



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Estructuras epitaxiales de compuestos III-V
estudiadas por técnicas fotoacústica”

Tesis que presenta

Marcos Macías Mier

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Directores de tesis: Dr. Alfredo Cruz Orea
Dr. Máximo López López

Ciudad de México

Febrero, 2022

Agradecimientos

Este trabajo no habría sido posible sin el esencial apoyo de los doctores Alfredo Cruz Orea y Máximo López López. Además del agradecimiento por su constante orientación, las enseñanzas y consejos, agradezco su comprensión en tiempos difíciles.

Agradezco, también, a la doctora Yenny Casallas, que siempre puso generosamente a disposición su enorme experiencia, su amistad, y su capacidad para el desarrollo de este trabajo. Al resto de mis sinodales, los doctores Vladimir S. Manko, Sergio Tomás Velázquez y Salvador Gallardo Hernandez les agradezco el tiempo y dedicación para corregir el manuscrito final y fungir como miembros del jurado evaluador.

Quisiera reconocer además los esfuerzos de Margarita Alvarado, Sindy Olvera y Elizabeth Díeaz por impulsar el desarrollo de los experimentos que sirven de sustento a la tesis, tanto técnica como anímicamente.

A mis compañeros de laboratorio Mario Zambrano, Briseida Pérez, Marlene y Raúl Trejo agradezco por todo el apoyo y conocimientos recibidos a lo largo de mi estancia en el laboratorio.

A mi familia, en cuyo estímulo constante y amor he confiado a lo largo de mis años en la Academia; en especial a mis padres, Gabriel Macías Patiño y Acela Guadalupe Mier Mier, por ser el motor que impulsa mis metas y por haber tenido tanta confianza en mí a lo largo de este arduo proceso; a mis abuelas y abuelos, personas que viven y vivieron bajo la máxima el trabajo todo lo vence; a mis hermanos, Gabriel y Asela Macías Mier, que tuvieron siempre fe en mí; a mis tíos Verónica, Martha y Joel Mier Mier, por el apoyo fiel y todo el cariño; a mi tío Manuel Macías Patiño por su pasión por la ciencia que logró contagiarme; y a mi tío Jesús Macías Patiño, por la confianza siempre tuvo en mí.

Por el cariño, las cenas y los chocolates, combustibles esenciales para la escritura

de estos capítulos, agradezco profundamente a Fabiola Andrade.

Agradezco a Bernardo Martínez y a Daniel Medina por su amistad que, aunque a veces lo haga a tumbos, nunca ha detenido su andar.

Por el apoyo anímico y la fe, así como por su amistad tan enérgica como cálida, agradezco a Gabriela Valdivieso, a Fabián Gutiérrez y a Ángeles Romero.

El ánimo proporcionado por Kath Harvey, Laura Serey, Aníbal Nadye, Mitzi Mier, Karen Soza y Luis Miguel Pavón resultó invaluable para el desarrollo de este trabajo en un año particularmente difícil. Gracias por su amistad y por sus letras.

A Ángel Guillén, a Esther Ayala, a Marcela Guerrero y a Ana Bertha Soto Guzmán agradezco por el apoyo técnico brindado a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto.

Resumen

Se sintetizaron heteroestructuras cúbicas de GaN/GaAs (001) usando epitaxia de haces moleculares asistida por plasma de RF con diferentes temperaturas de nucleación de GaN. Las heteroestructuras se estudiaron mediante una configuración de celda abierta de un experimento fotoacústico para obtener la difusividad térmica efectiva (α) del compuesto, que presentó valores que variaron de 14 a 28 mm^2/s . Además, se utilizó un modelo de dos capas para obtener la conductividad térmica interfacial (η). Para este parámetro, obtuvimos valores de 5 a 35 W/cm^2K . Tanto α como η presentaron valores más altos para las películas cúbicas de GaN crecidas con temperaturas de nucleación más altas. Las muestras fueron estudiadas con difracción de rayos X de alta resolución y mediciones de fotoluminiscencia, y mostraron que el aumento en la temperatura de nucleación produjo películas con menos defectos, lo que implica una dependencia entre las propiedades térmicas interfaciales durante el crecimiento y la calidad cristalina en bulto. Esta variación de η puede asociarse con la dispersión de fonones debido a un desorden en la región de la interfaz. Los resultados proporcionan una comprensión importante de cómo la temperatura de crecimiento de la capa de nucleación puede afectar la calidad y las propiedades del GaN cúbico.

Además de esto, estudiamos aleaciones $InSb_xAs_{1-x}$ crecidas sobre sustratos de GaSb (100) de tipo n y p, utilizando la técnica de epitaxia en fase líquida. Mostramos que la aleación ternaria crecidas en el sustrato de GaSb de tipo n presenta mayor calidad cristalina, difusividad térmica y una menor velocidad de recombinación superficial, en comparación con las que crecen en sustratos de GaSb de tipo p. Los experimentos demuestran que las muestras crecidas con un sustrato de tipo n (dopado con Te) alcanzan el equilibrio térmico más rápidamente que la estructura

$\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ durante el proceso de crecimiento.

Abstract

Cubic GaN/GaAs (001) heterostructures were grown by using RF-plasma assisted molecular beam epitaxy with different GaN nucleation temperatures. The heterostructures were studied by an open cell photoacoustic configuration to obtain the effective thermal diffusivity (α) of the composite, which presented values varying from 14 to 28 mm^2/s . Also, a two-layer model was used in order to obtain the interfacial thermal conductivity (η). For this parameter, we obtained values from 5 to 35 W/cm^2K . Both α and η presented higher values for cubic GaN films grown with higher nucleation temperatures. The crystalline quality of the samples, studied with high resolution X-ray diffraction and photoluminescence measurements, showed that the increase in the nucleation temperature produced films with fewer defects, implying a dependence between the interfacial thermal properties and the bulk crystalline quality. This variation of η can be associated with phonon scattering due to disorder at the interface region. The results provide an important understanding of how the growth temperature of the nucleation layer can affect the quality and the properties of the cubic GaN.

Besides this, we report on the properties of $InSb_xAs_{1-x}$ alloys on n- and p-type GaSb(100) substrates, using the liquid phase epitaxy technique. We show that the ternary alloy grown on the n-type GaSb substrate presents higher crystalline quality, thermal diffusivity and lower superficial recombination velocity, as compared to the ones grown on p-type GaSb substrates. The experiments demonstrate that the samples grown with an n-type substrate (doped with Te) reach the thermal equilibrium faster than the $InSb_xAs_{1-x}$ structure during the growth process.

Índice general

Agradecimientos	3
1. Introducción	10
1.1. Síntesis de Nitrato de Galio cúbico	11
1.1.1. Nitrato de Galio	11
1.1.2. Epitaxia por haces moleculares	13
1.1.3. Retos de la síntesis de Nitrato de Galio cúbico	16
1.2. Síntesis del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$	18
1.2.1. El ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$	18
1.2.2. Epitaxia de fase líquida	19
1.2.3. Dificultades de la síntesis del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$	20
1.3. Espectroscopia fotoacústica	21
2. Teoría del efecto fotoacústico	30
2.1. Caracterización térmica de materiales	30
2.1.1. Estudio de la conductividad térmica de recubrimientos dieléctricos producidos por oxidación electrolítica de plasma de aluminio	36
2.2. Estudio de la conductividad térmica interfacial a través de técnicas fotoacústicas	37
2.3. Teoría del efecto fotoacústico en materiales semiconductores	39
2.3.1. Teoría del efecto fotoacústico aplicada al estudio del contenido de Germanio de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{Se}_4$	43
3. Estudio de muestras de GaN cúbico crecidas por Epitaxia por haces moleculares	46

3.1. El papel de la temperatura de nucleación	46
3.2. Crecimiento de las muestras	47
3.3. Propiedades térmicas de la interfaz c-GaN/GaAS	47
3.4. Estudio de las propiedades cristalinas de las heteroestructuras	52
3.5. Espectro de fotoluminiscencia de las heteroestructuras	56
3.6. Conclusiones del estudio	60
4. Caracterización térmica de muestras de $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ crecidas por Epitaxia de Fase Líquida	61
4.1. Crecimiento de muestras	61
4.2. Propiedades térmicas de los sustratos de GaSb	62
4.3. Propiedades térmicas y de transporte del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$	63
4.4. Conclusiones del estudio	66
5. Conclusiones y perspectivas	70
A. El modelo del pistón térmico	73
B. El modelo de dos capas de la conductividad térmica interfacial η	80
B.1. La distribución de temperatura en estructura de dos capas	80
B.2. Caso de la celda fotoacústica abierta	84
C. La técnica fotoacústica en semiconductores	86
C.1. El modelo del pistón térmico en materiales semiconductores	86
C.2. Semiconductores de banda prohibida directa	89
D. Técnicas complementarias de caracterización	90
D.1. Difracción de rayos X	90
D.1.1. Curvas $\theta - 2\theta$	92
D.1.2. Escaneo ω	92
D.2. Fotoluminiscencia	95
Bibliografía	98

Capítulo 1

Introducción

Los semiconductores de los grupos III-V son aquellos que se componen de elementos como el aluminio (Al), el galio (Ga) o el indio (In) enlazados con átomos de nitrógeno (N), fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb). Estos compuestos tienen una gama de aplicaciones bastante amplia. A manera de ejemplo, podemos hablar del fosfuro de indio (InP), que presenta una velocidad de deriva más alta que otros semiconductores sobresalientes, como el silicio (Si) o el germanio (Ge), por lo que es usado en electrónica de alta potencia y de alta frecuencia [1]. Además de esto, el material presenta una brecha prohibida directa con un valor de 1.344 eV a temperatura ambiente [2], de manera que puede ser usado como diodo láser. Otro ejemplo notable de semiconductores III-V es el antimonuro de galio (GaSb), que se caracteriza por tener una banda prohibida o gap de aproximadamente 0.72 eV a 300 K y se utiliza para fabricar dispositivos optoelectrónicos en el rango de longitudes de onda infrarrojas, como detectores o células termofotovoltaicas [3].

En la primera parte del presente trabajo estudiaremos estructuras basadas en dos de los compuestos de semiconductores III-V más notables: el arsenuro de Galio (GaAs) y el nitruro de Galio (GaN). A pesar de que existen numerosos estudios acerca de estos materiales, aún se presentan grandes retos al momento de sintetizarlos en estructuras que permitan aprovechar al máximo sus características físicas para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Por esta razón, el análisis de las condiciones óptimas de crecimiento, así como la caracterización de sus propiedades de estructura y transporte resulta ser de vital importancia. Específicamente, el

objetivo de la tesis es utilizar las técnicas experimentales basadas en el efecto fotoacústico para investigar el crecimiento de GaN en su fase cúbica sobre sustratos de GaAs (001) utilizando la epitaxia de haces moleculares como método de crecimiento. La importancia de estos semiconductores, la relevancia del uso de las técnicas fotoacústicas, y las dificultades que se presentan en la síntesis de esta clase de estructuras se detallan en las siguientes secciones.

En la segunda parte de esta tesis se estudiará el ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ crecido sobre sustratos de GaSb, que resulta de especial interés para el desarrollo de novedosas aplicaciones en el infrarrojo medio. Entre algunas de sus áreas de aplicación más importantes está el monitoreo ambiental, telecomunicaciones y estudios de imágenes térmicas, ya que permite la creación de dispositivos fotodetectores, celdas termofotovoltaicas y diodos emisores de luz [4]. Hasta el momento, materiales basados en HgCdTe han sido los principales compuestos que están presentes en los ámbitos citados, pero su alta corriente oscura provoca una baja eficiencia en los dispositivos. De esta manera, el ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$, miembro de los semiconductores III-V, podría ser una alternativa viable debido a que sus propiedades dependen del contenido atómico de los elementos del compuesto presentando a su vez una gran estabilidad química y térmica [5]. Existen, sin embargo, algunas dificultades en su síntesis, por lo que es necesario estudiar este compuesto prometedor para la nueva generación de dispositivos en el infrarrojo medio.

1.1. Síntesis de Nitrato de Galio cúbico

1.1.1. Nitrato de Galio

El GaN es un semiconductor de banda prohibida ancha que ha tenido un impacto profundo en el mundo a través de sus aplicaciones como un diodo emisor de luz eficiente, así como dispositivos electrónicos de potencia de bajo consumo. Su sensibilidad a la radiación ionizante es baja, característica que comparte con otros nitratos del grupo III, por lo que puede utilizarse como componente de celdas solares [6]. Otro de sus usos más frecuente es el diodo láser violeta que se utiliza en la lectura de datos en discos Blu-Ray. Este material ganó una gran notoriedad en cuestión de meses debido a las investigaciones de Shūji Nakamura, Isamu Akasaki y Hiroshi Amano,

que permitieron el desarrollo de emisores de luz azul económicamente viables.

Existen tres dificultades principales al momento de estudiar este compuesto: la escasez de un sustrato idóneo, la gran concentración de portadores de fondo y la dificultad en su síntesis. Generalmente, el GaN sin dopar es un semiconductor tipo n debido a las vacancias de nitrógeno.

Este compuesto presenta estabilidad química a grandes temperaturas. Puede presentarse en dos fases cristalinas, wurtzita hexagonal (α -GaN) o zincblenda cúbica (β -GaN). Las fases se encuentran representadas en la Figura 1.1. La primera es una fase estable, mientras que la segunda es una estructura metaestable que presenta características físicas diferentes. Estas propiedades se encuentran resumidas en la tabla 1.1. Cabe destacar que la energía de banda prohibida es menor para el caso de la fase zincblenda. Uno de los principales atractivos del nitrato de galio es precisamente este valor tan grande, ya que permite que los dispositivos basados en este material funcionen a voltajes, frecuencias y temperaturas mucho más altos que los materiales semiconductores convencionales como el silicio y el arseniuro de galio. Los semiconductores de banda ancha son el componente clave que se utiliza para fabricar diodos emisores de luz y láseres verdes y azules, y también se utilizan en determinadas aplicaciones de radiofrecuencia, en particular radares militares. Sus cualidades intrínsecas los hacen adecuados para una amplia gama de otras aplicaciones, y son uno de los principales competidores de los dispositivos de próxima generación para uso general de semiconductores.

