje Experimental de RFP de haz dual con modulación cruzada

En los últimos años se ha modificado el sistema de RFP, incorporándole un segundo haz de energía menor a $E_G$. La teoría de esta técnica se ha comentado en el capítulo anterior. En la Figura 3.7 se muestra el sistema experimental de la RFP de haz-dual con modulación-cruzada usado en CADIFT-Universidad de Toronto.

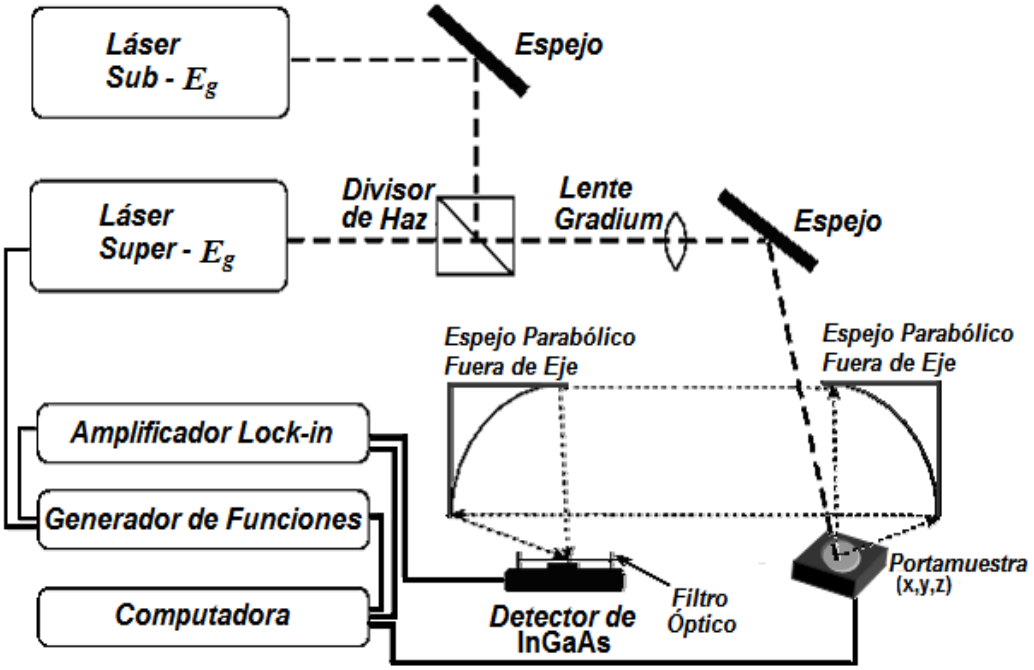



**Figura 3.7** Diagrama esquemático de RFP de haz dual con modulación cruzada.

Un diodo láser de longitud de onda de 830nm ó 980nm fueron las fuentes de excitación óptica para la generación de ondas de portadores. El haz es modulado en frecuencia por un generador de funciones (Stanford Research System Modelo DS335). El haz secundario es de longitud de onda , y es introducido al sistema óptico de RFP por medio de un

divisor de haz. La longitud de onda es en el infrarrojo cercano, con una energía de fotón ligeramente por debajo del ancho de banda del silicio, y se encuentra dentro del ancho de banda del detector de infrarrojo. Ambos haces son enfocados usando una lente gradium para que coincidan en el punto focal de los espejos parabólicos que colectan una porción de la emisión de fotones retrodispersos. El ángulo de incidencia de los láseres es de $\sim 28^{\circ}$; esto es con el fin de que los lentes parabólicos no colecten la reflexión especular proveniente de los dos haces. Los lentes parabólicos sólo colectan la emisión infrarroja proveniente de la muestra, y la enfocan al detector de In-GaAs.

Se coloca un filtro óptico frente al detector para eliminar la reflexión especular proveniente de la fuente de excitación de onda de portadores. Para el caso de RFP de haz-dual con modulación-cruzada, el filtro óptico es de respuesta gaussiana con un pico a una longitud de onda de 1552.1nm; un filtro pasa-bajas que transmite a partir de 1550nm es utilizado en el montaje de la técnica de RFP cuando la fuente de excitación es de 980nm, y un filtro óptico en el intervalo de 1042-2198nm para el caso de una fuente de excitación de 830nm.

En el montaje experimental del laboratorio de Radiometría de CFATA-UNAM se utiliza una fuente de excitación de 512nm; y la oblea se coloca sobre un porta muestra con área de soporte menor al área de la muestra; una base de vidrio fue utilizada para las mediciones realizadas en CADFIT, este actúa como soporte mecánico y como sistema de amplificación de la señal PCR, ya que re-dirige las emisiones IR producidas en la parte trasera del material hacia el detector[2]. Las fuentes de excitación modulada fueron de longitudes de ondas de 980nm y 830nm; y un diodo láser de 1550nm como fuente secundaria no-modulada. La señal del detector es demodulada por el

amplificador Lock-In, y el sistema de adquisición de datos es por medio de un programa en Matlab.

## *3.3 Procedimiento de medición*

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 estén en un adecuado funcionamiento. Posterior a la alineación del sistema se coloca la muestra de silicio de referencia (Mitel25) que tiene hasta el momento, dentro de todas las muestras de silicio estudiadas en este grupo de investigación, el mayor tiempo de vida, la mayor estabilidad termoelectrónica y la mayor señal en amplitud (104 mV) para condiciones optimas de alineamiento y estabilidad del láser a una potencia de incidencia del láser de 34 mW.

Para tener una estadística de las propiedades electrónicas de cada oblea, se realizan mediciones en cinco puntos distribuidos en forma de cruz. En cada punto a medir se determina la estabilidad termoelectrónica mediante un barrido en el tiempo, en donde se modula el haz de excitación con energía mayor a la banda prohibida del material a una frecuencia de 1KHz. Inmediatamente después se hace un barrido en frecuencias en el rango de 10Hz a 100KHz[58]. No se modula el haz secundario para la técnica de RFP de haz-dual con modulación-cruzada[57]. Todas las mediciones son realizadas sobre el lado pulido de las obleas a diferentes longitudes de onda: 532 nm, 830 nm y 980 nm, con coeficientes de absorción en el silicio presentados en la **Tabla 3–I**I.

**Tabla 3–I** coeficiente de absorción del Si para diferentes longitudes de onda.

| $\lambda(\mathrm{nm})$ | $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}\,[m^{-1}]$ |
|---|---|
| 532 | $\alpha = 6.5\times 10^{5}\,m^{-1}$ |
| 830 | [illegible] [illegible] |
| 980 | $\alpha = 6.54\times 10^{3}\,m^{-1}$ |

Los barridos en frecuencia experimentales fueron normalizados con la señal instrumental para remover la señal artificial debida a las variaciones del sistema para la frecuencia en estudio. Las muestras de referencia fueron una barra de aluminio y una barra de oro para las mediciones realizadas con el sistema implementado en CADIFT y CFATA, respectivamente. La señal en amplitud de los barridos en frecuencia experimentales fue dividida por el valor normalizado de la señal de amplitud instrumental en su respectivo valor de frecuencia. La función de transferencia para la señal de fase es la diferencia entre la fase experimental y la fase instrumental para su respectivo valor de frecuencia.

# CAPÍTULO 4

## *RESULTADOS*

En este capítulo, se muestran las simulaciones del comportamiento de la señal de radiometría fototérmica de fotoportadores (RFP) en el dominio de la frecuencia, así como los resultados de (RFP) y de RFP de haz-dual con modulación-cruzada para obleas de Si tipo-p con direcciones cristalinas: (100), (110), (1 1 3) y (5 5 12)

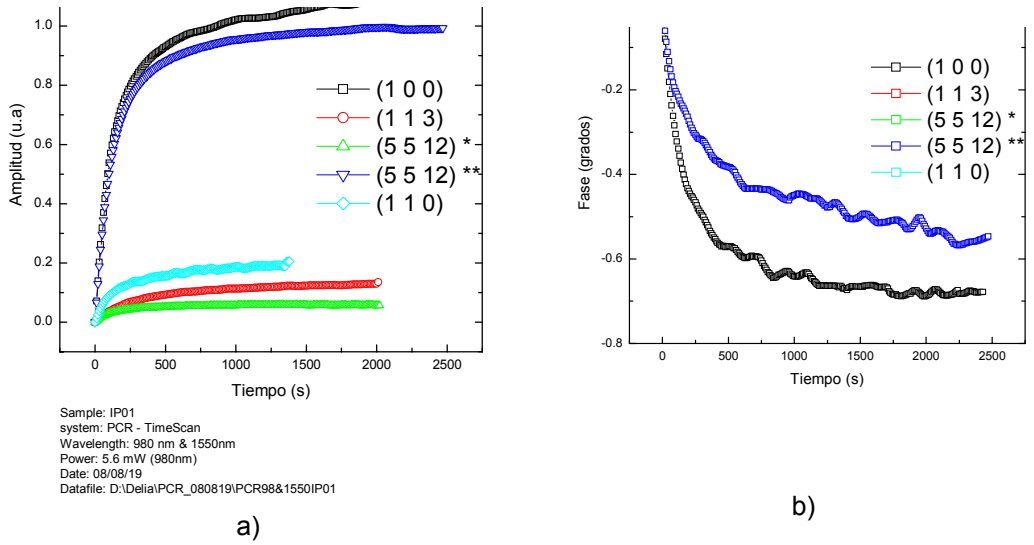
### *4.1 Simulación de Parámetros Electrónicos*

Es necesario tener el conocimiento del efecto de las propiedades de transporte en la forma de la respuesta en frecuencia de la señal de RFP; por tal motivo, se hicieron simulaciones variando cada uno de los parámetros de entrada ($\tau$, $D$, $S_1$, $S_2$ y $C_p$) del modelo teórico de la Ec. (**2.23**. Se utilizó un programa en Fortran en el que se utiliza un ajuste multiparamétrico expuesto en la Ec. (**2.34**. El rango de frecuencia seleccionado para este análisis es de $10\text{Hz}$ a $100\text{KHz}$ que permite la obtención de tiempos de vida de $\sim 10\text{ms}$ a $\sim 1\mu\text{s}$ correspondientes a la tecnología en silicio actual. Rodríguez *et al.*[58] presentan una metodología computacional para la obtención de parámetros termoelectrónicos ($\tau$, $D$, $S_1$, $S_2$ y [illegible]).

### 4.1.1 Simulaciones de tiempo de vida

Se sabe que el tiempo de vida ( ) refleja las propiedades de los centros de defectos de un determinado sustrato de Si y se puede referenciar al tiempo de recombinación de los portadores mediante condiciones de baja inyección, esto indica que la densidad de dopantes es menor que la requerida en el principio de degeneración[59], , y los centros de recombinación están suficientemente lejos de los bordes de las bandas[60,59].

La Figura 4.1 muestra una familia de curvas donde se varía el tiempo de vida de los portadores minoritarios ( ) en el intervalo de . Se ha reportado que una característica importante de las curvas de amplitud es la disminución en la señal debido a la reducción de la onda de portadores por el poco tiempo que tienen estos para recombinarse, y la posición de inicio de la caída (rodilla) de la señal PCR cambia conforme el tiempo de vida disminuye hacia valores de altas frecuencias para ambas señales de amplitud y fase. Para bajas frecuencias se cumple la condición , por tal motivo, la señal de fase no exhibe un retraso con respecto a la fuente de modulación, presentando un desfasamiento para valores en alta frecuencia conforme se va violando esta condición.




a) b)

**Figura 4.1** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía el tiempo de vida $\tau = (1 - 1000)\mu s$. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: , $S_1 = 10^3\ {}^{cm}\!/_{s}$ , $S_2 = 10^5\ {}^{cm}\!/_{s}$ y .

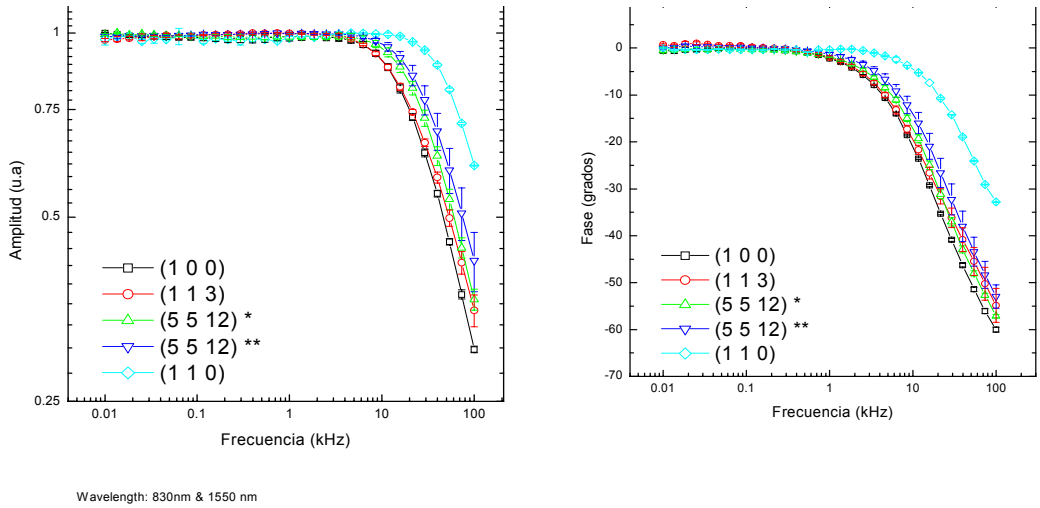
### 4.1.2 Simulación del Coeficiente de Difusión de Portadores Minoritarios

El coeficiente de difusión de portadores  representa un factor de calidad para la fabricación de dispositivos sobre una oblea semiconductora. Permite relacionar el tiempo de vida y el coeficiente de difusión de portadores de acuerdo con la longitud de difusión electrónica $L$ dada por:

$$L = \sqrt{D\tau} \tag{4.1}$$

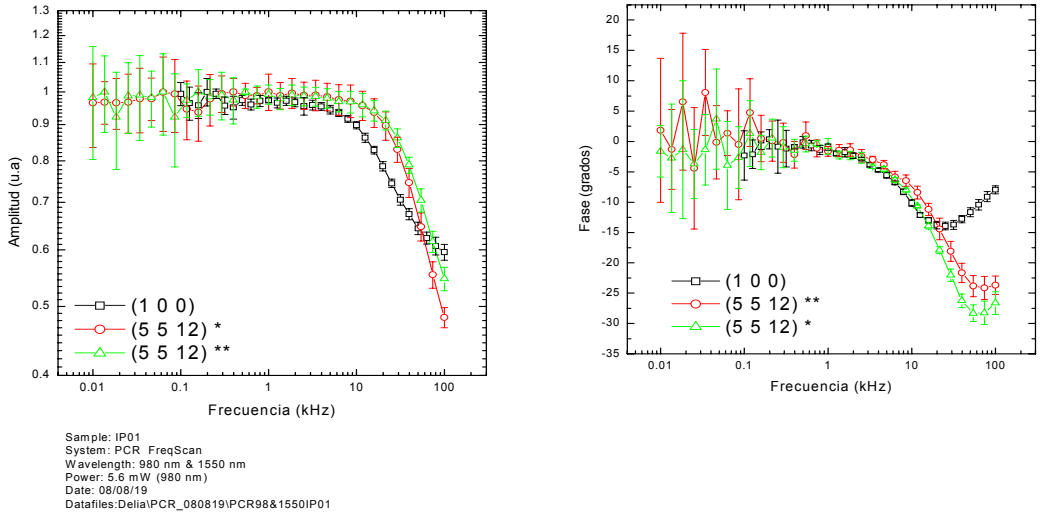
De acuerdo con la Ec.(**4.1**, $L$ podría ser más pequeña que el grosor de la oblea, en este caso la difusión de portadores minoritarios no alcanza el lado opuesto de la oblea. También $L$ puede ser más grande que el grosor de la

oblea, en este caso los portadores minoritarios alcanzan, y posiblemente se recombinan mediante procesos no-radiativos en la parte trasera de la oblea[58].




a) b)

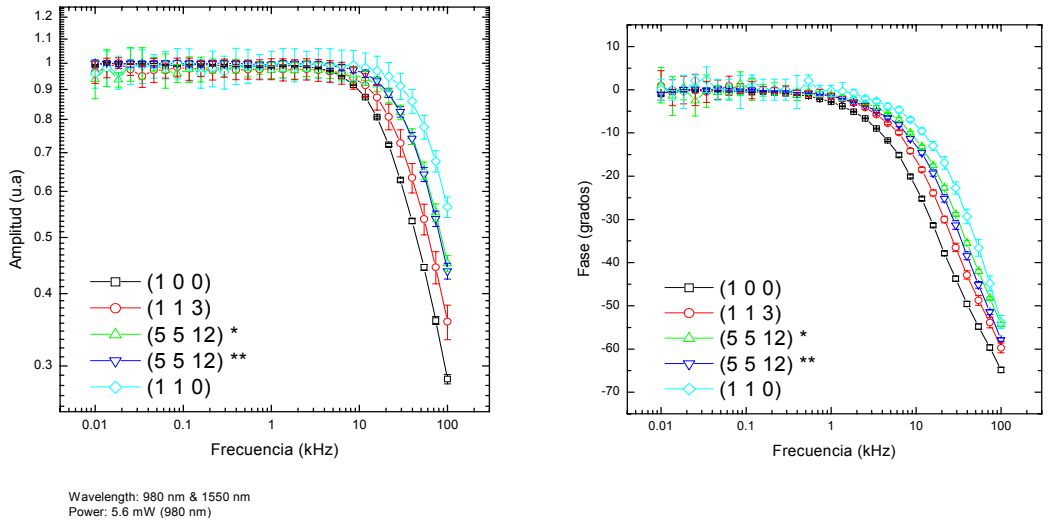
**Figura 4.2** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía el coeficiente de difusión en el rango de $(10 - 35)^{cm^2}/_{s}$ . Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 1\mu s$, $S_1 = 10^4\ {}^{cm}/_{s}$, $S_2 = 10^5\ {}^{cm}/_{s}$ y $C_p = 10^{-11}(a.u)$.




a) b)

**Figura 4.3** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía el coeficiente de difusión en el rango de $(10 - 35)^{cm^2}/_{s}$ . Los valores de los

parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 100\mu s$, $S_1 = 10^4\ {}^{cm}/_{s}$, $S_2 = 10^5\ {}^{cm}/_{s}$ y $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$.




a) b)

**Figura 4.4** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía el coeficiente de difusión en el rango de $(10 - 35)^{cm^2}/_{s}$. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 1\text{ms}$, $S_1 = 10^4\ {}^{cm}/_{s}$, $S_2 = 10^5\ {}^{cm}/_{s}$ y $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$.

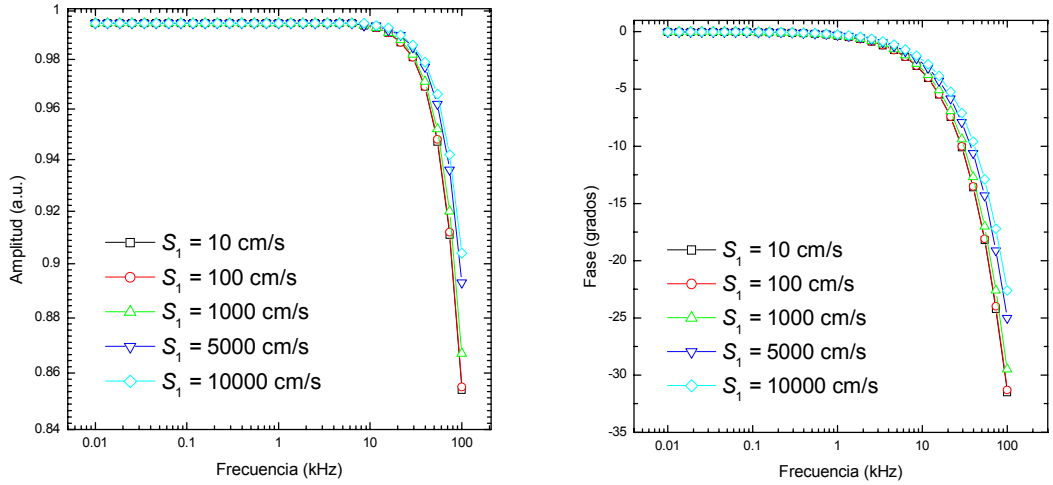
Las simulaciones de tiempo de vida y de coeficiente de difusión han mostrado que la señal de amplitud decrece conforme se disminuye el tiempo de vida y se tiene una situación similar al incrementar el coeficiente de difusión. Esta tendencia es poco apreciable para tiempos de vida pequeños como se ve en la Figura 4.2, ya que la señal PCR está dominada por el parámetro de tiempo de vida.