El estudio de este semiconductor se ha enfocado principalmente a la fase wurtzita debido que esta estructura puede sintetizarse en películas delgadas con mayor facilidad. Sin embargo, la alta simetría cristalográfica de la fase zincblenda ofrece algunas ventajas: de manera efectiva, en esta fase no se presentan la polarización espontánea ni campos piezoeléctricos fuertes, se tiene una mayor movilidad de portadores, es más fácil obtener un material dopado tipo -p y se tienen mejores planos de corte [3].

Para sintetizar películas de nitrato de galio con una alta calidad cristalina, se utilizan principalmente dos métodos: La epitaxia metalorgánica en fase de vapor y la epitaxia por haces moleculares. La primera técnica, también llamada epitaxia organometálica en fase de vapor, permite el crecimiento de cristales por una pirólisis de los productos químicos constitutivos de la superficie del sustrato que ocurre en

GaN en fase wurtzita

Energía de banda prohibida	$E_g(200K) = 3.39 \text{ eV}; E_g(1,6K) = 3.50 \text{ eV}$
Difusividad térmica	$0.43 \text{ cm}^2/\text{s}$
Calor específico	$0.49 \text{ J}/(\text{g } ^\circ\text{C})$
Constante de red	$a = 3.189 \text{ \AA}; c = 5.185 \text{ \AA}$
Expansión térmica	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}; \Delta c/c = 3.37 \times 10^{-6} \text{ K}$
Conductividad térmica	$k = 1.3 \text{ W}/\text{Cm K}$
Índice de refracción	$n(1 \text{ eV}) = 2.33; n(3.38 \text{ eV}) = 2.67$
Constantes dieléctricas	$\epsilon_0 = 8.9; \epsilon_\infty = 5.35$
Mobilidad electrónica	$1500 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$

GaN en fase zincblenda

Energía de banda prohibida	$E_g(330K) = 3.2 - 3.3 \text{ eV}$
Constante de red	$a = 4.52 \text{ \AA}$
Índice de refracción	$n(3 \text{ eV}) = 2.9$

Cuadro 1.1: Propiedades físicas del nitruro de galio en fase wurtzita y en fase zincblenda [7].

una cámara a bajas presiones. Las estructuras semiconductoras estudiadas en este trabajo fueron sintetizadas por el segundo método.

1.1.2. Epitaxia por haces moleculares

La epitaxia por haces moleculares (EHM ó MBE, por sus siglas en inglés) es un proceso de crecimiento de películas delgadas en el que se depositan capas de material con una orientación definida sobre un sustrato cristalino. En este proceso, el crecimiento del material se da por la reacción de uno o más haces de átomos o moléculas con la superficie cristalina del sustrato bajo condiciones de ultra alto vacío (alrededor de 10^{-8} - 10^{-10} Torr). Se distingue de otras técnicas de síntesis epitaxiales porque permite el control preciso del flujo de moléculas y las condiciones de depósito [8].

La técnica fue desarrollada a principios de la década de los 1970s. Debido a los numerosos avances en materia de dispositivos de microondas y optoelectrónicos, se requería una disminución en las dimensiones de los materiales y mejores propiedades estructurales. En este contexto, las películas crecidas con otras técnicas de síntesis, como la deposición de vapor, no tenían propiedades ópticas ni eléctricas compara-

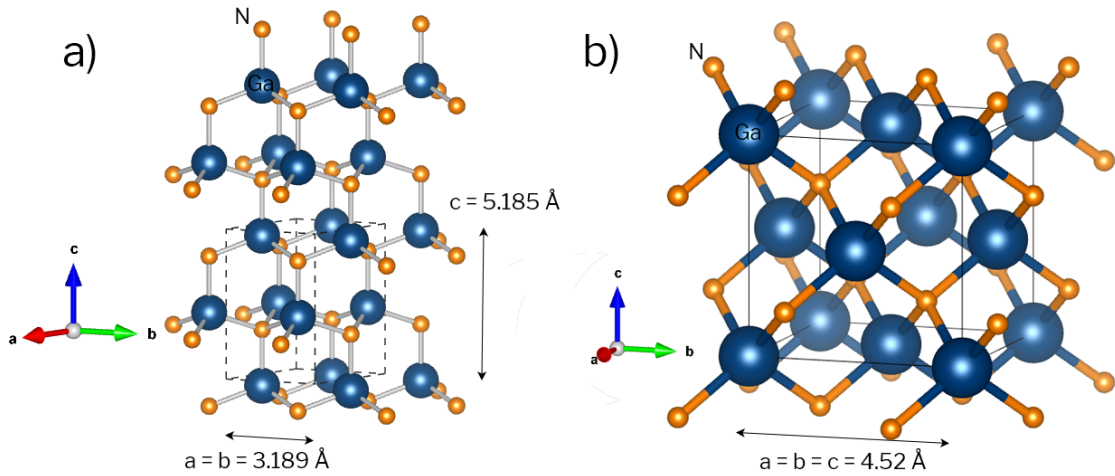


Figura 1.1: a) Representación de la estructura wurtzita de nitrato de galio. b) Representación de la estructura zincblenda del nitrato de galio [7].

bles a las que se crecían mediante EHM. Con el tiempo, esta técnica se convirtió en el estándar del estado del arte debido a la calidad de las películas resultantes, especialmente para la tecnología de GaAs.

Esencialmente, un sistema de EHM consiste en una cámara principal que se encuentra a ultra alto vacío, unida a celdas tipo Knudsen que proporcionan haces atómicos o moleculares de alta pureza dirigidos a la superficie de un sustrato. Cada celda contiene uno de los constituyentes elementales para los compuestos del semiconductor que se desea obtener, y emiten los haces a partir de la vaporización de los materiales efectuada en su interior mediante filamentos que permiten elevar su temperatura. Se escogen los valores para las diferentes temperaturas de cada celda en función de la composición de las películas delgadas. El flujo atómico puede bloquearse mediante obturadores de rápida acción. El sustrato, a su vez, está suspendido cerca de un calefactor que permite el control preciso de su temperatura y puede rotar para asegurar la distribución homogénea de los átomos sobre su superficie para producir películas de uniformidad y composición controlada a lo largo del plano. En la Figura 1.2 se muestra un diagrama esquemático de la sección transversal de un sistema de EHM con los componentes principales. En la Figura 1.3 se muestra una fotografía del sistema utilizado para la elaboración de las muestras en este trabajo.

De las condiciones anteriormente expuestas, podemos obtener las siguientes ven-

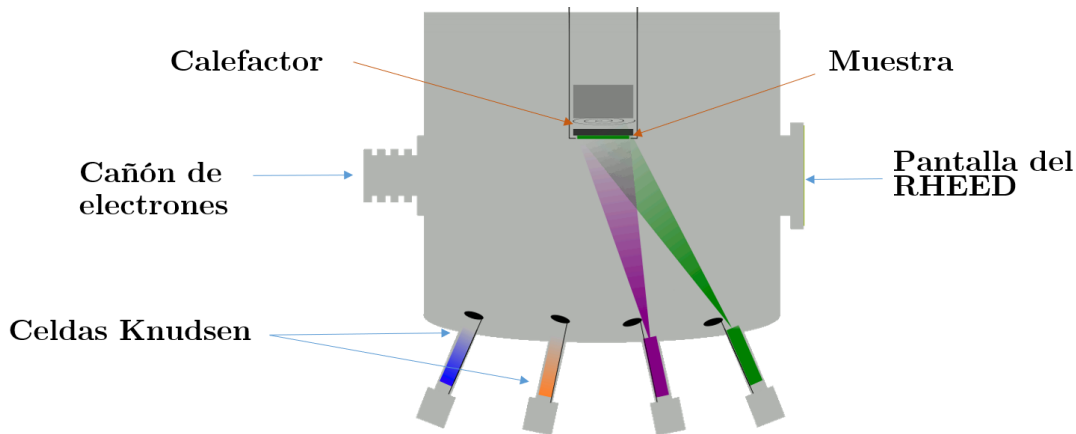


Figura 1.2: Sección transversal de un sistema de epitaxia por haces moleculares.

tajas al momento de sintetizar un material mediante esta técnica:

- La razón de crecimiento es lenta, de alrededor de $1 \mu\text{m}/h$, ó alrededor de 1 monocapa/ s , por lo que permite cambios en la composición o el dopante
- En comparación a otras técnicas, la temperatura de crecimiento es baja. Por ejemplo, para GaAs está entre 550 y 650 ° C
- La cámara a ultra alto vacío permite la incorporación de técnicas de caracterización *in situ*, como la espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X o la reflexión por difracción de electrones de alta energía
- Se puede realizar la deposición secuencial de diferentes materiales.

El crecimiento por epitaxia de haces moleculares está gobernado por la cinética de las moléculas y los átomos interaccionando con el sustrato. Los principales procesos que se deben considerar son la difusión, la incorporación al cristal, la desorción y la descomposición. Dependiendo de estos procesos, existen diferentes maneras de crecer el material. El modo por islas, o Volmer-Weber, se da cuando los átomos interaccionan más fuertemente entre sí que con el sustrato, dando origen a cúmulos tridimensionales de átomos, o islas. La formación de dichos cúmulos provoca, en general, superficies rugosas, pero puede aprovecharse para el diseño de puntos cuánticos. El crecimiento Frank-van der Merwe, o capa a capa, se da cuando los átomos

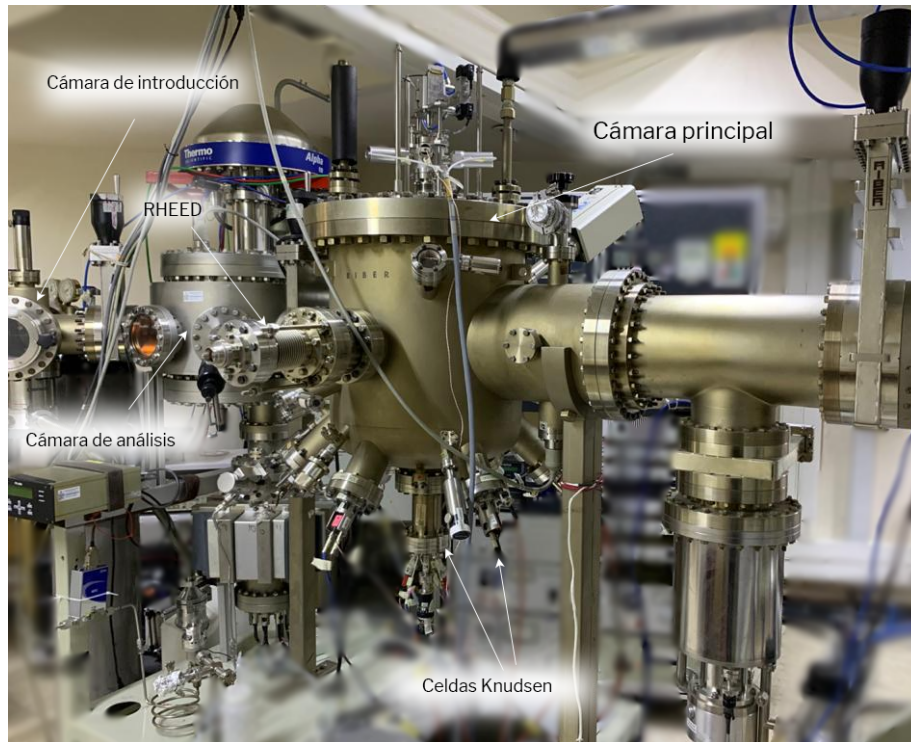


Figura 1.3: Vista de un sistema de epitaxia por haces moleculares que ilustra la posición de los componentes principales.

interaccionan de manera predominante con el sustrato, por lo que el material crece bidimensionalmente en capas lisas completamente formadas. El crecimiento Stranski-Krastanov es un proceso que se encuentra a medio camino entre el de capa a capa y el de islas. La transición de capa a capa a islas ocurre a un espesor crítico que depende de las propiedades del sustrato y la película delgada [9]. En la Figura 1.4 se muestra una representación de los tres modos principales de crecimiento.

1.1.3. Retos de la síntesis de Nitrato de Galio cúbico

Históricamente, ha existido una mayor atención en el estudio de la fase hexagonal del GaN que de su contraparte cúbica. Este hecho se debe, fundamentalmente, a la falta de sustratos cúbicos de alta calidad y que tengan una constante de red que sea razonablemente similar a la del GaN en esta fase metaestable. Además,

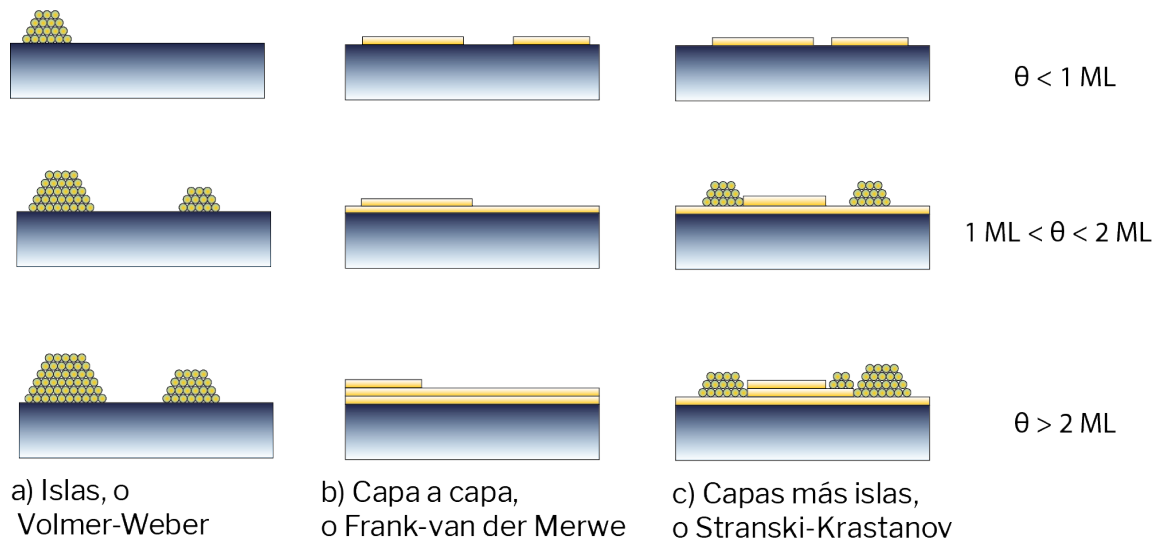


Figura 1.4: Representación esquemática de los modos de crecimiento que se tienen en la síntesis por epitaxia de haces moleculares.

energéticamente, los nitruros cúbicos en general son menos estables que los nitruros hexagonales correspondientes.