En las Figura 4.3 yFigura **4.4** se observa una reducción en la señal de amplitud conforme va incrementando el coeficiente de difusión, ya que el centro de generación de la onda de portadores se va alejando del punto de detección; o bien, valores pequeños de coeficientes de difusión hace que

aumente la probabilidad de que los portadores se mantengan dentro del volumen de detección de la señal PCR hasta que estos se recombinen mediante procesos radiativos o no-radiativos. También se observa que la señal de amplitud y fase presenta un cambio en la pendiente hacia valores de alta frecuencia conforme está incrementando el coeficiente de difusión debido a que el vector de onda de portadores se desplaza a valores de penetración poco profundo por el incremento de la frecuencia. Este efecto se representa en la Ec. (**2.15**.

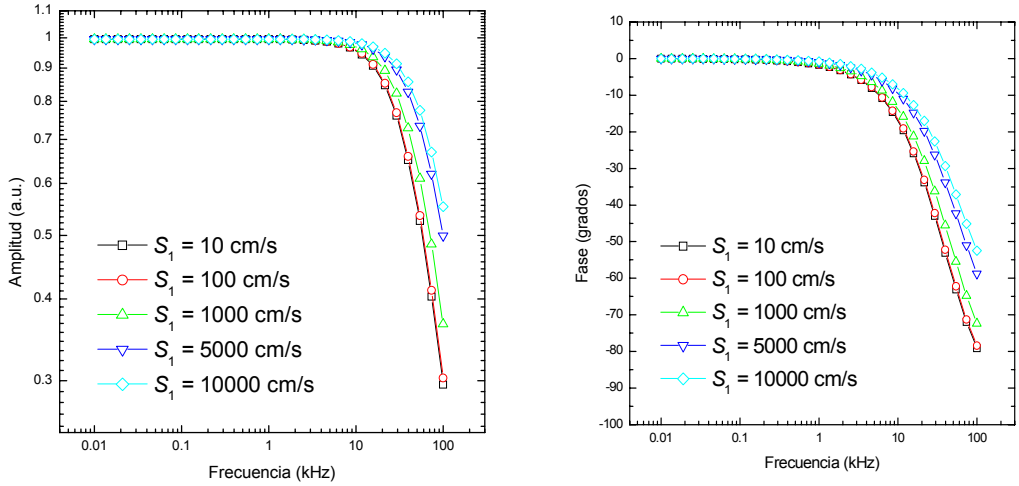
### 4.1.3 Simulación de Velocidad de Recombinación Frontal

Este parámetro fenomenológico es una medición de la calidad electrónica de la superficie en términos de la estructura, densidad de trampas y estados superficiales que actúan como centros de recombinación. Para muestras con diferentes tiempos de vidas, **Figura 4.5** a **Figura 4.6Figura 4.8**, muestran en la señal de amplitud una gran dependencia sobre $S_1$, ya que la señal decrece cuando hay un incremento en este parámetro. Esto se debe a la eficiencia de conversión de energía en la superficie, ya que hay un agotamiento de portadores en la superficie. La respuesta de la fase es sensible a $S_1$ en altas frecuencias, porque el centro de generación de la onda de portadores está más cerca de la superficie.



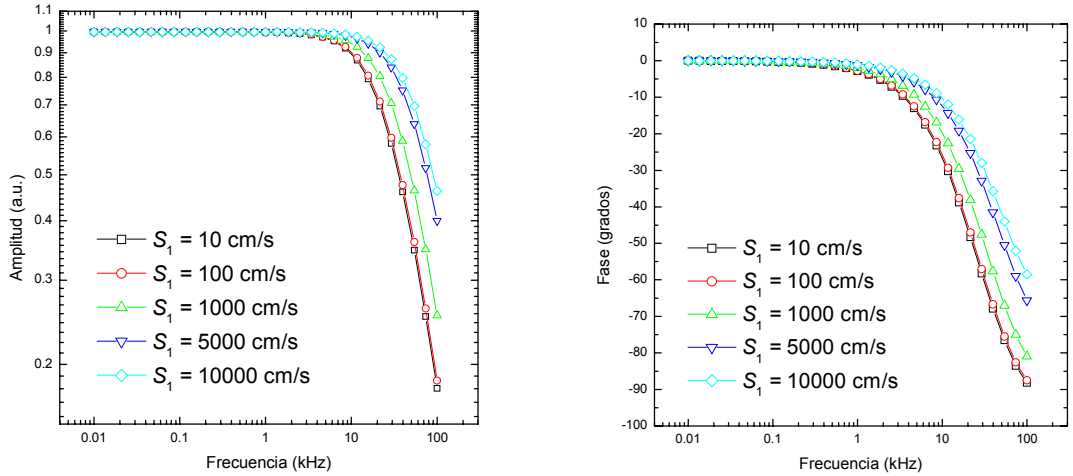

a) b)

**Figura 4.5** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de $\left(10 - 10^4\right)^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ . Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 1\mu\mathrm{s}$ , $D = 35\,^{\mathrm{cm}^2}/_{\mathrm{s}}$ , $S_2 = 10^5\,^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ y $C_p = 10^{-11}\left(\mathrm{a.u}\right)$ .



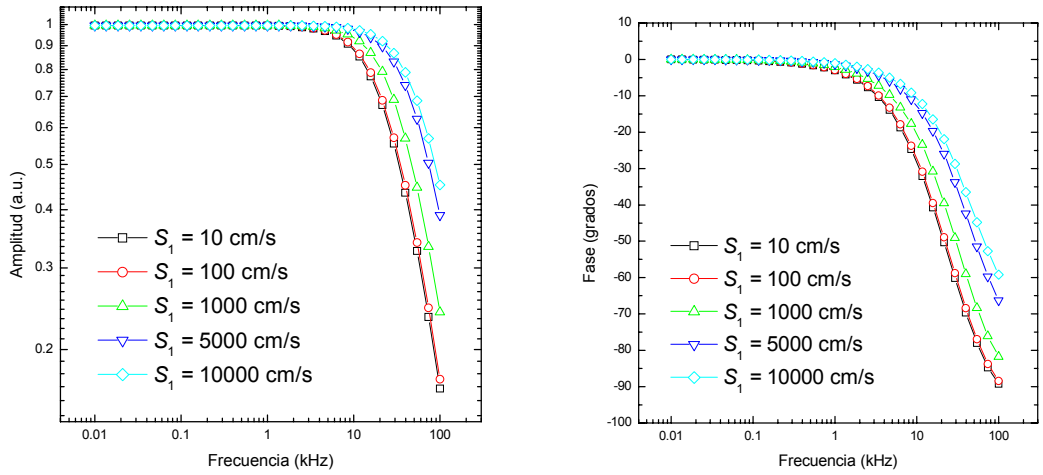

a) b)

**Figura 4.6** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de $\left(10 - 10^4\right)^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ . Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 10\mu\mathrm{s}$ , $D = 35\,^{\mathrm{cm}^2}/_{\mathrm{s}}$ , $S_2 = 10^5\,^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ y $C_p = 10^{-11}\left(\mathrm{a.u}\right)$ .




a) b)

**Figura 4.7** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de $\left(10 - 10^4\right)^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ . Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 100\mu\mathrm{s}$ , $D = 35\,^{\mathrm{cm}^2}/_{\mathrm{s}}$ , $S_2 = 10^5\,^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ y $C_p = 10^{-11}\left(\mathrm{a.u}\right)$ .




a) b)

**Figura 4.8** Simulación del comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de $\left(10 - 10^4\right)^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ . Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron: $\tau = 1\mathrm{ms}$ , $D = 35\,^{\mathrm{cm}^2}/_{\mathrm{s}}$ , $S_2 = 10^5\,^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ y [illegible] .

El resultado de un incremento de $S_1$ es bastante similar a la disminución del tiempo de vida, pero el corrimiento es poco pronunciado en el inicio de la caída de la señal PCR. A valores de alta frecuencia la señal en fase tiene un progresivo decremento conforme incrementa $S_1$, debido a que el centroide de la onda de difusión de portadores (el inverso del vector de onda o la longitud de difusión modulada (Ec. (**2.15**)) no sólo está controlado por el proceso de tiempo de vida de recombinación en el cuerpo del semiconductor, $\tau_b$ , sino que se llega a controlar por el tiempo de vida efectivo, $\tau_{eff}$ [61].

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \tag{4.2}$$

Donde $\tau_s$ es el tiempo de vida en la superficie, y $\tau_b$ es el tiempo de vida de en el cuerpo del semiconductor.

## *4.2 Estabilidad Termoelectrónica en las obleas con diferentes índices Miller. Transiente óptico*

Siguiendo el procedimiento de medición de las muestras reportado en la sección 3.2, se presentan en esta sección los transientes óptico de cada oblea hasta llegar al estado estable mediante la evolución temporal de la señal PCR a una frecuencia de 1KHz tanto para la RFP y RFP de haz-dual con modulación-cruzada a diferentes longitudes de onda.

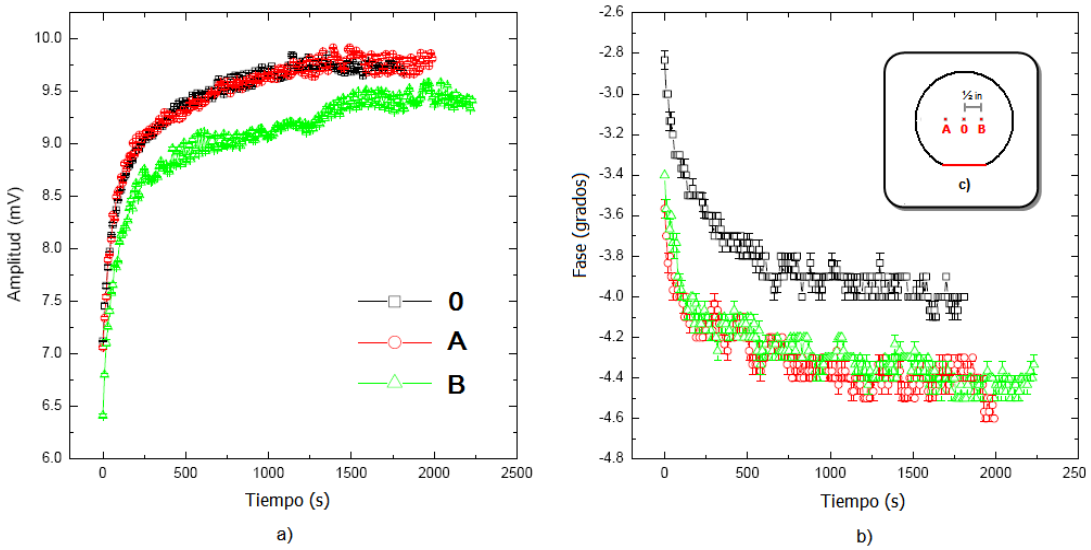



**Figura 4.9** Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP en función del tiempo para PCR haz-dual con modulación cruzada a 980 nm. **c)** Mapa de posición de puntos medidos en las muestras.