Sin embargo, en el caso de GaN cúbico se ha usado el zafiro, y con esto se ha logrado una buena calidad cristalina a pesar de que existe una diferencia entre las constantes de red de alrededor del 14% [10]. Por otro lado, algunos estudios se han enfocado en el uso de sustratos de carburo de silicio (3C-SiC(001)) para el crecimiento de GaN cúbico mediante epitaxia por haces moleculares [11]. Es posible, además, crecer c-GaN sobre óxido de magnesio y silicio.

A pesar de los resultados obtenidos con esta clase de materiales, las películas delgadas resultantes de los crecimientos presentan una alta densidad de defectos, así como una conductividad térmica relativamente baja. Aunado a esto, los costos para obtener esta clase de sustratos actualmente es alto, por lo que el estudio de alternativas es esencial para el desarrollo de nuevos dispositivos. Además, cada sustrato presenta ventajas y desventajas para ciertas aplicaciones (por ejemplo, el safiro se considera ideal para LED's de brillo bajo o medio, mientras que el carburo de silicio es idóneo para dispositivos de alta potencia) de tal manera que una mayor cantidad de opciones resulta de gran importancia [12].

Además de los sustratos, otra dificultad que se encontraba al momento de sinte-

tizar el GaN cúbico utilizando epitaxia por haces moleculares era la falta de fuentes de nitrógeno suficientemente estables, una condición que históricamente limitó el número de publicaciones en este tema. Con el desarrollo de mejores tecnologías, como fuentes de plasma de radiofrecuencia más estables, esto ha dejado de ser un impedimento para el crecimiento de heteroestructuras.

De esta manera, se ha logrado sintetizar la fase cúbica de GaN sobre sustratos de GaAs (001) mediante EHM. El proceso de crecimiento es posible a pesar de que el parámetro de red del sustrato es de alrededor de 5.65 Å [13], lo que representa un desfase de red con el GaN cercano al 25 %.

Se tienen, sin embargo, algunos problemas en las estructuras resultantes. Por ejemplo, se ha usado microscopia de transmisión de electrones de alta resolución en las películas de nitruro de galio cúbico para revelar la alta densidad de defectos planares propagándose a lo largo de los planos $\{111\}$ del GaN. Se ha demostrado que la mayoría de estos defectos se origina en las regiones desordenadas en la interfaz GaN/GaAs [14]. Se tienen también inclusiones de la fase hexagonal que se propagan a lo largo del crecimiento, pero que comienzan justamente en los primeros nanómetros del c-GaN. De esta manera, se piensa que los primeros pasos en el crecimiento de este material resultan cruciales para las propiedades de toda la película delgada.

Además de los defectos previamente mencionados, pueden encontrarse fallas de apilamiento, un defecto planar que consiste en una desviación en la secuencia de las capas de átomos que constituyen al material. En el contexto del GaN cúbico, una monocapa hexagonal puede considerarse una falla de apilamiento.

1.2. Síntesis del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$

1.2.1. El ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$

Este compuesto es uno de los más representativos de la familia de los antimonuros. Presenta una brecha prohibida directa que cubre un amplio rango: de 3 a 5 μm [15]. Su uso más conocido es en el ámbito de fotodetectores. Su brecha, además, es más pequeña que los compuestos InAs e InSb debido a que la dependencia de este parámetro con el contenido de Sb es parabólica. Su fase cristalina más estable de la zincblenda y no presenta polarización espontánea. Tiene, además, una alta

uniformidad en su composición. Además, el compuesto ternario es un candidato atractivo para aplicaciones de bajo voltaje, alta velocidad y espintrónica debido a su alta movilidad de electrones, velocidad de saturación y fuerte acoplamiento espín-órbita.

Su crecimiento ha sido realizado por diferentes técnicas, principalmente por deposición de vapor químico metalorgánico, epitaxia por haces moleculares y epitaxia de fase líquida. Ésta última es de especial interés ya que permite una alta razón de crecimiento y una alta calidad cristalina debido a que el proceso se realiza bajo equilibrio termodinámico.

En cuanto a los sustratos, es posible crecer este ternario con alta calidad cristalina sobre InAs y GaSb [16]. Las estructuras crecidas sobre GaSb son especialmente interesantes por su excelente rendimiento en diodos láser, fotodetectores y celdas termofotovoltaicas, además de que son sustratos más baratos que el InAs.

1.2.2. Epitaxia de fase líquida

El crecimiento de cristales por epitaxia de fase líquida está basado en la deposición de capas desde materiales fundidos sobre sustratos sólidos. Esto ocurre a temperaturas que son más bajas que la del material depositado. En condiciones donde se está cerca del equilibrio termodinámico se tiene un crecimiento rápido y uniforme. Para garantizar el crecimiento de muestras mediante este método, es necesario que las propiedades térmicas del sustrato y el material depositado sean similares, especialmente sus coeficientes de expansión térmica. De esta manera se facilita la nucleación y se disminuye la tensión entre los constituyentes de la heteroestructura.

Este método ocurre en una celda de crecimiento que usualmente es una cavidad rectangular. La configuración más usual es la de un arreglo llamado bote, que consiste en una plataforma móvil que puede deslizarse horizontalmente. El sustrato se coloca en una la cavidad (maquinada usualmente en un bloque de grafito de alta pureza), y la solución y solutos en un pozo en una tapa superior móvil. Inicialmente, los dos pozos se mantienen separados uno del otro. La celda de crecimiento se coloca dentro de un horno isotérmico horizontal y se calienta hasta la temperatura de saturación deseada para la composición de la solución,. Después de un tiempo adecuado para permitir que se establezca el equilibrio térmico, la posición del bote se ajusta para

poner la solución en contacto con el sustrato y la temperatura del horno se reduce lentamente. La solución se vuelve progresivamente sobresaturada conduciendo a la cristalización sobre el sustrato. Capas sucesivas de diferentes composiciones se pueden obtener mediante el uso de múltiples contenedores en el deslizador, que contienen las diferentes soluciones saturadas y ponen los contenedores en contacto secuencial con el sustrato [17]. En la Figura 1.5 se muestra una representación de la síntesis de materiales por epitaxia de fase líquida.

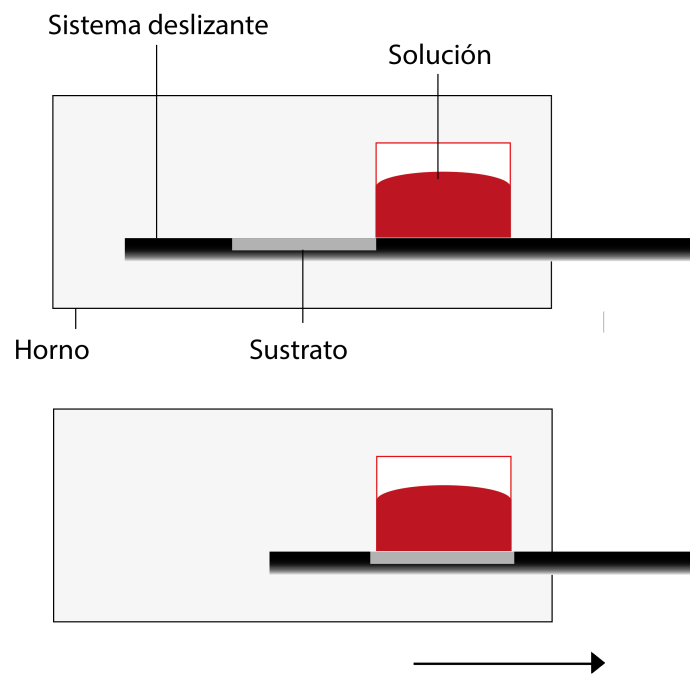


Figura 1.5: Representación esquemática de la síntesis de materiales usando Epitaxia de fase líquida.

1.2.3. Dificultades de la síntesis del ternario $InSb_xAs_{1-x}$

Para garantizar un buen crecimiento por EFL es necesario que la diferencia entre las constantes de red de la película semiconductora y el sustrato sea muy pequeña (normalmente menos del 1%). Por lo tanto, los sustratos adecuados para el crecimiento de EFL de $InSb_xAs_{1-x}$ incluyen sólo los compuestos InAs, InSb y GaSb, de manera que estudiar las condiciones de crecimiento y su influencia en las propiedades

de la película semiconductor resulta necesario para obtener las mejores propiedades posibles.

A pesar de que la calidad cristalina del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ crecido mediante EFL sobre GaSb es alta, la incorporación de Sb en el compuesto es un reto que no ha sido superado en la actualidad. Esto representa un problema principalmente debido a la no linealidad de la energía de la banda prohibida.

Debido a esto, se considerará el uso de sustratos de GaSb (001) con dopaje tipo n como una alternativa a los sustratos convencionales, que son semiconductores tipo p aunque no estén dopados intencionalmente, esto debido a la concentración de aceptores residuales relacionada a las vacancias de Ga y defectos de Ga en sitios de Sb. La motivación de esta elección es que las diferentes propiedades térmicas de este tipo de sustratos tiene el potencial de influir en el crecimiento de las películas delgadas del sustrato.

1.3. Espectroscopia fotoacústica

El título general de técnicas fotoacústicas engloba una serie de métodos de caracterización basados en un mismo fenómeno físico que involucra la generación de una onda acústica a partir de la absorción de pulsos de luz. Específicamente, aprovechan la conversión de luz modulada absorbida por algún medio en ondas acústicas que son registradas mediante un micrófono. A pesar de que esta clase de experimentos tiene una historia considerable, se han ido revitalizando recientemente. Estos métodos son utilizados principalmente para cuantificar las propiedades térmicas y ópticas de muestras de diversa naturaleza.

Este mecanismo sirve como método de caracterización de propiedades térmicas no destructivo, pues la luz que se utiliza para excitar la muestra estudiada no es lo suficientemente intensa como para que ocasione daños en su superficie. Además, no se tienen limitantes en cuanto al estado de las sustancias a estudiar, pues es posible caracterizar óptica y térmicamente sólidos, líquidos y gases. En conjunto, estas particularidades también posicionan a las técnicas fotoacústicas como una herramienta importante para investigar las propiedades de sistemas muy diversos, incluyendo los biológicos.

El proceso físico que sustenta todas las técnicas fotoacústicas fue descubierto por Alexander Graham Bell en 1880 como un subproducto de sus investigaciones sobre el fonógrafo, un dispositivo similar al teléfono, pero que transferiría un sonido mediante la absorción de luz modulada. El descubrimiento de este efecto, llamado fotoacústico, se debió al interés que se tuvo por descubrir un receptor apropiado que pudiera convertir efectivamente la luz en sonido. En su trabajo inicial, Bell describió [18] que un sólido iluminado por luz solar periódicamente interrumpida en una celda cerrada producía un sonido que podía escucharse con ayuda de tubos amplificadores. El breve entusiasmo inicial por el estudio del fenómeno resultó en una serie de experimentos que complementaron el trabajo de Bell, descubriéndose que se presentaba en una gran variedad de muestras y también cuando se utilizaban porciones no visibles del espectro solar para excitarlas.

Debido a que la detección de las ondas acústicas dependía de métodos directos de medición y a las restricciones tecnológicas de la época, la explicación del efecto se dio hasta 1976, casi un siglo después de su descubrimiento.

Cualitativamente podemos describirlo de la siguiente manera: los pulsos de luz entran a través de una ventana en la celda que contiene al sólido, llamada celda fotoacústica. Cuando la luz incide sobre la muestra, puede existir absorción por parte del sólido. Esta absorción ocasionará una variación en la temperatura que ocurrirá en la muestra. Una pequeña capa de gas en contacto con la muestra sufrirá procesos de expansión y contracción, actuando como un pistón y generando un cambio modulado en la presión interna de la celda fotoacústica. Esta diferencia de presión es la que puede ser detectada usando un dispositivo para amplificar el sonido, como un micrófono, que se conecte al interior de la celda. En la Figura 1.6 se ilustra este efecto.

Estas técnicas han demostrado ser útiles para la investigación en diferentes disciplinas. Así, por ejemplo, se ha utilizado la espectroscopia fotoacústica para obtener el espectro de absorción de muestras de sangre. Con esto, se ha logrado encontrar un vínculo entre los picos de absorción del tejido y la cantidad de hemoglobina presente, lo cual convierte a la técnica en un método potencial de análisis para enfermedades como la diabetes [19]. Bajo el mismo principio, se ha utilizado como método para medir la eficacia de tratamientos en cáncer hepático[20].

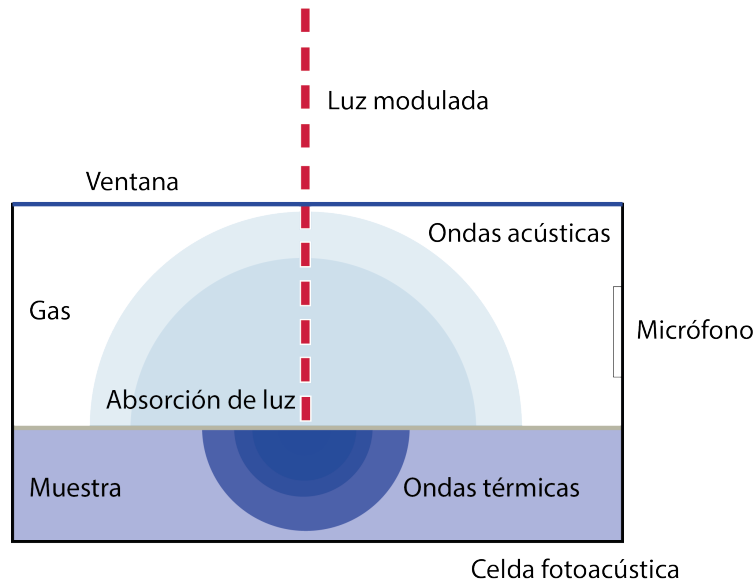


Figura 1.6: Representación esquemática del efecto fotoacústico.