La interacción de la radiación con la superficie produce estados metaestables que están relacionados con una pasivación termo-óptica. Un análisis detallado de este tipo de fenómenos en la superficie de obleas de Si mostró que este transiente es semireversible, ya que al retirar la fuente de excitación, algunos de los estados metaestables regresan a su condición de inestabilidad, por consiguiente la señal RFI decrece en amplitud. Este fenómeno de transientes óptico es reportado por Rodríguez *et al*. donde muestra que en diferentes puntos en una misma oblea se tienen propiedades termoelectrónicas y estados de superficie diferentes hasta alcanzar el estado de estabilidad electrónica mediante la interacción de la radiación con la materia para tiempos relativamente largo. En la Figura 4.9 se muestra un barrido en el tiempo para la oblea de silicio con dirección (100).

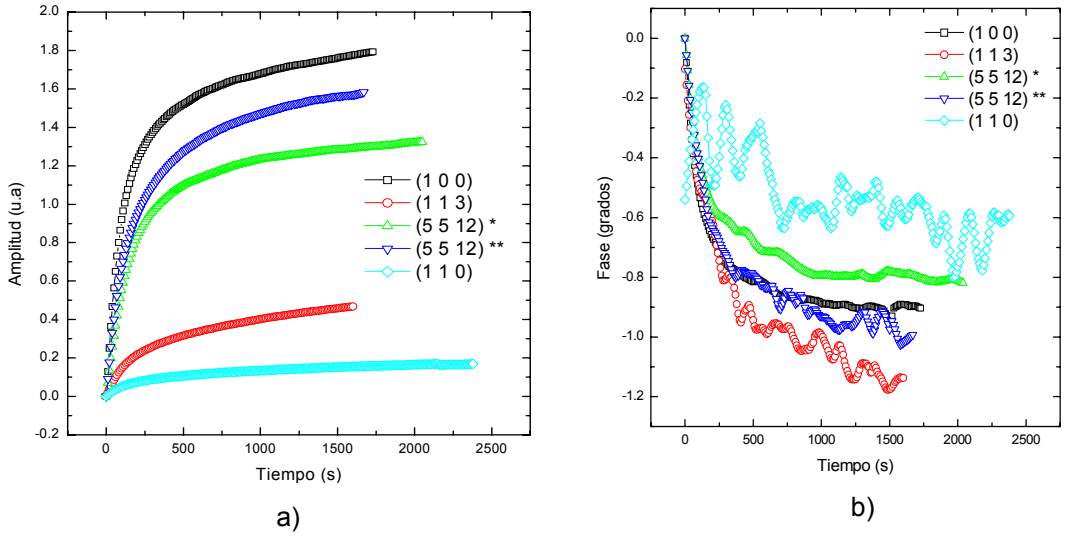



**Figura 4.10** Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR a 830nm

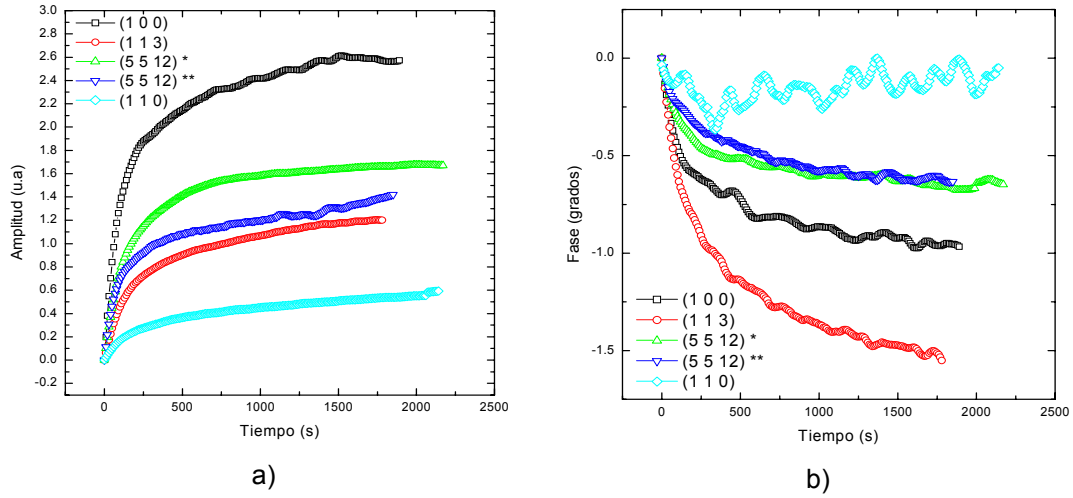



**Figura 4.11** Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR haz-dual con modulación cruzada a 830 nm

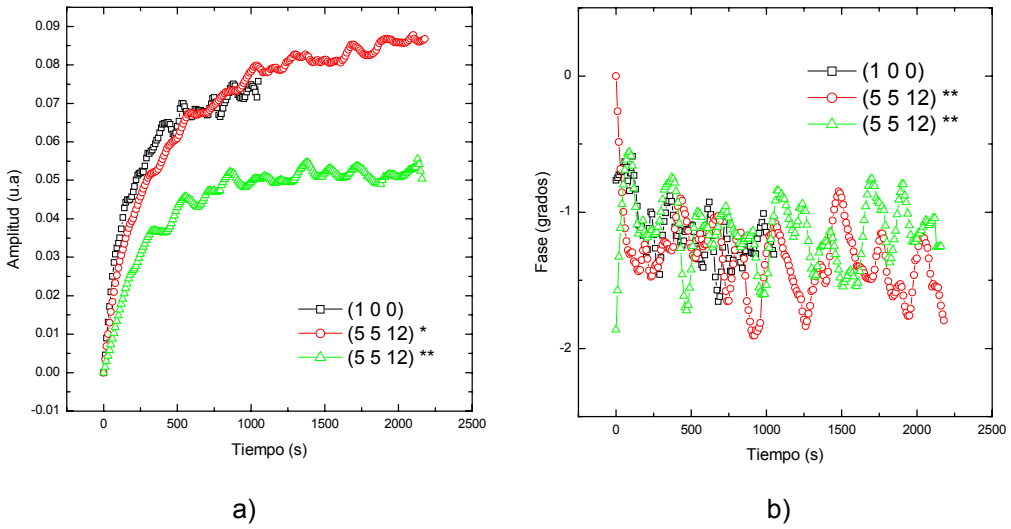



**Figura 4.12** Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR a 980nm

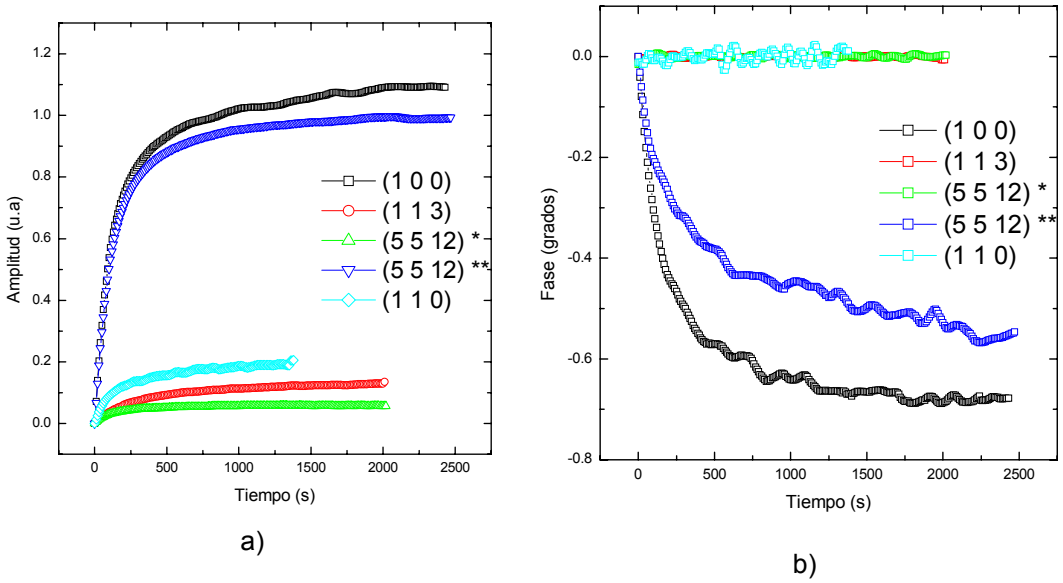



**Figura 4.13** Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR haz-dual con modulación cruzada a 980 nm.

**Tabla 4–I** Densidad de átomos superficiales en función de la orientación y enlaces disponibles.

| *Orientación* | *Átomos superficiales* | *Enlaces disponibles* |
|---|---|---|
| <100> | $6.8 \times 10^{14}$ cm$^{-2}$ | $6.8 \times 10^{14}$ cm$^{-2}$ |
| <110> | $9.6 \times 10^{14}$ cm$^{-2}$ | $9.6 \times 10^{14}$ cm$^{-2}$ |
| <111> | $7.9 \times 10^{14}$ cm$^{-2}$ | $11.8 \times 10^{14}$ cm$^{-2}$ |

Se ha reportado que existe una diferencia en la densidad de átomos y enlaces superficiales en las distintas orientaciones (**Tabla 4–I**); esto afecta a la señal RFI en el tiempo ya que la señal en amplitud dependerá de la cantidad de átomos disponibles en la superficie para pasivar y poder logra el estado estable de esta, condición necesaria para medir barridos en frecuencia. En la

Tabla **4–II** se presenta la relación de variación de la señal de amplitud para las diferentes orientaciones cristalinas y haz de excitación. Se puede observar que existe una relación con la densidad de enlaces disponibles para las orientaciones (100) y (110), ya que conforme se van completando los enlaces en la superficie se va logrando un estado asequible para la promoción del portador, entre menos estados superficiales menor es la variación de la señal de RFI en el tiempo.