Debido a que su costo es relativamente bajo, también se ha utilizado esta técnica para detectar fugas de dióxido de carbono [21]. Como la señal que se obtiene en el efecto fotoacústico proviene directamente de la absorción de la luz incidente sobre la muestra y no de la reflexión ni transmisión de la misma, algunas muestras pueden ser estudiadas exhaustivamente con esta técnica de caracterización. Así, por ejemplo, se han estudiado espectros en muestras de obsidiana a través de espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo. La obsidiana absorbe agua al exponerse al aire a una razón bien conocida, por lo que, con el tiempo, un material fabricado en este material presentará difusión del agua a través del mismo formando una banda angosta llamada banda o borde de hidratación. Al monitorear la intensidad de absorbancia a un número de onda igual a 1630 cm^{-1} , los bordes de hidratación entre aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ y $12\ \mu\text{m}$ pueden medirse con precisión y usarse para estimaciones de edad cronométricas de herramientas antiguas [22].

Al ser una técnica de caracterización que no es inherentemente destructiva para el tejido celular, la espectroscopia fotoacústica también ha sido utilizada en el ámbito de la ciencia de alimentos. Se ha logrado observar, por ejemplo, el espectro de absorción en la clorofila de hojas de diferentes plantas, como el maíz [23]. Por otro lado, se ha aprovechado esta técnica de caracterización para observar el efecto de la

irradiación láser en semillas, a través de sus propiedades ópticas, esto con el objetivo de determinar la cantidad de clorofila a y b de las hojas de plántula de muestras que han sido irradiadas [24]. Además, las técnicas fotoacústicas sirven como una valiosa herramienta de investigación en el estudio de la fotosíntesis en plantas.

Por otra parte, la técnica es relevante en la actualidad debido al desarrollo de nuevas tecnologías que permiten abaratar aún más los costos de los equipos necesarios para llevarla a cabo. Por ejemplo, se han presentado avances significativos en la reducción de costos de la tomografía rápida fotoacústica, una técnica que aprovecha el efecto para obtener imágenes de tejidos biológicos con un alto contraste óptico [25]. El desarrollo de micrófonos de bajo costo y del procesamiento de señales con procesadores de señal digital podrían ser los primeros pasos para la creación de instrumentos fotoacústicos micromecanizados totalmente integrados.

Dentro del contexto de la ciencia de materiales, la fotoacústica también se ha utilizado para caracterizar una amplia gama de compuestos. Principalmente se ha usado para determinar las propiedades ópticas de materiales semiconductores a través de procesos de transferencia de energía que generan calor. La mayoría de los métodos fototérmicos puede proporcionar información sobre las propiedades de transporte de los portadores en el material si la energía absorbida es mayor que la banda prohibida de energía. En este caso, se crea un exceso de portadores fotoinyectados en la banda de conducción, seguido de la desexcitación por colisión de electrones y fonones que se produce en la escala de picosegundos. Entonces, como los portadores emiten el exceso de energía a la red, se difunden a través de la muestra y se restablece el equilibrio por recombinación con los huecos en la banda de valencia. De esta manera, existe una diferencia significativa entre la señal fotoacústica que se registra usando luz con energía mayor a la banda prohibida de energía y la señal de luz generada con luz de energía menor [26]. Usualmente, se obtiene el valor de la banda prohibida de energía a partir de un ajuste lineal en la gráfica del cuadrado del coeficiente de absorción del material versus la energía del fotón para la banda prohibida directa, o la gráfica de la raíz cuadrada del producto entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón versus la energía del fotón para la banda prohibida indirecta.

Usando esta metodología, se han estudiado la banda prohibida de cristales de van der Waals [27], cambios de fase en el sulfuro de cadmio (CdS) [28], las propiedades

del fósforo de galio (GaP) [29], el confinamiento cuántico en películas de GaNAs [30] y la caracterización de películas de TiO₂ [31], por citar algunos ejemplos de investigaciones recientes que aprovechan las ventajas de la espectroscopia fotoacústica.

Además del ancho de banda prohibido, es posible analizar las propiedades térmicas de los materiales. Como la señal fotoacústica es un proceso que involucra la propagación de ondas de calor a lo largo del material, es posible obtener la difusividad térmica de los materiales. Esta cantidad es importante debido a que está relacionada con la conductividad térmica del material, su densidad y su capacidad calorífica a presión constante, y es una medida de qué tan rápido se propaga el calor en el material.

En materiales sólidos también resulta de importancia mencionar la efusividad térmica, que es la capacidad que tienen los materiales para intercambiar energía con el medio que los rodea, y es una cantidad que puede obtenerse con técnicas fototérmicas. Como la conductividad térmica κ se define como:

$$\kappa = \sqrt{\alpha}e, \quad (1.1)$$

donde e es la efusividad térmica, y α la difusividad térmica, a partir del cálculo de ambos parámetros se puede obtener una caracterización térmica completa de las muestras. Existen numerosos estudios derivados de la aplicación de las técnicas fotoacústicas a semiconductores, tales como GaAs, Si [32], Ge [33] y CdTe [34].

Siguiendo con las propiedades que pueden ser analizadas por las técnicas fotoacústicas, en el contexto de la ciencia de materiales, también es posible obtener, de manera experimental, la velocidad de recombinación superficial. En la superficie de un semiconductor, la red de átomos es interrumpida de manera abrupta. Al carecer de átomos vecinos con los cuales enlazarse, los del material forman enlaces suspendidos. Estos enlaces introducen estados electrónicos que están normalmente prohibidos en la estructura de bandas del material. En este caso, las superficies se convierten en sitios de alta recombinación de electrones y huecos. La velocidad de recombinación superficial, usualmente medida en cm/s , se utiliza para especificar este fenómeno. Como el tiempo de vida de algunos dispositivos depende de los portadores minoritarios de los semiconductores constituyentes, limitar la recombinación de superficies puede disminuir la velocidad a la que los portadores minoritarios se

eliminan, alargando así su vida útil, por lo que determinar experimentalmente este parámetro resulta ser de gran utilidad en dispositivos optoelectrónicos.

La velocidad de recombinación superficial depende de diversos factores. De manera explícita, depende del coeficiente de difusión de los portadores y del tiempo de vida de portadores, así como de la energía de brecha prohibida. De esta manera, conocer cualquiera de estas cantidades puede complementar el estudio de las propiedades de transporte de un material. Por ejemplo, se ha utilizado la espectroscopia fotoacústica para investigar la influencia de la difusión y recombinación de portadores en Teluro de plomo (PbTe) y Si [35] y la influencia del dopaje en la velocidad de recombinación superficial en materiales semiconductores [36]. En la Figura 1.7 se muestra un resumen de las posibles caracterizaciones que pueden realizarse mediante experimentos basados en el efecto fotoacústico.



Figura 1.7: Recapitulación de las propiedades térmicas (azul), ópticas y de recombinación de portadores (naranja) que pueden estudiarse en semiconductores con técnicas fototérmicas.

Finalmente, las técnicas fotoacústicas pueden emplearse para estudiar las propiedades de transmisión de calor entre diferentes materiales. A saber, se puede estudiar la conductividad térmica interfacial, que es una medida de la eficiencia con que el calor fluye de un material a otro en una heteroestructura. Este hecho se ha aprovechado para estudiar las propiedades térmicas de estructuras formadas por películas delgadas de GaN crecido sobre Si usando EHM [37].

Derivado de la versatilidad de las técnicas fotoacústicas y del auge en el interés por el crecimiento de estructuras novedosas en el contexto de los semiconductores III-V, el enfoque del siguiente trabajo es el de caracterizar térmicamente sustratos de GaAs (001) y muestras de c-GaN cúbico, así como sustratos de GaSb (001) de tipo n (dopadas con Te), de tipo n (no dopadas intencionalmente) y las heteroestructuras $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$.

De esta manera, el trabajo de investigación tuvo los siguientes objetivos:

- Estudiar las propiedades térmicas de los sustratos de GaAs y GaSb
- Aplicación de las ecuaciones del efecto fotoacústico en semiconductores para obtener la velocidad de recombinación superficial en las muestras estudiadas
- Determinar la validez de las técnicas fototérmicas como herramientas para el análisis de muestras crecidas mediante EHM y EFL
- Estudiar las condiciones de crecimiento para la obtención de películas delgadas de c-GaN con alta calidad cristalina y pureza.
- Estudiar la influencia en las propiedades térmicas del tipo de sustrato en el crecimiento de $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$.
- Obtención de la difusividad térmica de diversos materiales, como óxidos de aluminio, para la comprensión y familiarización de las técnicas fotoacústicas
- Obtención de la difusividad térmica de sustratos de GaAs (001)
- Crecimiento de muestras de c-GaN por EHM utilizando diferentes temperaturas de nucleación
- Cálculo de la velocidad de recombinación superficial de diversos materiales, como perovskitas, para la familiarización de las técnicas fotoacústicas empleadas para tal fin
- Caracterización térmica de la interfaz para estudiar las propiedades de transporte de calor entre las películas delgadas de c-GaN y el sustrato
- Utilización de técnicas complementarias de caracterización, como rayos X y fotoluminiscencia, para la correlación de los resultados de las propiedades térmicas y la calidad cristalina de las películas delgadas de c-GaN
- Estudio de las propiedades térmicas de sustratos de GaSb (001) tipo p y tipo n
- Estudio de la difusividad térmica del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ en función del tipo de sustrato

- Estudio de las propiedades superficiales de transporte para la determinación de la calidad cristalina de las muestras.

A manera de recapitulación, en las imágenes 1.8, 1.9 se muestra un esquema de la metodología utilizada para el desarrollo de los experimentos que se realizaron para llevar a cabo los objetivos.

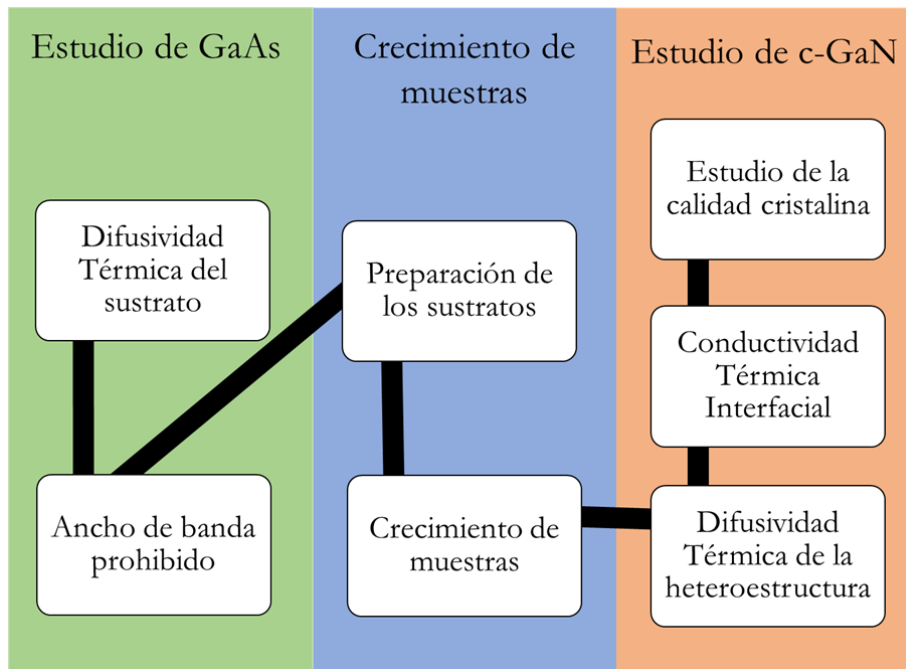


Figura 1.8: Estructura de la metodología a seguir para el estudio de propiedades térmicas de muestras de c-GaN crecidas sobre sustratos de GaAs (001).

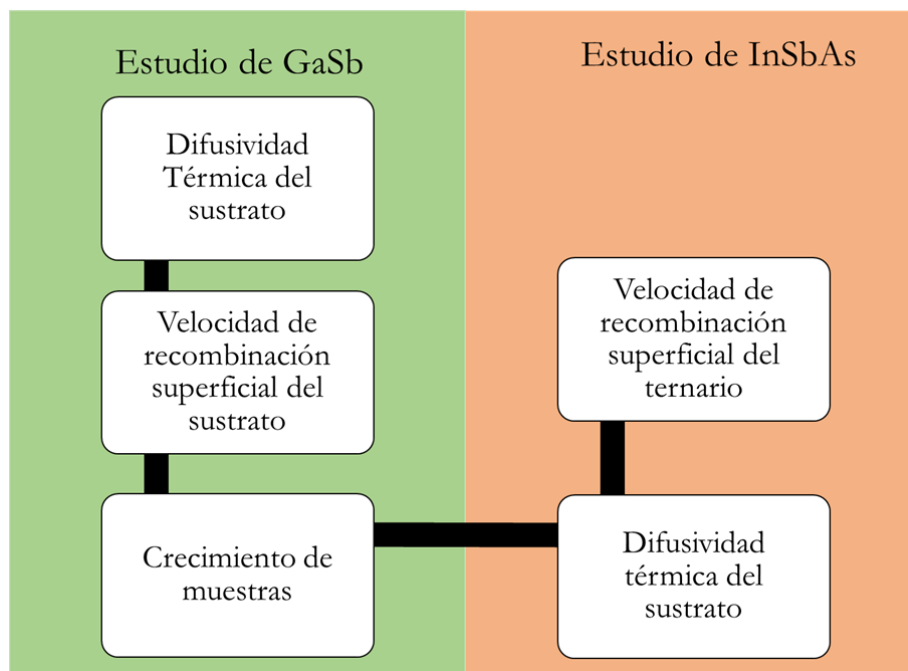


Figura 1.9: Estructura de la metodología a seguir para el estudio de propiedades térmicas de muestras del ternario crecido sobre sustratos de GaSb.

Capítulo 2

Teoría del efecto fotoacústico

2.1. Caracterización térmica de materiales

El modelo que describe de manera cuantitativa el efecto fotoacústico en sólidos es conocido como el modelo de pistón térmico, o de Rosenzweig y Gersho, debido a sus autores. El éxito de esta descripción teórica ha sido muy grande, pues ha jugado un papel fundamental para el desarrollo de técnicas de caracterización óptica y térmica de muy diversos tipos de muestras.