**Tabla 4–II** Relación de variación de la señal de amplitud para las diferentes orientaciones cristalinas y haz de excitación.

| Porcentaje de variación del barrido en el tiempo para cada longitud de onda | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Orientación Cristalina | 830nm | 830nm & 1550nm | 980nm | 980nm & 1550nm |
| <100> | 52.55684 | 38.7848 | 23.82781 | 22.97101 |
| <113> | 212.32913 | 88.33591 | 37.38696 | 37.67153 |
| <5 5 12>* | 60.86362 | 47.87936 | 35.1891 | 37.53205 |
| <5 5 12>** | 113.20303 | 52.30588 | 24.69091 | 34.95246 |
| <110> | 263.78441 | 86.52743 | -- | 179.12605 |

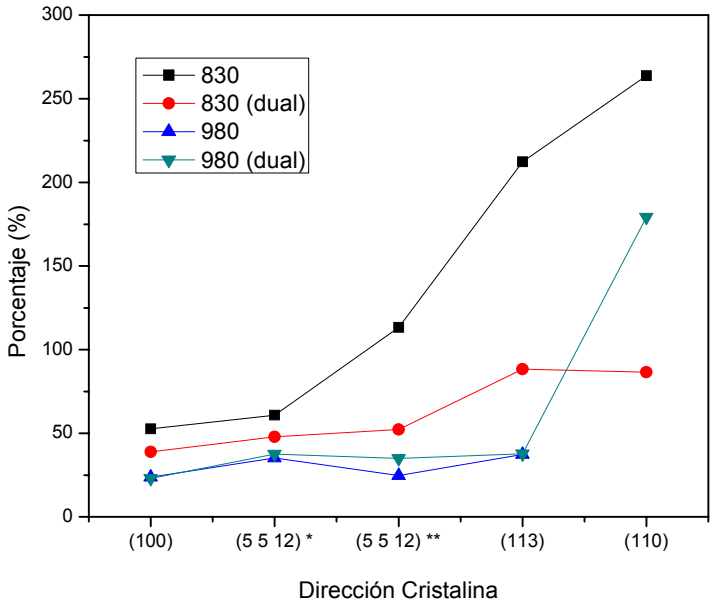



**Figura 4.14** Relación de variación de la señal de amplitud para las diferentes orientaciones cristalinas y haz de excitación

## 4.3 Barridos en frecuencia

En la **Figura 4.15** se presentan valores reportados de movilidad y difusividad del Si versus concentración de impurezas, y en esta misma gráfica se sobrepone los valores esperados en relación a la concentración de cada una de las obleas en estudio; debido a que la señal de RFP es proporcional a la densidad de portadores en la muestra.

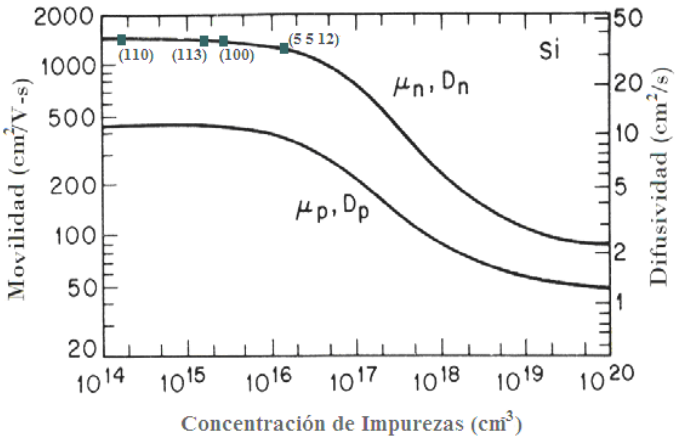



**Figura 4.15** Movilidad y Difusividad del Si vs. Concentración de Impurezas[62].

La movilidad es un parámetro isotrópico, que se torna anisotrópico cuando el movimiento de los portadores es confinado a una región cercana a la superficie (como en los transistores MOS)[18]; entonces la movilidad se convierte en una función de la dirección en que se mueven los portadores y de la orientación del substrato.

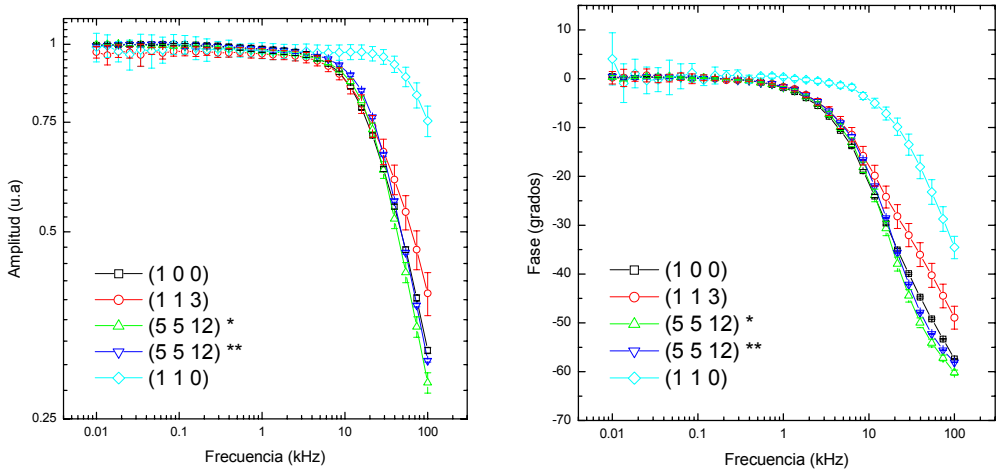
Dado que la movilidad es controlada por los procesos de dispersión, esta puede ser relacionada con el tiempo de vida de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \tag{4.3}$$

Se espera que las obleas con mayor concentración de impurezas, en este caso las obleas (5 5 12), tenga menor tiempo de vida de acuerdo a los procesos de dispersión. M. Castro-L *et al.* determinó la movilidad efectiva de electrones en Si(100), (114) y (5 5 12) en función de la dirección del canal del transistor MOS orientado a 0,15, 30, 40, 45, 50, 75 y 90º con respecto a la dirección <110>. La movilidad efectiva la extrajo de las curvas de salida del transistor MOS operando en la región lineal, Vd=50 mV a transistores con dimensiones de L=W=45 $\mu$m (área= 2025$\mu m^2$). Cabe resaltar que el área del canal es mayor al área de excitación utilizada para la técnica RFP. Algunos estudios han reportado que el plano (001) posee la mayor movilidad de electrones[63,64]. M. Castro-L muestran la fuerte influencia de la dirección del canal (en orientaciones de alto índice) en la movilidad de electrones, y han presentado que la movilidad en Si(100) es prácticamente independiente de la dirección del canal; sin embargo, en las superficies de alto índice, la movilidad se degrada cuando el canal está orientado fuera de la dirección <110> pero es menos afectada cuando el canal es paralelo a dicha dirección. Han encontrado que para campos eléctricos mayores a 0.4 MV/cm la movilidad de electrones en el plano Si(114) es mayor que en el (001) cuando el canal es paralelo a la dirección <110>. La dependencia de la movilidad en los planos de alto índice con la dirección del canal se atribuye a la topografía superficial, donde los nanobordes favorecen o degradan el transporte de portadores[65].

En este trabajo se determina parámetros electrónicos de obleas de silicio de alto y bajo índice por medio de la técnica de no contacto RFP, siendo esta de menor costo comparado con los reportados ya que es necesaria la fabricación dispositivos. Para cada punto de la oblea en estudio se hace un barrido en frecuencia en el intervalo de 10Hz a 100KHz, inmediatamente después que se alcanza el estado estable. En las Figura 4.16 a Figura **4.19**

se muestra la señal de amplitud a) y fase b) para barridos en frecuencia de cada oblea para diferentes longitudes de onda, configuración de la técnica PCR y diferentes orientaciones cristalinas. En las **Tabla 4–III** a **Tabla 4–VI** se presenta la relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas estudiadas en este trabajo en función de la señal PCR y PCR de haz-dual con modulación-cruzada.

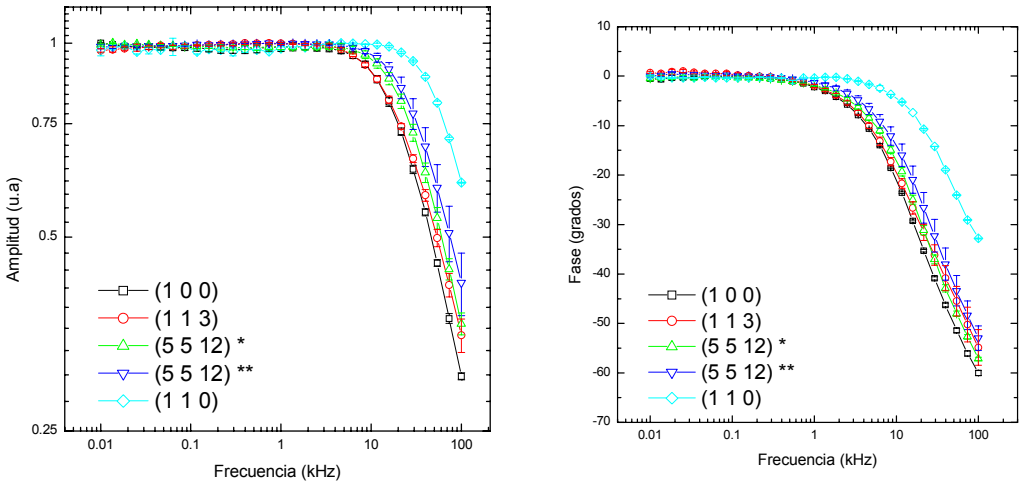



a) b)

**Figura 4.16** a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para $\lambda = 830\text{nm}$ .

**Tabla 4–III** Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR para $\lambda = 830\text{nm}$ .

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_1$ | (5 5 12) | < | (100) | < | (113) | < | (110) |
| $D_n$ | (5 5 12) | < | (100) | < | (113) | < | (110) |
| $\tau$ | (5 5 12) | > | (100) | > | (113) | > | (110) |

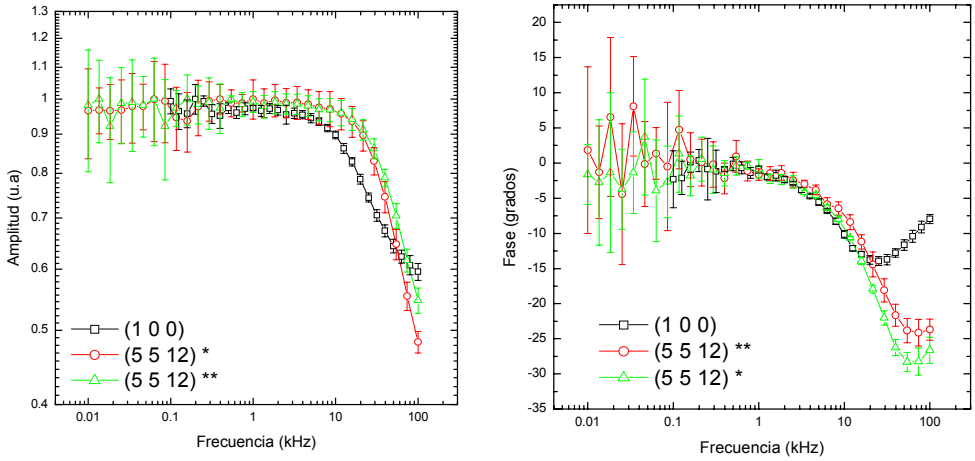



a) b)

**Figura 4.17.** a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para $\lambda = 830\text{nm}$.

**Tabla 4–IV** Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a $\lambda = 830\text{nm}$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_1$ | (100) | < | (113) | < | (5 5 12) | < | (110) |
| $D_n$ | (100) | < | (113) | < | (5 5 12) | < | (110) |
| $\tau$ | (100) | > | (113) | > | (5 5 12) | > | (110) |




a) b)

**Figura 4.18** a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para $\lambda = 980\text{nm}$.

**Tabla 4–V** Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR para $\lambda = 980\text{nm}$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S_1$ | (5 5 12) | < | (100) |
| $D_n$ | (5 5 12) | < | (100) |
| $\tau$ | (100) | > | (5 5 12) |

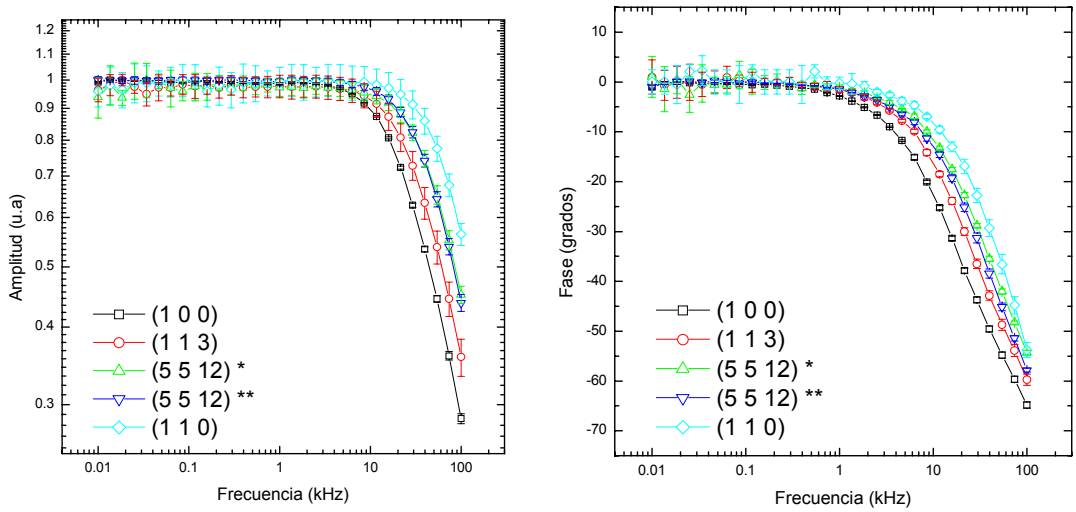



**Figura 4.19** a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para $\lambda = 980\text{nm}$.

**Tabla 4–VI** Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a $\lambda = 980\text{nm}$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_1$ | (100) | < | (113) | < | (5 5 12) | < | (110) |
| $D_n$ | (100) | < | (113) | < | (5 5 12) | < | (110) |
| $\tau$ | (100) | > | (113) | > | (5 5 12) | > | (110) |

## *4.4 Ajustes Multiparamétricos*

Grivickas *et al.*[66] han observado que la constante de difusión de portadores minoritarios para material tipo *P* ($D_n$) depende fuertemente de portadores inyectados, y acorde con la teoría de Shockley Read Hall (SRH) la velocidad de recombinación incrementa con el aumento del coeficiente de difusión de portadores inyectados. Hay reportes en donde se presenta una dependencia de la orientación con la sección transversal de captura para electrones y huecos; el cual, es más grande para las orientaciones (111) que para (100)[67]. Cualitativamente esto significa que la velocidad de recombinación efectiva incrementa hacia orientaciones (111) tal como se reporta en nuestros resultados (Figura 4.20); esto se debe a que casi todos los procesos de recombinación ocurren en la superficie de las obleas, entonces la medida de la señal de fase versus frecuencia está fuertemente determinada por la razón de difusión de portadores a través de esta superficie.

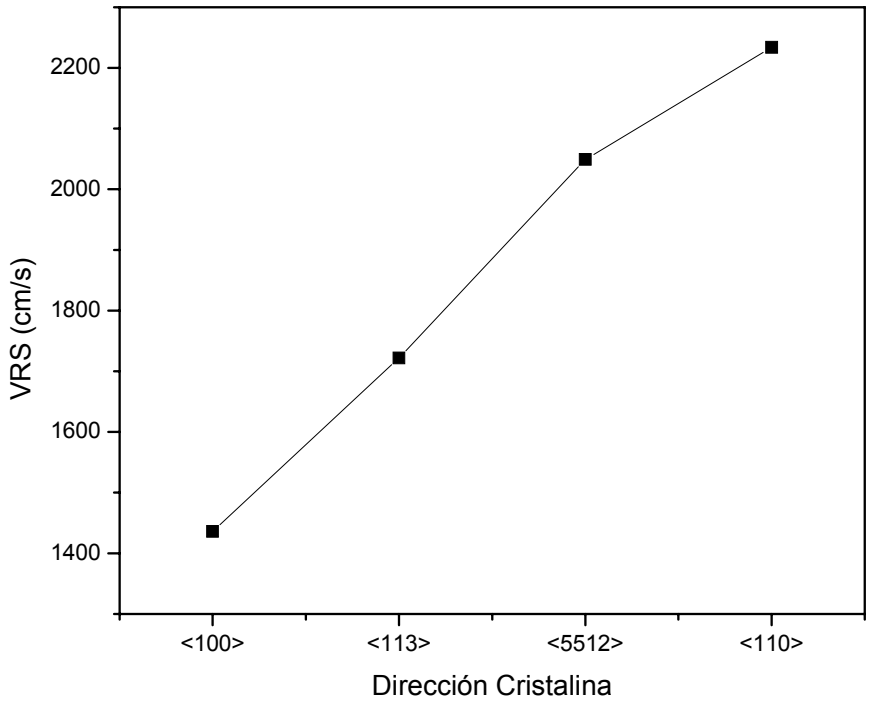



**Figura 4.20** Relación de la velocidad de recombinación superficial VRS para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a $\lambda = 980\text{nm}$.

La movilidad efectiva es un parámetro de gran importancia para evaluar el desempeño de transistores MOS y CIs basados en este transistor. En el volumen del Si, la movilidad es un parámetro isotrópico, que se torna anisotrópico cuando el movimiento de los portadores es confinado a una región cercana a la superficie (como en los transistores MOS); entonces la movilidad se convierte en función de la dirección en que se mueven los portadores y de la orientación del substrato.

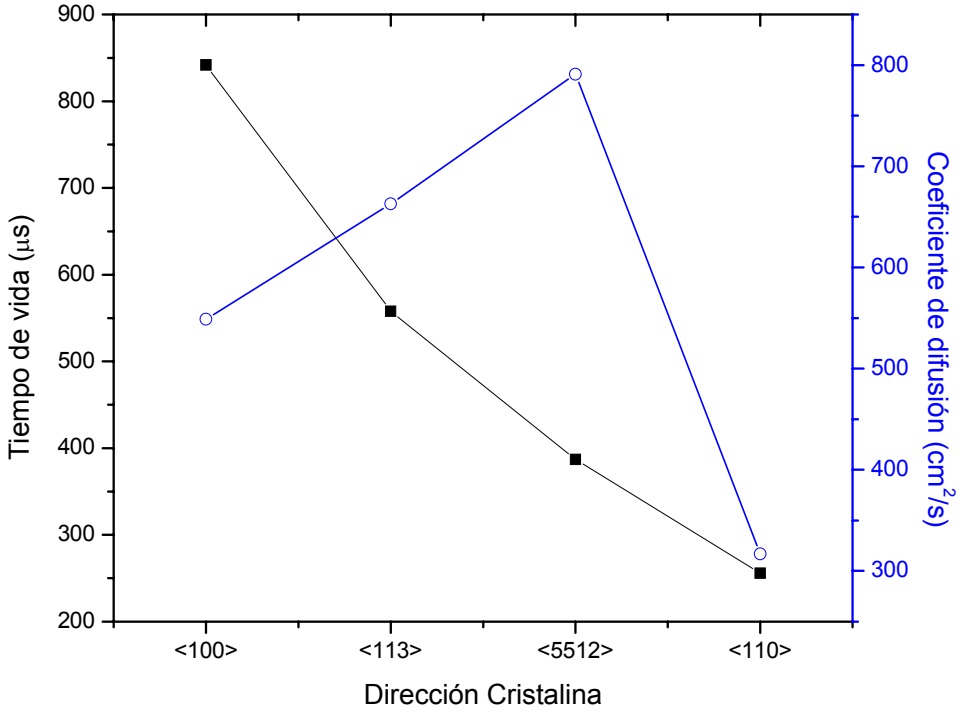



**Figura 4.21** Relación de los parámetros electrónicos $(\tau, D)$ para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a $\lambda = 980\text{nm}$.