Como se ha mencionado, el efecto fotoacústico es la producción de una señal acústica a partir de la absorción de pulsos de luz por parte de un material que se encuentre en un entorno cerrado, llamado celda fotoacústica. La señal producida depende de diferentes parámetros físicos del sistema, entre los que destacan las propiedades ópticas y térmicas de la muestra, y las dimensiones de la celda fotoacústica. La generación de esta señal se debe al flujo periódico de calor que se transmite desde el sólido, que es calentado cíclicamente por los pulsos de luz, hacia una delgada capa de gas que lo rodea. Sólo una delgada capa de gas adyacente a la superficie, de aproximadamente 2 mm para una frecuencia de pulsos de 100 Hz, responde térmicamente al calentamiento periódico. Esta capa se expande y después regresa a su volumen inicial, por lo que puede considerarse un pistón vibrante que, en un entorno cerrado, ocasiona la señal acústica.

La figura 2.1 muestra un diagrama que representa el sistema de interés. Consideramos la celda fotoacústica como un cilindro que contiene a la muestra, que a

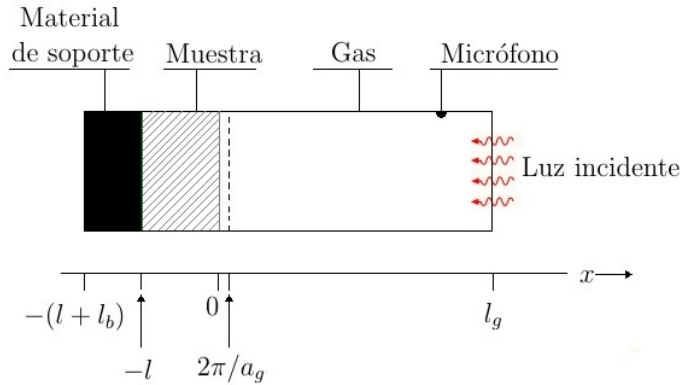


Figura 2.1: Representación esquemática de la celda fotoacústica, mostrando el sistema de referencia y la posición de la muestra, el material de soporte y la columna de aire.

su vez es un disco con grosor l y tiene el mismo diámetro que la base del cilindro. La muestra se encuentra montada de manera tal que una cara esté en contacto con el material de soporte y la cara contraria esté en contacto con la columna de aire contenida por la celda. Esta columna de aire tiene una longitud l_g . El espesor del material de soporte es l_b . Los pulsos de luz serán generados usando una fuente y un cortador de luz o *chopper* mecánico con una frecuencia ω .

Las condiciones de validez para este modelo son las siguientes:

- El sistema puede ser descrito unidimensionalmente,
- Ni la ventana ni el gas que rodea la muestra absorben luz,
- El material de soporte se considera mal conductor térmico,
- El micrófono detectará la presión promedio que se produce en la celda,
- La celda es relativamente pequeña, de manera que el flujo convectivo de calor sea despreciado,
- La longitud de la columna de gas es mucho mayor que la longitud de difusión térmica del gas, $l_g \gg (\frac{2\alpha_g}{\omega})^{1/2}$, donde α_g es la difusividad térmica del gas.

Bajo estos supuestos, es posible partir de las ecuaciones de difusión de calor del sistema soporte-muestra-gas para obtener una relación matemática entre el incremento de presión dentro de la celda fotoacústica δP y diferentes propiedades ópticas y térmicas del sistema completo. podemos expresar la ecuación de δP como [38]:

$$\delta P = Q \exp[i(\omega t - \pi/4)], \quad (2.1)$$

donde

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \quad (2.2)$$

$$= \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} a_g T_0 \kappa_s l_g (\beta^2 - \sigma_s^2)}$$

$$\times \left[\frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)} \right],$$

donde κ_s es la conductividad térmica del material, T_0 la temperatura ambiente, γ la razón de los calores específicos del gas, P_0 es la presión atmosférica, β es el coeficiente de absorción óptica de la muestra para la longitud de onda λ de los pulsos de luz, $\sigma_s = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}}$, donde α_s es la difusividad térmica de la muestra, r es $(1-j)\beta/(2a_s)$, b es $\kappa_b a_b / \kappa_s a_s$, donde $a_i = (\frac{\omega}{2\alpha_i})^{1/2}$ es el coeficiente de difusión térmica del material i (donde i puede ser g para denotar que se trata del gas, b para el soporte y s para la muestra), y g es $\kappa_g a_g / \kappa_s a_s$.

Una descripción completa de la obtención de esta expresión se encuentra en el apéndice A. Esta ecuación es la base para el entendimiento del fenómeno fotoacústico, y su derivación abrió las puertas para el estudio de numerosos casos específicos. Así, si consideramos que la muestra es un sólido opaco y térmicamente grueso ($\mu_s \ll l$, $\mu_s < \mu_\beta$, donde μ_β es la longitud de absorción óptica), podemos aproximar $\exp(-\beta l) \cong 0$, $\exp(-\sigma_s l) \cong 0$ y $|(1-i)\beta/2a_s| < 1$ para obtener:

$$Q \cong \frac{-i\mu_s \mu_s}{2a_g \kappa_s} \left(\frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \right) \beta \quad . \quad (2.3)$$

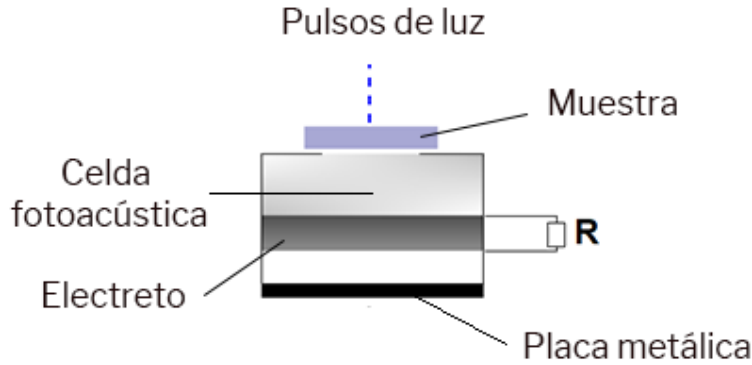


Figura 2.2: Representación esquemática del corte transversal de la configuración de celda fotoacústica abierta.

Esta expresión depende explícitamente de β , por lo que medir la amplitud de Q nos proporcionará información acerca de las propiedades ópticas de la muestra. Mientras se cumpla $\mu_s < \mu_\beta$, el sólido presentará una contribución al efecto fotoacústico. Además, Q varía respecto a la frecuencia como $\omega^{-3/2}$.

El enfoque del presente trabajo, sin embargo, se centra en el estudio de la difusividad térmica de diferentes muestras semiconductoras. Tomando como base la ecuación 2.2, es posible estudiar un caso interesante desde el punto de vista práctico. Si ahora consideramos un sistema compuesto únicamente por la muestra montada sobre un micrófono convencional de electreto mientras es iluminada con pulsos de luz, como se muestra en la figura 2.2, es posible encontrar una relación entre la variación del voltaje debido a la membrana del micrófono y las propiedades de la muestra.

Considerando el desplazamiento del electreto resolviendo la ecuación de movimiento de una membrana circular bajo tensión, tal como se describe en la referencia [39], es posible obtener la ecuación

$$V(t) = V_0 \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \frac{\delta P}{\gamma P_0}, \quad (2.4)$$

donde ω es la frecuencia angular de los pulsos usados para iluminar la muestra, γ es el factor adiabático, V_0 es una constante que depende de las propiedades del micrófono, τ es el tiempo de respuesta del micrófono y la variable δP es la variación de la presión, que puede obtenerse del modelo de Rosencwaig y Gersho.

Desarrollando esta expresión, y considerando que la muestra es térmicamente gruesa y ópticamente opaca, es posible encontrar una expresión para la señal del micrófono en función de la frecuencia f , la difusividad térmica de la muestra α_s y parámetros de la celda y del micrófono:

$$V = V_0 I_0 \tau \frac{\sqrt{\alpha_s \alpha_g}}{T_0 l_g \kappa} \frac{e^{-l\sqrt{\pi f/\alpha_s}}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau)^2}}, \quad (2.5)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz modulada, V_0 es una constante que depende del micrófono, l_g es el grosor de la celda, α_g es la difusividad térmica del aire, C es la capacitancia del micrófono y R su resistencia, y κ es la conductividad térmica de la muestra.

Esta configuración del experimento basado en el efecto fotoacústico recibe el nombre de celda fotoacústica abierta. La expresión 2.5 es de gran utilidad debido a que es posible realizar un experimento con la configuración que se muestra en la figura 2.3, en donde consideramos la frecuencia de los pulsos de luz f como una variable independiente, y podemos obtener el voltaje en función de ésta, por lo que es posible realizar un ajuste a los datos experimentales para obtener la difusividad térmica de la muestra, α_s , con un alto grado de precisión.

Existe, además, una configuración experimental que utiliza el hecho de que un experimento fotocústico registra tanto la amplitud como la fase de la señal del micrófono. Para esta variante, es necesario registrar las señales cuando se ilumina la muestra por la parte frontal y posterior. Así, la diferencia entre las fases de ambos experimentos está dada por [40]:

$$\tan \Delta\Psi = \tanh la_s \tan la_s, \quad (2.6)$$

donde $\Delta\Psi$ es la diferencia de la fase de la señal fotoacústica proveniente de la cara frontal y la fase de la señal de la cara posterior, a_s está dado por $a_s = \sqrt{\pi f/\alpha_s}$ y l es el espesor de la muestra.

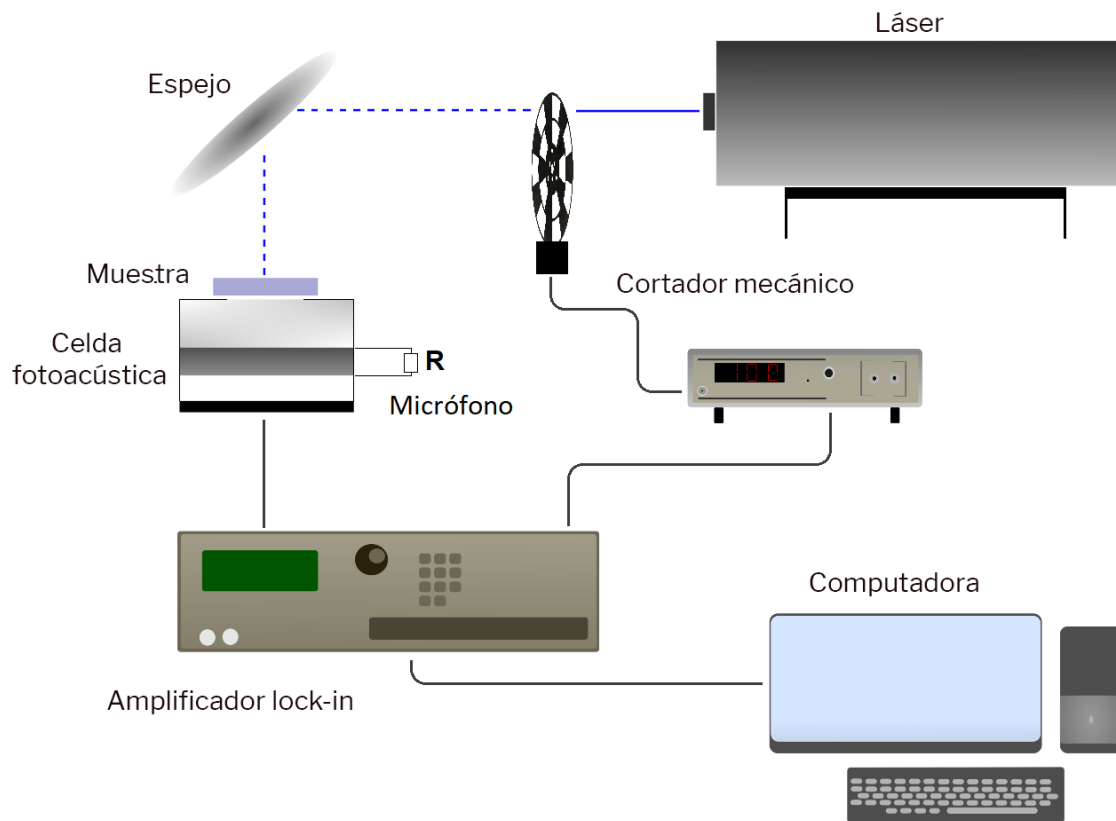


Figura 2.3: Representación esquemática de la configuración de celda fotoacústica abierta.

2.1.1. Estudio de la conductividad térmica de recubrimientos dieléctricos producidos por oxidación electrolítica de plasma de aluminio

Como se ha mencionado previamente, la difusividad térmica es un parámetro clave en el estudio de materiales que son interesantes en una multitud de contextos. Como parte de un trabajo previo a la caracterización de semiconductores, se realizaron estudios sobre las propiedades térmicas de recubrimientos dieléctricos producidos por oxidación electrolítica de plasma de aluminio con el fin de explorar las posibilidades de las técnicas fotoacústicas y de ejemplificar la clase de dependencias de la señal fotoacústica respecto a la frecuencia de modulación.

La motivación del trabajo se centra en el desarrollo de nuevos materiales dieléctricos con una alta conductividad térmica. Esta clase de compuestos es útil para la microelectrónica porque sirven de sumideros de calor. Como la miniaturización continua y el desarrollo de circuitos cada vez más complejos han incrementado las temperaturas generados por unidad de superficie de los chips, este tema ha atraído mucha atención en años recientes. Los requerimientos para un sumidero de calor efectivo incluyen propiedades eléctricas y mecánicas específicas debido a que una mala elección puede provocar un mal funcionamiento en el sistema. Por ejemplo, para el caso de la electrónica de potencia, los transientes de voltaje pueden ser transferidos desde el semiconductor al sumidero de calor. Esto provocaría ruido e interferencia en el desempeño del dispositivo.

Los cerámicos basados en aluminio, como el Al_2O_3 , presentan propiedades que los convierten en buenos candidatos para sumideros de calor. Tienen una excelente estabilidad química y un coeficiente de expansión térmica bajo, por lo que se han desarrollado diferentes estudios para producirlos. Uno de los métodos para el desarrollo de esta clase de cerámicos eléctricamente aislantes es el de oxidación electrolítica de plasma. En ésta, a través de una conversión electro-termoquímica se obtienen recubrimientos de óxidos sobre metales. La técnica se basa en la aplicación de un voltaje DC a una muestra inmersa en una solución electrolítica. Con bajos voltajes, los iones que contienen oxígeno son atraídos a la muestra, provocando la formación de una capa aislante en la superficie. Conforme aumenta el voltaje, se crean microarcos sobre el recubrimiento elevando la temperatura hasta que se funde la superficie. Este

proceso resulta en la formación de estructuras complejas que tienen, por lo general, gran resistencia a la corrosión y al desgaste.

Las muestras en este trabajo fueron obtenidas usando placas de aluminio puro que fueron sometidas a un voltaje de 350 V con un tiempo de trabajo de 60 % en modo potencioestático sumergidas en una solución de 40 g de silicato de sodio por cada litro de agua. Como se han observado diferencias en las propiedades dependientes de la frecuencia de excitación y en el tiempo de tratamiento, ambos parámetros fueron considerados como variables a lo largo de la obtención de las muestras. La difusividad térmica α de las muestras fue obtenida mediante un barrido de la frecuencia en un experimento de celda fotoacústica abierta. Se utilizó la línea de 488 nm de un láser de argón con una potencia de 70 mW. En la figura 2.4 se presenta un gráfico típico de la amplitud de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación de la luz incidente y el ajuste de la ecuación 2.5 a los datos experimentales.

De acuerdo con los resultados de este estudio, los recubrimientos tuvieron una difusividad térmica alta (entre 1.23 y 1.38 cm^2/s) y una elevada resistividad eléctrica. Esto sugiere que, en efecto, los materiales producidos pueden ser buenos candidatos como sumideros de calor en la industria de la microelectrónica. Más detalles de nuestro trabajo pueden consultarse en la referencia [41].

2.2. Estudio de la conductividad térmica interfacial a través de técnicas fotoacústicas

Una de las aplicaciones de las técnicas fotoacústicas más interesante es la del estudio del transporte de calor a través de una interfaz que conecta a dos materiales diferentes. Si asumimos que la muestra es una heteroestructura, podemos considerar la conductividad térmica interfacial η como una cantidad representativa de la conducción del calor a través del sistema. Esta cantidad es la razón de calor que fluye a través de la interfaz debido a la diferencia de temperatura entre los dos materiales. Esto es

$$-\kappa_1 \frac{dT_1(x, t)}{dx} = \eta [T_1(x, t) - T_2(x, t)]$$

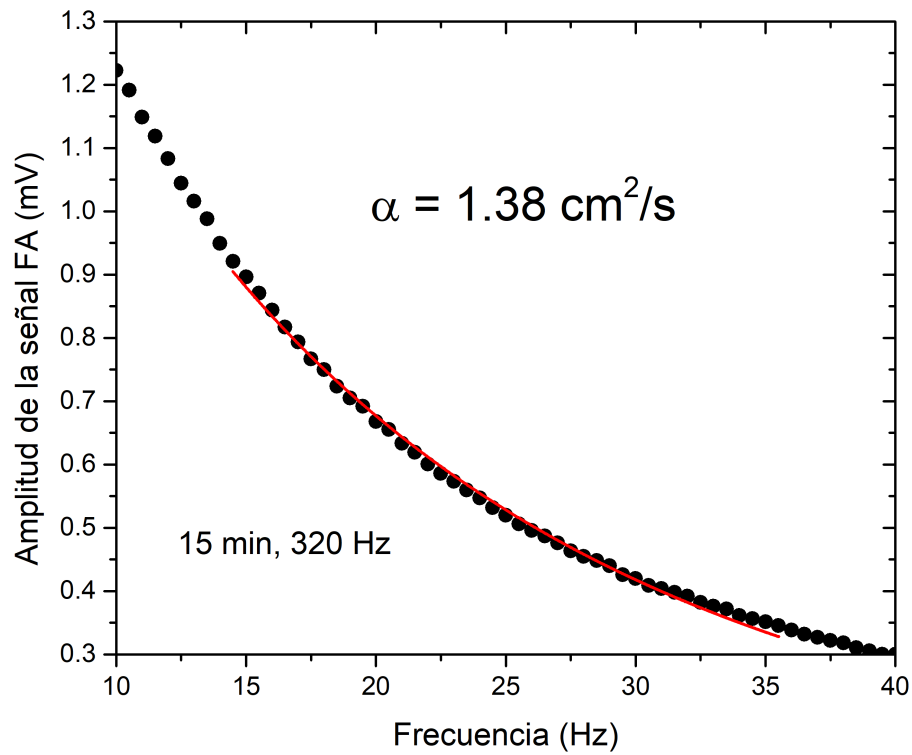


Figura 2.4: Amplitud de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación para la muestra que se mantuvo bajo el tratamiento electrolytico durante 15 minutos bajo un potencial de 320 Hz (puntos) y el mejor ajuste a la ecuación 2.5 (línea roja).

donde T_i es la solución para la ecuación de difusión de calor del material i y κ_i su conductividad térmica, donde i puede ser el material frontal (1) o posterior (2) respecto a la incidencia de la luz. Físicamente, el parámetro η es infinito cuando representa un contacto térmico perfecto, mientras que tiene un valor finito cuando la fluctuación de la temperatura es discontinua en la interfaz.

Los factores que más influyen en el valor de η en una heteroestructura son el desorden creado por una combinación de una mala adherencia química y mecánica, la incorporación no intencionada de impurezas al detener momentáneamente el crecimiento o una diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales constituyentes [42].

Si consideramos que la heteroestructura está compuesta por una capa delgada crecida sobre un sustrato, es posible usar la siguiente ecuación para determinar la conductividad térmica interfacial a partir de la difusividad térmica efectiva del sistema α_s [43–46]:

$$\frac{1}{\alpha_s} = \frac{1}{\alpha_{\text{sus}}} \left(\frac{\kappa_{\text{sus}}}{2\eta d_{\text{sus}}} + 1 \right), \quad (2.7)$$

donde κ_{sus} es la conductividad térmica del sustrato, d_{sus} su espesor, y α_{sus} su difusividad térmica. Los detalles de la obtención de esta expresión matemática se discuten en el apéndice B.

2.3. Teoría del efecto fotoacústico en materiales semiconductores

Como se ha mencionado anteriormente, la señal fotoacústica que produce un material está directamente relacionada con la cantidad de luz absorbida por la muestra y que es convertida en calor. En particular, esta conversión se da a través de procesos de desexcitación no radiativos que dependen de la naturaleza de la muestra que se esté analizando. Así, para el caso de los semiconductores, la señal no depende sólo de las propiedades ópticas sino de transporte, tales como el tiempo de vida medio de los portadores, la longitud de difusión y la velocidad de recombinación en la superficie.

Esto último puede explicarse de la siguiente manera: cuando la luz es absorbida, se

genera un exceso de portadores en el semiconductor. Este exceso se difunde a través del material y se reestablece el equilibrio usando la energía en exceso emitiendo luz y generando calor. La técnica fotoacústica responde sólo a la fracción de la energía que es convertida en calor. Esto se debe esencialmente a las transiciones intrabanda en el bulto, recombinación banda-banda, recombinación a través de centros intermediarios en el bulto (imperfecciones en la red o impurezas) y a recombinaciones noradiativas que ocurren en la superficie [35].

Partiendo de la expresión para la fluctuación de la presión dada por las ecuaciones del modelo de Rosencwaig y Gersho, citadas en las ecuaciones 2.1 y 2.2, podemos considerar el caso de una muestra semiconductor. La fluctuación de temperatura θ tendrá entonces tres contribuciones para un cristal sin impurezas ni imperfecciones:

1. La termalización no radiativa intrabanda instantánea de los portadores con energía mayor a la de la brecha prohibida del material, E_g ;
2. La recombinación no radiativa en el volumen, que depende del tiempo de vida de los portadores τ y de la densidad de portadores fotoexcitados;
3. La recombinación no radiativa en la superficie, que depende de la velocidad de recombinación en la cara frontal v y de la velocidad en la cara posterior v_0 .

Con esto, es posible encontrar una solución a la ecuación de difusión de portadores y, a su vez, encontrar una expresión para la fluctuación de temperatura en la cara de incidencia de la luz en el experimento fotoacústico. Así, considerando muestras térmicamente gruesas, y usando frecuencias para los pulsos de luz que cumplan con la condición $\omega\tau \ll 1$, la señal está dada por [32]

$$\delta P = \frac{2\varepsilon I_0 P_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \left\{ \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} e^{-l_s \sigma_*} + \frac{F \sigma_s}{D \Gamma \tau} \left[\frac{1}{\sigma_s^2 - \Gamma^2} + \frac{v \tau}{\sigma_s} \right] \right\}, \quad (2.8)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz modulada, P_0 es la presión atmosférica, T_0 es la temperatura ambiente, l_g es el espesor de la cámara fotoacústica, σ_g es el coeficiente complejo de difusión térmica del gas, σ_s el coeficiente complejo de difusión térmica de la muestra. κ es la conductividad térmica, $\varepsilon = E_g/h\nu$ (con h la constante de Planck y ν la frecuencia de los fotones usados para excitar a la muestra), F es una cantidad que no depende de la frecuencia de modulación de la luz, D es el coeficiente

de difusión de los portadores y $= \Gamma 1/\sqrt{D\tau}$. El proceso para obtener esta expresión se encuentra en el apéndice C.

De esta ecuación se desprenden algunas observaciones: el primer término entre los corchetes corresponde a la componente de difusión térmica usual, prevista por el modelo de Rosencwaig y Gersho, cuya dependencia es $e^{-a\sqrt{f}}/f$, donde f es la frecuencia de modulación.

El segundo término entre corchetes, por otro lado, tiene una dependencia del tipo $f^{-1,5}$ y corresponde a la recombinación no radiativa en el volumen, mientras que el último término varía como f^{-1} y se debe a la recombinación no radiativa en la superficie. Considerando un régimen de altas frecuencias, entonces, es posible considerar sólo los dos últimos términos en corchetes (cuando $|\sigma_s|^2 \gg \Gamma^2$) para simplificar la ecuación a

$$\delta P = \frac{2\varepsilon I_0 P_0 F}{T_0 l_g \sigma_g k_s D \Gamma \tau} \left[\frac{1}{\sigma_s^2 - \Gamma^2} + \frac{v\tau}{\sigma_0} \right], \quad (2.9)$$

y de ésta, al ser una cantidad compleja, se puede obtener la fase de la señal como $\phi = \pi/2 + \Delta\phi$, donde

$$\tan(\Delta\phi) = \frac{(aD/v)(\omega\tau_{\text{eff}} + 1)}{(aD/v)(1 - \omega\tau_{\text{eff}}) - 1 - (\omega\tau_{\text{eff}})}, \quad (2.10)$$

donde $\tau_{\text{eff}} = \tau[(D/\alpha_s) - 1]$. Esta relación es importante debido a que es posible realizar un montaje experimental para obtener la señal fotoacústica de un semiconductor en función de la frecuencia de los pulsos de luz f , y con esto hacer un ajuste a la función 2.10 para estimar la velocidad de recombinación superficial y el tiempo de vida de los portadores. Un ejemplo de la fase de la señal fotoacústica para un semiconductor se encuentra en la Figura 2.5.

Recordando una vez más que una de las principales características de las técnicas fotoacústicas es que es posible obtener tanto la amplitud como la fase de la onda acústica generada a partir de la absorción de luz por parte del material. Esta metodología para estudiar las propiedades de transporte resulta ser, entonces, una herramienta excepcional para la caracterización de materiales semiconductores.

Por otro lado, la velocidad de recombinación superficial v es un parámetro que juega un papel fundamental en las aplicaciones de los materiales semiconductores. En

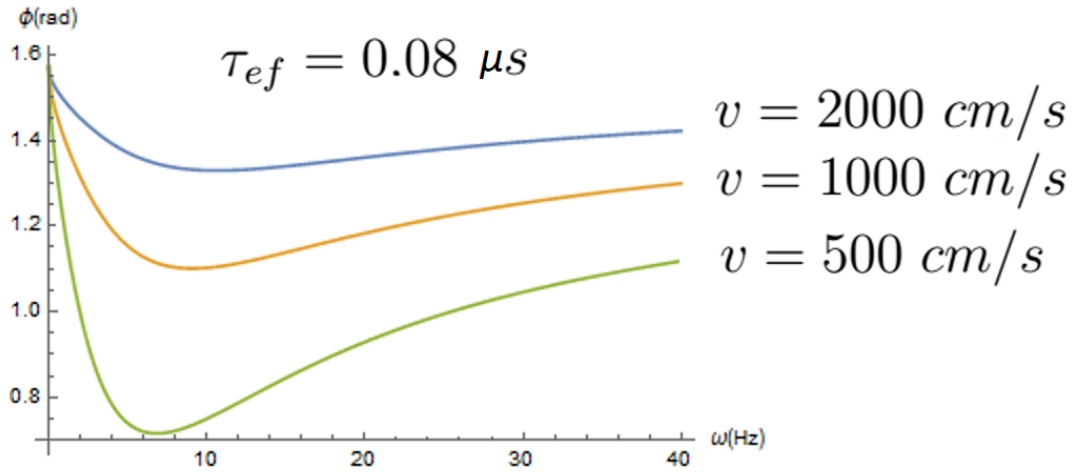


Figura 2.5: Gráfica de la expresión 2.10 considerando diferentes valores para la velocidad de recombinación superficial y considerando valores típicos de semiconductores de brecha directa como el de CdTe.

general, cualquier defecto promueve la recombinación de portadores. Si consideramos un modelo simple para un cristal como el que se muestra en la figura 2.6, es posible observar que la superficie de un semiconductor representa una grave alteración de la red cristalina, por lo que esta zona tiene una alta tasa de recombinación, causando una disminución de portadores minoritarios en esta región. Esto genera un gradiente de concentración, por lo que existe un flujo de portadores minoritarios que viajan desde el bulto. La tasa de recombinación está limitada por esta velocidad, usualmente medida en cm/s .