Los parámetros extraídos por medio de los ajustes multiparamétricos de los barridos en frecuencia sobre los substratos de alto índice fueron comparados con los obtenidos en los barridos de frecuencia de bajo índice (100) y (110). Para que estos resultados sean válidos en la relación de Einstein:

$$D = \frac{KT}{q}\mu \tag{4.4}$$

Debe existir una dependencia en la masa efectiva, tal como lo reportó Tai Satô *et al.*[68], donde incorpora valores del recíproco de la masa efectiva del

cuerpo del semiconductor respecto a la dirección de la superficie, permitiendo que el portador se comporte como un gas de electrones en el plano $(xy)$ paralelo a la superficie. En este caso, el tiempo entre colisiones, $\tau$, no influye en esta correlación, por ser un parámetro consecuente de la dispersión, y la movilidad del portador es expresada como:

$$\mu_{ij} = \frac{q\tau}{m_{ij}} \qquad i, j = 1,2 \tag{4.5}$$

Donde $\left(m^{-1}\right)_{ij}$ es el recíproco del tensor de masa efectiva. A partir de esta relación se argumenta que se puede observar una anisotropía del coeficiente de difusión para las obleas de alto índice de Miller debido a que es directamente proporcional con la movilidad y este a su vez es inversamente proporcional del vector de masa efectiva. Por lo tanto, para los valores obtenidos en nuestros ajustes asumimos que se cumple la anisotropía de la masa efectiva.

Los resultados de los ajustes multiparamétricos para las orientaciones <100>, <113>, <5 5 12> satisfacen la relación entre el tiempo de vida y el coeficiente de difusión de portadores de acuerdo con la longitud de difusión electrónica $L$ (Ec. (**4.1)**). En cambio para <110> no se observa la relación inversa entre esos parámetros (Figura 4.21). Una posible causa de este resultado, podría atribuirse al acabado de las obleas, que a diferencia de las anteriores, éstas fueron pulidas por ambas caras.

# CONCLUSIONES

Los resultados de las técnicas utilizadas en este trabajo RFP y RFP de haz-dual con modulación cruzada, son consistente y monitorean la cinética de los procesos de pasivación en la superficie por medio de la evolución de la señal en el tiempo. También se presenta que la RFP de haz-dual con modulación-cruzada es una técnica adecuada para la inspección de las propiedades electrónicas en el cuerpo de obleas silicio semiconductoras con diferentes orientaciones cristalinas como se mostró en los resultados de los ajustes multiparamétricos.

Las técnicas de radiometría de fotoportadores han demostrado su potencial para su aplicación en la obtención de parámetros electrónicos de manera no-destructiva y de no-contacto sobre obleas de silicio con diferentes superficies cristalinas.

Es la primera vez que se monitorean propiedades electrónicas por medio de técnicas de no contacto en sustratos de alto índice, ofreciendo una nueva opción para la caracterización de procesos de fabricación de circuitos integrados y dispositivos MOS.

# LISTA DE TABLAS

***Tabla 3–I*** *coeficiente de absorción del Si para diferentes longitudes de onda.* ..... ***49***

***Tabla 4–I*** *Densidad de átomos superficiales en función de la orientación y enlaces disponibles.* ..... ***62***

***Tabla 4–II*** *Relación de varición de la señal de amplitud para las diferentes orientaciones cristalinas y haz de excitación.* ..... ***63***

***Tabla 4–III*** *Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR para* $\lambda = 830\text{nm}$ ..... ***66***

***Tabla 4–IV*** *Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a* $\lambda = 830\text{nm}$ ..... ***67***

***Tabla 4–V*** *Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR para* $\lambda = 980\text{nm}$ ..... ***68***

***Tabla 4–VI*** *Relación de los parámetros electrónicos para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a* $\lambda = 980\text{nm}$ ..... ***68***

# LISTA DE FIGURAS

***Figura 1.1*** *Vista de átomos y enlaces cuando se observa hacia el cristal en las direcciones a)* $[100]$*, b)* $[110]$ *y c)* $[111]$ [20]. ..... **5**

***Figura 1.2*** *Imágenes obtenidas por STM que deduce la reconstrucción de la superficie de la orientación* $(5\,5\,12)$. [3, 26,27] ..... **8**

***Figura 2.1*** *Procesos de excitación y recombinación para un material tipo n. Se incluye Procesos de emisión de energía no-radiativos intrabanda y decaimientos intrabanda acompañados por emisión de fonón, así como recombinación directa (banda a banda) radiactiva con emisión de energía* $\hbar\omega(\lambda_G)$ *y procesos de recombinación indirecta (banda a defecto/estado impureza) con emisión de energía IR* $\hbar\omega_{IR}(\lambda_D)$. ..... **14**

***Figura 2.2*** *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.* ..... **15**

***Figura 2.3*** *Esquema geometrico unidimensional de la señal PTR teórica, que involucra una onda modulada con energía* $h\nu > E_G$*, intensidad* $I_0$*, frecuencia de modulación angular* $\omega$ *y una oblea semiconductora con un grosor* $L$. ..... **23**

***Figura 2.4*** *Comportamiento de la señal en **a)** amplitud y **b)** fase de RFP para una material semiconductor con tiempo de vida de portadores* $\tau = 1000\mu s$*, coeficiente de difusión* $D = 35\,{}^{cm^2}\!/_{s}$*, velocidad de recombinación superficial de* $S_1 = 10^3\,{}^{cm}\!/_{s}$*, velocidad de recombinación trasera* $S_2 = 10^5\,{}^{cm}\!/_{s}$ ..... **31**

***Figura 2.5*** *Diagrama esquemático de la sección transversal de un semiconductor bajo una excitación óptica modulada proveniente de un haz super-* $E_g$ *que se encuentra superpuesto a un haz no-modulado de longitud de onda* $\lambda_{IR}$. ..... ***34***

***Figura 3.1*** *Montaje experimental de equipo de Radiometria Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores.* ..... ***38***

***Figura 3.2*** *Respuesta del modulador Acusto-Óptico.* ..... ***39***

***Figura 3.3*** *Esquema de constitución de una lente gradium.* ..... ***40***

***Figura 3.4*** *Diagrama esquemático de espejos parabólicos.* ..... ***41***

***Figura 3.5*** *Respuesta Espectral de detector de InGaAs.* ..... ***43***

***Figura 3.6*** *Señal de referencia y señal de Lock-In.* ..... ***44***

***Figura 3.7*** *Diagrama esquemático de RFP de haz dual con modulación cruzada.* .... ***46***

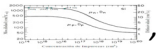
***Figura 4.1*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía el tiempo de vida* $\tau = (1 - 1000)\mu s$. *Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:*  , $S_1 = 10^3\ {}^{cm}\!/_{s}$, $S_2 = 10^5\ {}^{cm}\!/_{s}$ *y* . ..... ***52***

***Figura 4.2*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía el coeficiente de difusión en el rango de* $(10 - 35)\,{}^{cm^2}\!/_{s}$. *Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 1\mu s$, $S_1 = 10^4\ {}^{cm}\!/_{s}$, $S_2 = 10^5\ {}^{cm}\!/_{s}$ *y* $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$. ..... ***53***

***Figura 4.3*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía el coeficiente de difusión en el rango de* $(10 - 35)\,{}^{cm^2}\!/_{s}$. *Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 100\mu s$, $S_1 = 10^4\ {}^{cm}\!/_{s}$, $S_2 = 10^5\ {}^{cm}\!/_{s}$ *y* $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$. ..... ***53***

***Figura 4.4*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía el coeficiente de difusión en el rango de* $(10 - 35)\,{}^{cm^2}\!/_{s}$. *Los*

*valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 1\text{ms}$, $S_1 = 10^4\ \text{cm/s}$, $S_2 = 10^5\ \text{cm/s}$ *y* $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$. ..... ***54***

***Figura 4.5*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de* $(10 - 10^4)\ \text{cm/s}$ *. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 1\mu\text{s}$, $D = 35\ \text{cm}^2/\text{s}$, $S_2 = 10^5\ \text{cm/s}$ *y* $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$. ..... ***56***

***Figura 4.6*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de* $(10 - 10^4)\ \text{cm/s}$ *. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 10\mu\text{s}$, $D = 35\ \text{cm}^2/\text{s}$, $S_2 = 10^5\ \text{cm/s}$ *y* $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$. ..... ***56***

***Figura 4.7*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de* $(10 - 10^4)\ \text{cm/s}$ *. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 100\mu\text{s}$, $D = 35\ \text{cm}^2/\text{s}$, $S_2 = 10^5\ \text{cm/s}$ *y* $C_p = 10^{-11}(\text{a.u})$. ..... ***57***

***Figura 4.8*** *Simulación del comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP cuando se varía la velocidad de recombinación frontal en el rango de* $(10 - 10^4)\ \text{cm/s}$ *. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:* $\tau = 1\text{ms}$, $D = 35\ \text{cm}^2/\text{s}$, $S_2 = 10^5\ \text{cm/s}$ *y* [illegible]. ..... ***57***

***Figura 4.9*** *Comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase de RFP en función del tiempo para PCR haz-dual con modulación cruzada a 980 nm.* ***c)*** *Mapa de posición de puntos medidos en las muestras.* ..... ***59***

***Figura 4.10*** *Comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR a 830nm*..... ***60***

***Figura 4.11*** *Comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR haz-dual con modulación cruzada a 830 nm... 60*

***Figura 4.12*** *Comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR a 980nm* ..... ***61***

***Figura 4.13*** *Comportamiento de la señal en* ***a)*** *amplitud y* ***b)*** *fase normalizada de RFP en función del tiempo para PCR haz-dual con modulación cruzada a 980 nm.* .. ***61***

***Figura 4.14*** *Relación de variación de la señal de amplitud para las diferentes orientaciones cristalinas y haz de excitación*..... ***63***

***Figura 4.15*** *Movilidad y Difusividad del Si vs. Concentración de Impurezas* [62]. ..... ***64***

***Figura 4.16*** *a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para* $\lambda = 830\text{nm}$ . ..... ***66***

***Figura 4.17.*** *a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para* $\lambda = 830\text{nm}$ . ..... ***67***

***Figura 4.18*** *a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para* $\lambda = 980\text{nm}$ . ..... ***67***

***Figura 4.19*** *a) amplitud y b) fase de barridos en frecuencia de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada para obleas con diferentes orientaciones cristalinas para* $\lambda = 980\text{nm}$ . ..... ***68***

***Figura 4.20*** *Relación de la velocidad de recombinación superficial VRS para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a* $\lambda = 980\text{nm}$ . ..... ***70***

***Figura 4.21*** *Relación de los parámetros electrónicos* $(\tau, D)$ *para las diferentes orientaciones cristalinas en función de la señal PCR haz-dual con modulación-cruzada a* $\lambda = 980\text{nm}$ . ..... ***71***

# BIBLIOGRAFÍA


[1] Baski, A. A, Erwin, S. C and Whitman, L. J., Surface Science, 392, 69-85 (1997).