Otro factor a considerar es que en la superficie existen enlaces libres que aumentan la recombinación, aumentando a su vez la velocidad de recombinación superficial. El número de enlaces colgantes depende a su vez del área. Así, la velocidad de recombinación superficial es útil para estudiar la rugosidad de las superficies de semiconductores, los defectos en la red cercanos a la superficie y métodos de pasivación.

En la siguiente sub-sección describimos un ejemplo de la aplicación de la teoría del efecto fotoacústico en semiconductores para encontrar la velocidad de recombinación superficial en películas delgadas semiconductoras.

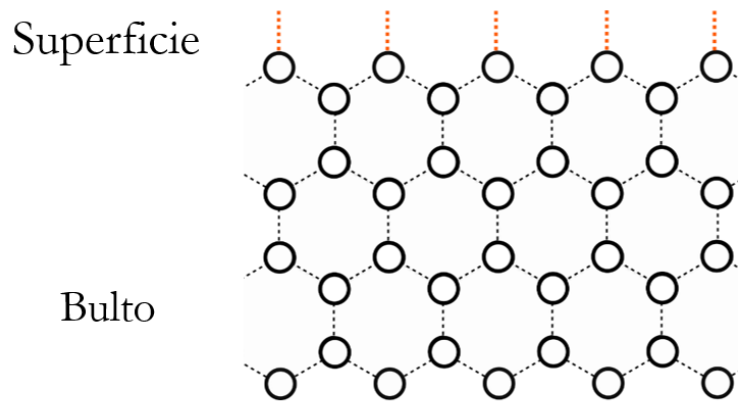


Figura 2.6: Representación de la red cristalina de un semiconductor. En color naranja se muestran los enlaces colgantes.

2.3.1. Teoría del efecto fotoacústico aplicada al estudio del contenido de Germanio de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{Se}_4$

Como parte de un estudio preliminar a la caracterización de muestras crecidas mediante EPH, se analizaron las propiedades de transporte de semiconductores $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{Se}_4$ crecidos mediante evaporación térmica secuencial [47]. El enfoque del trabajo fue el de analizar la influencia del contenido de Germanio en la velocidad de recombinación superficial en este material, utilizando la metodología descrita en esta sección.

El compuesto $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{Se}_4$, parte de la familia de las kesteritas, es interesante en el contexto de la ciencia de materiales porque se han reportado celdas solares basadas en este semiconductor con eficiencias de alrededor de 11.6% [48]. Uno de los retos que se encuentran al momento de incorporar este material al panorama de la tecnología de celdas solares es la presencia de centros de recombinación en el bulto y estados superficiales e interfaciales, lo que ocasiona una baja vida media de portadores minoritarios y, en consecuencia, valores bajos para la longitud de difusión. La incorporación de germanio (Ge) ha sido estudiada como un mecanismo para aumentar la calidad cristalina de la estructura de la kesterita ya que se ha reportado que no modifica las propiedades ópticas del material y que mejora la morfología de

las películas delgadas.

Así, utilizando un arreglo experimental de celda abierta, fue posible estudiar la velocidad de recombinación superficial y el tiempo de vida medio de los portadores minoritarios utilizando el efecto fotoacústico. Para crecer las muestras se utilizaron sustratos de vidrio y el siguiente orden y grosor de las capas depositadas: Cu (83 nm)/Sn (248 nm)/Cu (112 nm)/Zn (174 nm)/Ge (10-30 nm). Los metales fueron depositados manteniendo temperatura ambiente y bajo una rotación de 60 *rev/min*, bajo una presión de 10^{-6} Torr. Con estas condiciones se formaron 4 compuestos en donde se obtuvieron espesores para la capa de Ge de 10, 15, 25 y 30 nm.

Para la caracterización fotoacústica, se utilizó un micrófono de electreto, un arreglo experimental como el que se muestra en la figura 2.3 con una láser de argón de 488 nm de longitud de onda con 70 mW de potencia. La frecuencia fue modulada con un cortador mecánico. La señal fue amplificada por un amplificador lock-in (SR-850) y se obtuvo la amplitud y la fase en función de la frecuencia para todas las muestras. El ajuste se realizó utilizando la expresión 2.10 y tomando cantidades proporcionales a v y τ como los parámetros de ajuste.

Los resultados obtenidos fueron correlacionados con mediciones de utilizó microscopia de fuerza atómica para estudiar la rugosidad de la superficie de las películas semiconductoras, obteniendo un promedio de un área de análisis de $10 \times 10 \mu m^2$. Los resultados de ambas caracterizaciones se muestran en la figura 2.7, en el que se muestra la fuerte dependencia de la velocidad de recombinación superficial y la rugosidad promedio de la superficie, ambos efectos relacionados a su vez con el grosor de la capa de Ge.

Los datos obtenidos a partir de estas caracterizaciones concuerdan con los reportados anteriormente en la literatura, por lo que la caracterización de las propiedades de transporte a través de las técnicas fotoacústicas resultó certera. Los detalles y las conclusiones relacionadas al contexto de las kesteritas pueden consultarse en el artículo [47].

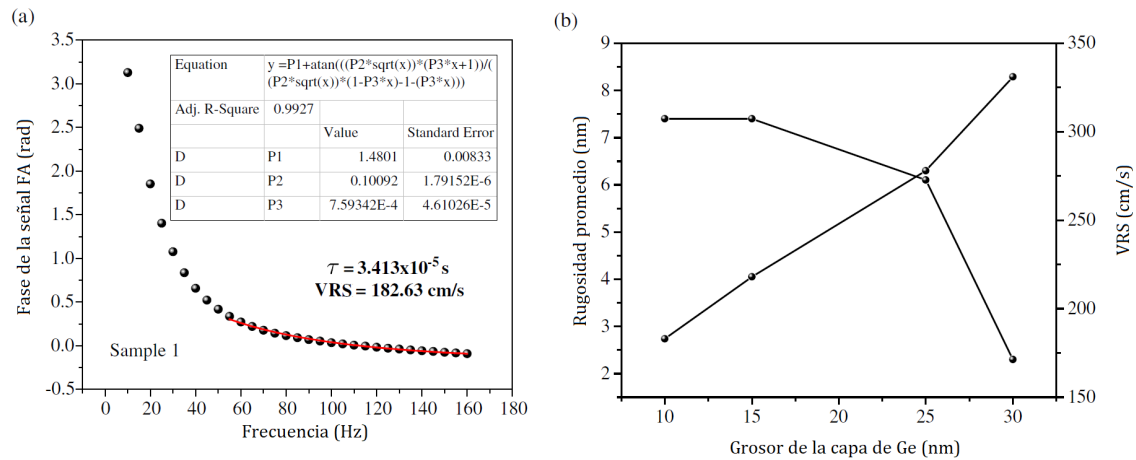


Figura 2.7: (a) Dependencia de la Fase de la señal fotoacústica para la muestra con una capa de Ge de 10 nm. (b) Dependencia de la rugosidad y la velocidad de recombinación superficial del grosor de la capa de Germanio.

Capítulo 3

Estudio de muestras de GaN cúbico crecidas por Epitaxia por haces moleculares

3.1. El papel de la temperatura de nucleación

Para el desarrollo del presente trabajo, se crecieron muestras de nitruro de galio cúbico sobre sustratos comerciales de GaAs (001). Como se ha mencionado, uno de los principales retos para el crecimiento de este material en su fase cúbica es la dificultad para encontrar un sustrato adecuado [49]. Para producir la capa de nucleación se utiliza una sobrepresión de arsénico, ya que actúa como surfactante para después ser sustituido por átomos de nitrógeno. Podríamos considerar las siguientes etapas en el proceso: cuando la capa de GaAs comienza a someterse al flujo de nitrógeno comienza el crecimiento de c-GaN estresado y el intercambio de aniones As por N. Este punto es crucial debido a que las condiciones de flujo y presión influyen enormemente en las propiedades de la película delgada resultante. Después comienza el relajamiento de GaN con la estabilización de la estructura. Siguiendo este proceso, se han sintetizado muestras que presentan la constante de red del GaN $a=0.452$ nm y una pureza de fase de GaN cúbica cercanas al 98.5% [50]. En las estructuras resultantes se observan fallas de apilamiento desde la interface, esto originado por las diferencias en las constantes de red de las estructuras cúbicas de GaAs y GaN.

Esta clase de defectos tienen estructuras piramidales a lo largo de los planos (1-1) y (-111) con una inclinación de 54.7° respecto al sustrato. La incorporación de la componente hexagonal, sin embargo, no proviene de la interface inmediatamente, sino de algunos nanómetros después de ésta.

3.2. Crecimiento de las muestras

Se crecieron cinco muestras de c-GaN utilizando un sistema Riber C21 de Epitaxia por Haces Moleculares equipado con una fuente de plasma para producir los átomos de nitrógeno. Los sustratos utilizados fueron calentados hasta los 585°C bajo una sobrepresión de arsénico para hacer una desorción de los gases de la atmósfera en el material. Después de eso, se cerció una capa epitaxial de 200 nm de GaAs a una temperatura de 590°C , empleando una presión equivalente de haz de Galio (BEP_{Ga}) de $2.58 \times 10^{-7}\text{ Torr}$, y una presión de Arsénico (BEP_{As}) de $7.59 \times 10^{-6}\text{ Torr}$. La temperatura luego se incrementa hasta el valor T_{Nucl} , que en esta serie de crecimientos será la variable independiente, y se crece una capa de nucleación de c-GaN con $BEP_{Ga} = 1.95 \times 10^{-7}\text{ Torr}$. En esta etapa del crecimiento, resulta importante destacar que otra de las principales variables es el flujo de N, que a su vez fue producido una fuente de radiofrecuencia que opera a 150 W de potencia con un flujo de 0.25 ccm .

La temperatura de nucleación cambió de 650 hasta 700°C . Esta capa fue crecida bajo una sobrepresión de Arsénico para proteger la superficie de nitrificación y para promover el crecimiento de la red cúbica. Después de treinta segundos, el flujo de Arsénico fue interrumpido y la temperatura fue incrementada hasta 720°C , donde la capa de GaN final fue depositada con un espesor de 166 nm . El proceso de síntesis está representado en la figura 3.1.

3.3. Propiedades térmicas de la interfaz c-GaN/GaAS

La presencia de la capa de GaN en la heteroestructura juega un rol crucial en sus propiedades térmicas efectivas, esto a pesar de la diferencia en dimensiones del sustrato y la película delgada, mostradas en la figura 3.2.

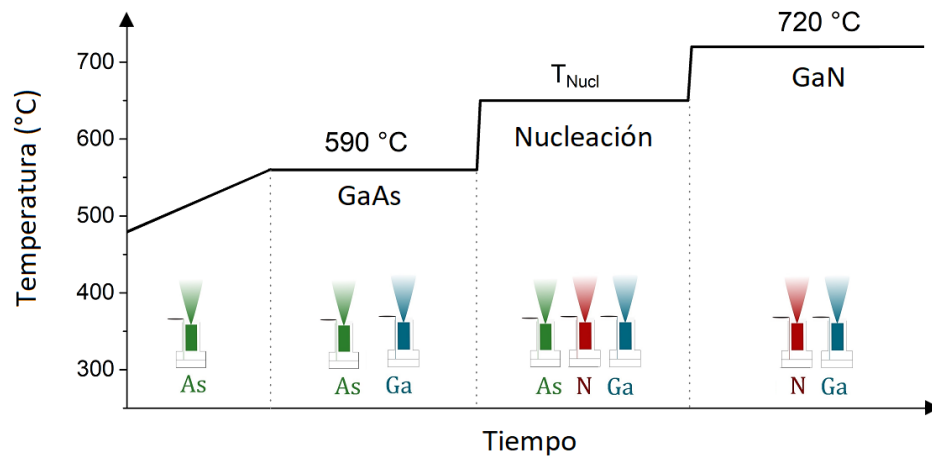


Figura 3.1: Representación de los principales valores para las temperaturas usadas en el crecimiento epitaxial de las muestras.

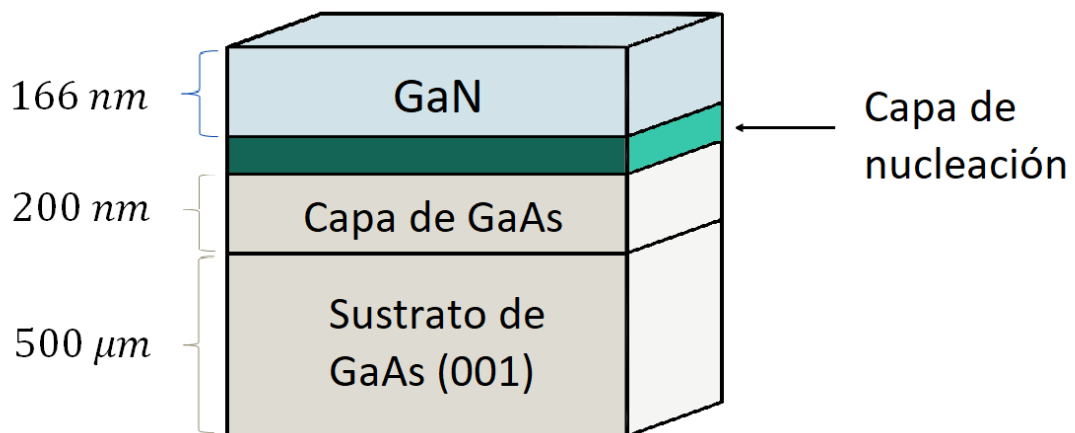


Figura 3.2: Espesor de los materiales que componen la estructura.

Así, utilizando la expresión 2.5, se elaboró un estudio de la señal fotoacústica en función de la frecuencia con un montaje experimental como el que se muestra en la figura 2.2. Para iluminar la superficie de las muestras se utilizó la línea de 488 nm de un láser de iones de Argón con una potencia de 70 mW, y la frecuencia fue modulada por un cortador mecánico antes de llegar a la muestra. Las muestras se fijaron, cada una, usando grasa de vacío sobre un micrófono de electreto convencional, y la señal registrada fue amplificada por un lock-in.