[2] Mandelis, A., Batista, J., and Shaughnessy, D., Phys. Rev. B, 67, 205208 (2003).

[3] Batista, J., Mandelis, A., Shaughnessy, D. and Li, B., Appl. Phys. Lett., 85, 1713 (2004).

[4] Mandelis, A., Solid-State Electron, 42, 1-15 (1998).

[5] Mandelis, A. Topic in Current Physics. [ed.] P Hess.: Springer Heidelberg, 47, 8 (1990).

[6] Hiller, T. M, Somekh, M. G, Sheard, J, Newcombe and D. R., Mater. Sci. Eng. B, 5, 107, (1990).

[7] Rojas-Rodríguez, I., *Desarrollo y caracterización de una técnica fototérmica para la caracterización de materiales.* Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politecnico Nacional. 2008. Tesis de Doctorado.

[8] Prutton, M. *Introduction to Surface Physics.* Oxford : Oxford Science Publications, Clarendon Press (1994).

[9] Shaughnessy, D. and Mandelis, A., J. Appl. Phys., 93, 5236 (2003).

[10] Li, B., Shaughnessy, D., Mandelis, A., Batista, J. and García, J., J. Appl. Phys., 96, 186 (2004).

[11] Li, B., Shaughnessy, D., and Mandelis, A., J. Appl. Phys, 97, 023701 (2005).

[12] Nordal, P.E. and Kanstad, S. O., App. Phys. Lett., 38, 486 (1981).

[13] Velazquez-Hernandez, R., *Obtención de Imagenes Térmicas y Termoelectrónicas de Materiales Semiconductores por medio de*

*Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Radiometría de Fotoportadores.* IIM, UNAM. 2007. Tesis de Maestría.

[14] Garcia-Rivera J., Velazquez-Hernandez R., Carmona-Rodriguez J., Jimenez-Sandoval S., Lozada- Morales and Rodriguez M.E., Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties*: Photothermal and Structural Characterization of Cux(CdTe)Yoz Films Grown by Reactive RF Cosputtering,* Boulder, Co, EUA (2006).

[15] Hurtado-Castañeda, D.M., Rodríguez, M.E., García, J., Guo, X., Mandelis, A., Herrera-Gomez, A. and Meissner, P.L., 3th International Conference on Photoacoustic and Phototermal Phenomena: *Characterization Of Ultra Thin Nitrided Sio2 Films By Photothermal And Photocarrier Radiometry,* Rio de Janeiro, Brazil (2005).

[16] Rojas-Rodriguez, I., Jaramillo-Vigueras, D., Velázquez-Hernández, R., Del Real, A., Serroukh, I., Baños, L., García, J. and Rodríguez-García, M.E., Material and Manufacturing Processes, 23, 823-828 (2008).

[17] Hurtado-Castañeda, D.M., Fernández, J., Gutierrez, E., Rojas-Molina, I., Fernández-Muñoz, J.L., Rodríguez, M.E., Journal de Physique, IV, 125, 833-836 (2005).

[18] Runyan, W.R. *Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology*: Addison-Wesley Publishing Company (1990).

[19] Ghandhi, Sorab K. *VLSI Fabrication Principles-Silicon and Gallium Arsenide.* Second Ed.: John Wiley&Sons, Inc. (1994).

[20] Woodruff, D.P and Delchar, T.A. *Modern Techniques of Surface Science*: Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 10 (1986).

[21] Runyan, W. R. *Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology*: Addison-Wesley Publishing Company (1990).

[22] Chau, R., *30 nm and 20 nm Physical Gate Length NMOS Transistor*: Digest Silicon Nanotechnol, Workshop, Kyoto, Japan (2001).

[23] Kendall, D. L., Eaton, W. P., Manginell, R. and Digges Jr., T. G., Opt. Eng, 33, 3578 (1994).

[24] Baski, A. A, Erwin, S. C and Whitman, L. J., 269, 1556 - 1560 (1995).

[25] Ranke, W and Xing, Y. R., Surface Review and Letters, 4, 15-23 (1997).

[26] Liu, J., Takeguchi, M., Tanaka, M., Yasuda, H., and Furuya, K. Journal of Electron Microscopy, 50, 541-544 (2001).

[27] Sun, A.S, Jones, K.M and Baski, A.A. Defect structures on the Si(5 5 12)-2×1 surface. [ed.] P. Jena, S. N. Khanna and B. K. Rao. *Cluster and Nanostructure Interfaces.* New York : World Scientific, 569–612 (2000).

[28] Kendall, D.L. *Quantum ridges and tips. US6,667,492* U.S, 12 23, (2003). Primary applications are MOSFETs on high index Si with ultrahigh carrier velocities, HTS Buckyball superconductors and DNA in flexible nano-width walls.

[29] Baski, A.A. and Kendall, D.L. *Stongly Textured Atomic Ridge and Dot Fabrication. 6,413,880 B1* U.S, 07 02, (2002).

[30] Rodríguez-Mora, R.R. *Caracterización del Óxido y su Interfase con Silicio en Superficies de Alto Índice Cristalino.* INAOE. Puebla, México, Tesis de Maestría (2003).

[31] Mandelis, A. Diffusion-Wave Fields: Mathematical Methods and Green Functions. New York : Springer-Verlag, 9 (2001).

[32] Roosbroeck, W. van and Shockley, W., Phys. Rev, 94, 1558 (1954).

[33] Kirchhoff, G. Abhandlungen über Emission und Absorption. [ed.] M Planck. Leipsig : Verlag von Wilhelm Engelmann, 11-36 (1898).

[34] Weinstein, M.A., Am. J. Phys, 28, 123 (1960).

[35] Bauer, A., Stuttgar, 29, 179 (1969).

[36] Ikari, T., Salnick, A., and Mandelis, A., J. Appl. Phys., 85, 7392 (1999).

[37] Nakamura, H., Tsubouchi, K., Mikoshiba, N., Fukuda, T., Jpn. J. Appl. Phys., 24, L876-L879 (1985).

[38] Mikoshiba, N. and Tsubouchi, K. Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors. [ed.] Andreas Mandelis. New York: North-Holland, 3 (1987).

[39] Sheard, S.J. *Photothermal Radiometric Microscopy.* Univ. College London. 1987. Ph.D. Thesis.

[40] Sheard, S.J, Somekh, M.G and Hiller, T., Appl. Phys. Lett, 69, 2522 (1996).

[41] Little, I., Crean, G.M. and Sheard, S.J., Mater. Sci. Eng. B, 5, 89 (1990).

[42] Edwards, D.F. and Maker, P.D., J. Appl. Phys., 33, 2466 (1962).

[43] Spitzer, W. G. and Fan, H. Y., Phys. Rev., 106, 882- 890 (1957).

[44] Spitzer, W. G. and Whelan, J. M., Phys. Rev., 114, 59-63 (1959).

[45] McKelvey, J. P. Solid State and Semiconductor Physics. Malabar : Kreiger, 10 (1966).

[46] Salnick, A., Mandelis, A., and Jean, C., Appl. Phys. Lett., 69, 2522 (1996).

[47] Moss, T.S., Burrell, G.J. and Ellis, B.: Semiconductor Opto-Electronics. Butterworth, London. (1973).

[48] Cho, K and Davis, C.C., IEEE J. Quant. Electrn, 25, 112 (1989).

[49] Mandelis, A, Bleiss, R. and Shimura, F., 74, 3431 (1993).

[50] Mandelis, A., Othonos, A., Christofides and C., Boussey-Said, J., J. Appl. Phys., 80, 5332 (1996).

[51] Salnick, A., Mandelis, A., Ruda, H., and Jean, C., J. Appl. Phys., 82, 1853 (1997).

[52] Salnick, A, Jean, C. and Mandelis, A., Solid-State Electron, 41, 591 (1997).

[53] Mandelis, A. *Photoacoustic and Thermal-Wave Phenomena in Semiconductors.* New york : North-Holland (1987).

[54] Shaughnessy, D., Mandelis, A., Batista, J., Tolev, J. and Li, B., Semicond. Sci. Technol., 21, 320–334 (2006).

[55] Smith, R.A. *Semiconductors.* 2a.: Cambridge: Cambridge University Press, 294–300 (1978).

[56] Koskowich, G. N, Darling, R B and Soma, M., Phys. Rev. B, 38, 1281, (1988).

[57] Mandelis, A. and Tolev, J., 153, 387–390 (2008).

[58] Rodriguez, M.E., Mandelis, A., Pan, G., Nicolaides, L., García, J. A., and Riopel, Y., Journal of The Electrochemical Society, 147, 2 (2000).

[59] Shockley, W and Read, W. T. Phys. Rev., 87, 835, (1952).

[60] Bullis, W. M and Huff, H. R., J. Electrochem. Soc, 143, 1399 (1996).

[61] Schroder, D.K., Electron Devices, IEEE Transactions, 44, 160-170 (1997).

[62] Sze, S.M. and Kwok, K.Ng. *The Physics of Semiconductor Devices.* third ed.: John Wiley and Sons, (1981). ISBN 0-471-05661-8.

[63] Schrieffer, J. R., Phys. Rev, 97, 641 - 646 (1955).

[64] Perron, L., Lacaita, A. L., Pacelli, A. and Bez, R., Electron Device Letters, IEEE, 18, 235-237 (1997).

[65] Castro-L, M., De La Hidalga-W, F. J., Rosales-Q, P., Torres-J, A., Calleja-A, W., Gutiérrez-D, E. A. and Kendall, D. L., ECS Transactions, 6, 21-27, 13 (2007).

[66] Grivickas, V. and Linnros, J., 59, 72 (1991).

[67] Nicollian, E.H. and Brews, J.R. *MOS (metal oxide semiconductor) Physics and Technology.* New York : John Wiley & Sons, Inc., (1982).

[68] Satô, T., Takeishi, Y., Hara, H. and Okamoto, Y., Phys. Rev. B, 4, 1950 - 1960 (1971).