Los resultados se muestran en la figura 3.3. Para determinar el rango de análisis de la frecuencia, se consideró que el espesor de la heteroestructura determinaba que la frecuencia a partir de la cual la heteroestructura era térmicamente gruesa era $f_c = \alpha/d^2\pi = 39,47 \text{ Hz}$, esto si tomamos el valor de la difusividad reportado para el GaAs, $\alpha = 30 \text{ mm}^2/\text{s}$ [51], como una aproximación a la posible difusividad efectiva.

Destaca de manera inmediata la dependencia de los valores para la difusividad térmica efectiva de las muestras con los cinco diferentes valores que se escogieron para la temperatura de nucleación. La muestra sintetizada con una temperatura de 700 °C tuvo la difusividad térmica más alta de la serie. Conforme este valor disminuyó, se obtuvieron valores más bajos para la difusividad. Esto podría deberse, parcialmente, a la calidad del contacto térmico que existe entre el c-GaN y el GaAs, pues, como se ha comentado previamente, la propagación del flujo de calor es peor cuando existen defectos en la interfaz o diferencias sustanciales entre las propiedades térmicas de los constituyentes de una heteroestructura. Estos resultados sugieren que una temperatura más alta permite la nucleación necesaria para el crecimiento de c-GaN con una cantidad menor de defectos.

Los defectos en la interfaz impactan en la difusividad térmica efectiva a través de la conductividad térmica interfacial η . Así, considerando la ecuación 2.7, podemos estudiar el comportamiento de este parámetro en función de la temperatura de nucleación. Para esto, consideramos que el sustrato es el material etiquetado como 1 debido a que consideramos el caso de la celda fotoacústica abierta y, por lo tanto, una iluminación trasera. Los detalles de esta elección se encuentran en el Apéndice B. Los resultados pueden observarse en la figura 3.4.

Como puede observarse, el valor más alto para η , y por lo tanto la muestra con un mejor contacto térmico, es nuevamente la que corresponde a la que fue sintetizada con

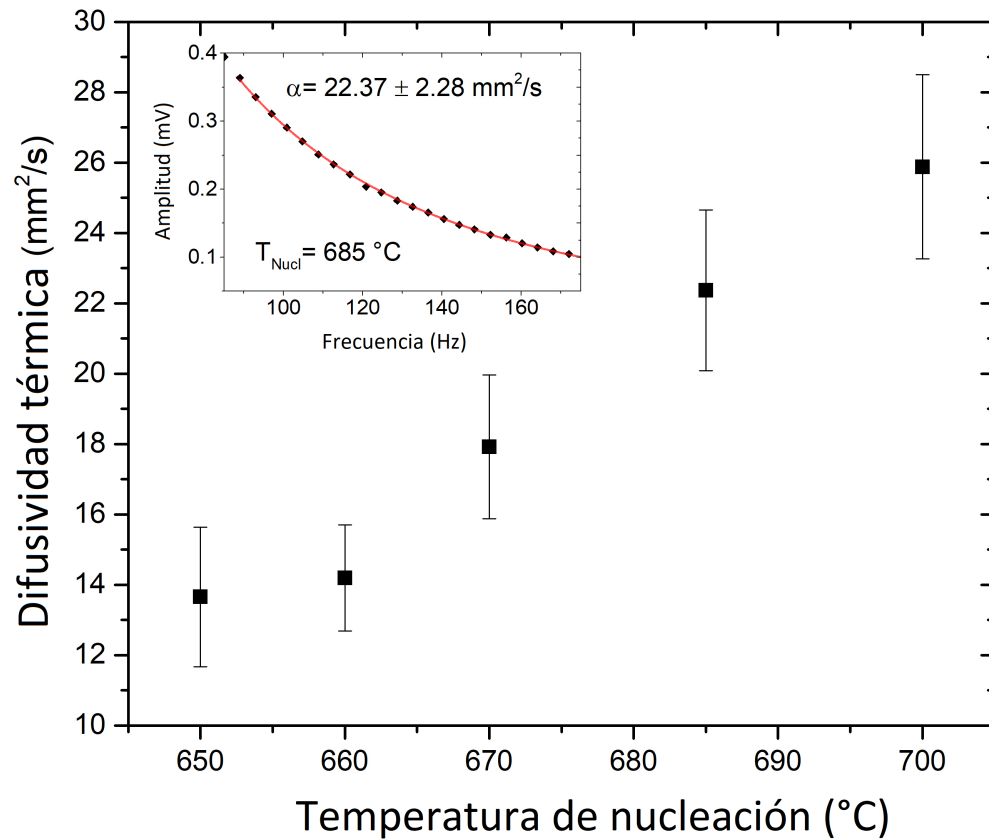


Figura 3.3: Difusividad térmica efectiva de las muestras como una función de la temperatura de nucleación. El inserto muestra el mejor ajuste a la ecuación 2.5 en línea roja, y los datos experimentales de la amplitud de la señal fotoacústica en función de la frecuencia para la muestra crecida con una temperatura de nucleación de $685 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

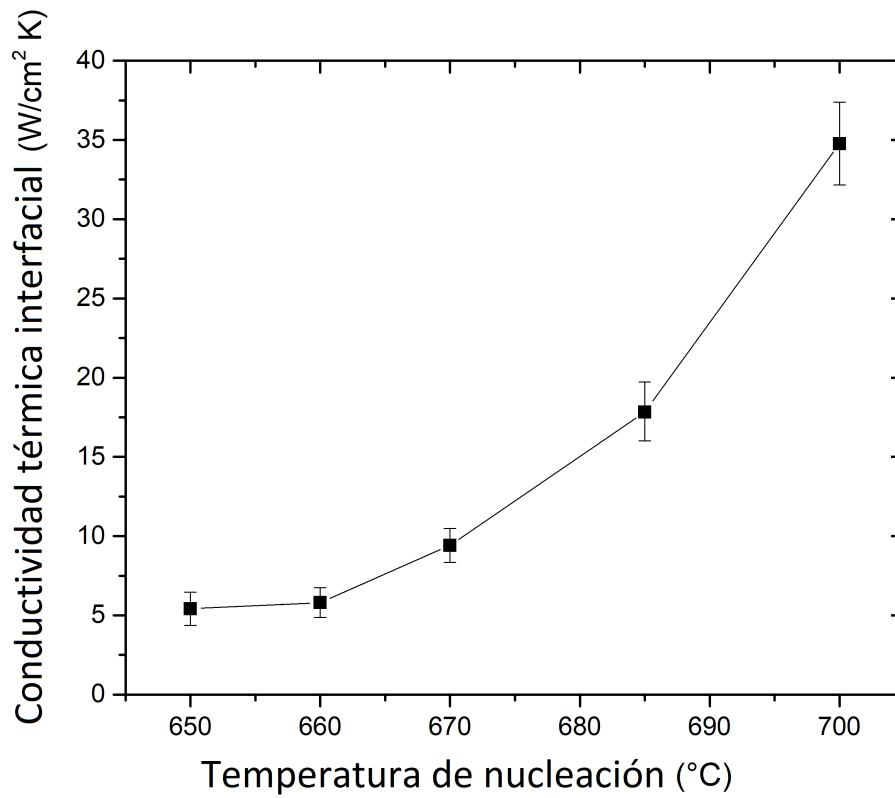


Figura 3.4: Conductividad térmica interfacial de la heteroestructura GaN/GaAs(001) η en función de la temperatura de nucleación.

una temperatura de la capa de nucleación de 700 °C. Una de las posibles explicaciones a este comportamiento podría ser la diferencia entre las propiedades de los materiales constituyentes de la heteroestructura. Específicamente, una diferencia significativa entre los coeficientes de expansión térmica lineal pueden disminuir el valor para la conductividad térmica interfacial. El valor reportado [52] de este coeficiente para el GaAs es de $5.75 \times 10^{-6} K^{-1}$. Para el GaN en su fase cúbica se reporta un valor de $5.59 \times 10^{-6} K^{-1}$, mientras que para la fase hexagonal se tiene un valor de $2.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ a lo largo del eje c, y $3.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ a lo largo del eje a [53, 54]. Este hecho parece indicar que la fase cúbica se encuentra presente en la película delgada y que las inclusiones hexagonales disminuyen conforme aumenta la temperatura de nucleación. Para corroborar este hecho, resulta necesaria una caracterización de la calidad cristalina de las muestras.

3.4. Estudio de las propiedades cristalinas de las heteroestructuras

Además de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales, el factor más influyente en el flujo de calor a través de los constituyentes de una heteroestructura es la presencia de defectos en la interfaz. Así, es de esperarse una correlación entre el parámetro η y la calidad cristalina. Para estudiar esto, se realizó un barrido $\theta - 2\theta$ de las muestras. Los datos fueron obtenidos usando un sistema de difracción de rayos X PanAlytical MRD, con una línea de emisión $K\alpha_1$ de cobre como fuente de rayos X y un monocromador híbrido hecho de un cristal de germanio (200) para eliminar la contribución de la línea $K\alpha_2$. El haz fue guiado a través de un analizador de germanio (200) a la entrada del detector, y las mediciones se realizaron a lo largo de la dirección paralela a la dirección [110] del sustrato. Los resultados se muestran en la figura 3.5.

Los resultados muestran un pico característico del plano (002) del c-GaN a $2\theta = 39,92^\circ$, por lo que podemos asegurar la presencia de esta fase en todas las muestras. El crecimiento de esta fase del compuesto es muy sensible a la formación de material policristalino y a la incorporación de la fase hexagonal debido a dos factores: a su carácter metaestable y a la diferencia en las constantes de red del sustrato

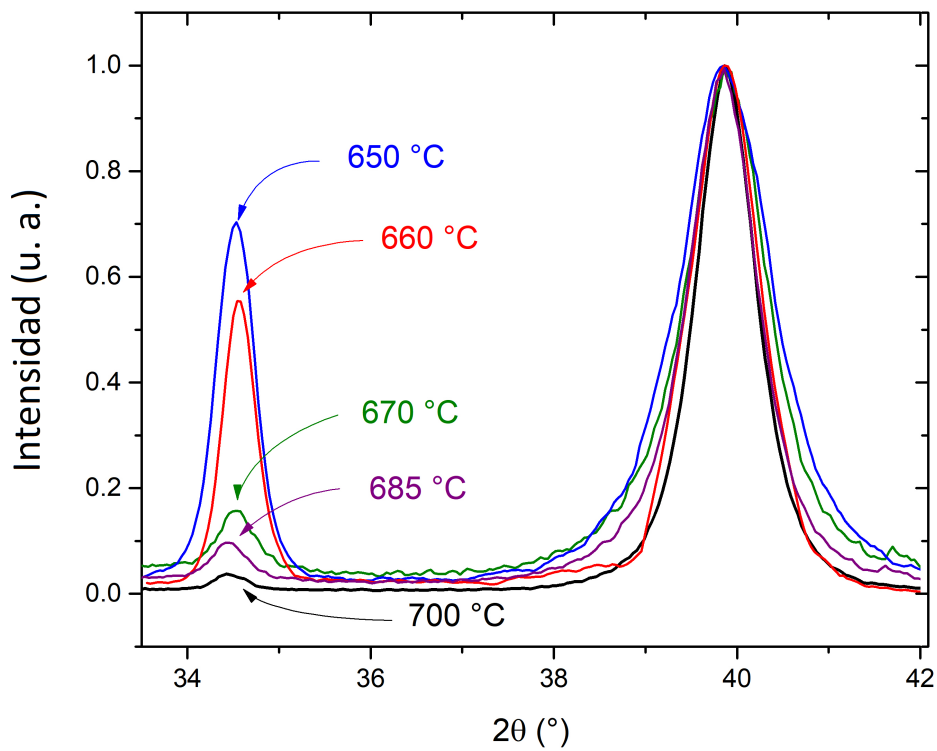


Figura 3.5: Curvas $\theta - 2\theta$ de las muestras. Las etiquetas corresponden a la temperatura de la capa de nucleación. La señal está normalizada a la intensidad del pico a 39.92° .

y la película delgada. Una de las principales dificultades al momento de cuantificar la pureza de fase en las heteroestructuras es el pico centrado alrededor de $34,5^\circ$, que puede originarse por la reflexión del plano (0002) de la fase hexagonal, o por la reflexión (111) de la fase cúbica. Los difractogramas de la figura 3.5 están normalizados al máximo de la intensidad del pico $39,92^\circ$ para comparar los picos alrededor de $34,5^\circ$ y estudiar la relación entre la temperatura de nucleación y la pureza de fase. A partir de esto, puede observarse que el primer pico disminuye su intensidad conforme aumenta la temperatura, sugiriendo que la muestra a 700°C presenta la mayor pureza de fase.

Con el objetivo de estudiar más a fondo la calidad cristalina de las muestras, se realizó el escaneo ω alrededor del pico correspondiente al plano (002) del GaN cúbico. A partir de la variación de la intensidad de la reflexión en función del ángulo ω se obtuvo la anchura a media altura de las gráficas. Dentro de las muestras estudiadas, un valor menor para este parámetro indicaría una mayor calidad cristalina. Típicamente, los defectos más importantes cercanos a la interfaz son las inclusiones hexagonales y las fallas de apilamiento.

Los resultados de la figura 3.6 muestran que la tendencia de la calidad cristalina de las muestras es igual a la de las propiedades térmicas de la interfaz. Nuevamente, la muestra sintetizada a 700°C presentó la mejor calidad cristalina de la serie. Por otro lado, resulta interesante resaltar que la conducción de calor entre los materiales crecidos con temperatura de nucleación de 650°C y 660°C presenta valores muy similares, pero la calidad cristalina es peor para la que tuvo una menor temperatura. Esto se debe a la rugosidad de la interfaz c-GaN/GaAs; se ha reportado [55] que se tiene una formación de islas en la capa de nucleación cuando la temperatura es de alrededor de 660°C . A partir de esta temperatura, en vez de gotas o policristales, las muestras presentan microcristales de GaN cúbico que pueden reducir los defectos de la capa de GaN manteniendo la misma rugosidad de la superficie, explicando la diferencia significativa en el ancho a media altura del pico (002) del GaN mientras se mantiene el mismo valor para η . Conforme la temperatura de nucleación es mayor, la interfaz crece con una mejor calidad y disminuye el número de microcristales. Se ha reportado [56] que la temperatura de nucleación alrededor de 700°C produce muestras con una alta pureza de fase cúbica en los primeros nanómetros de crecimiento,

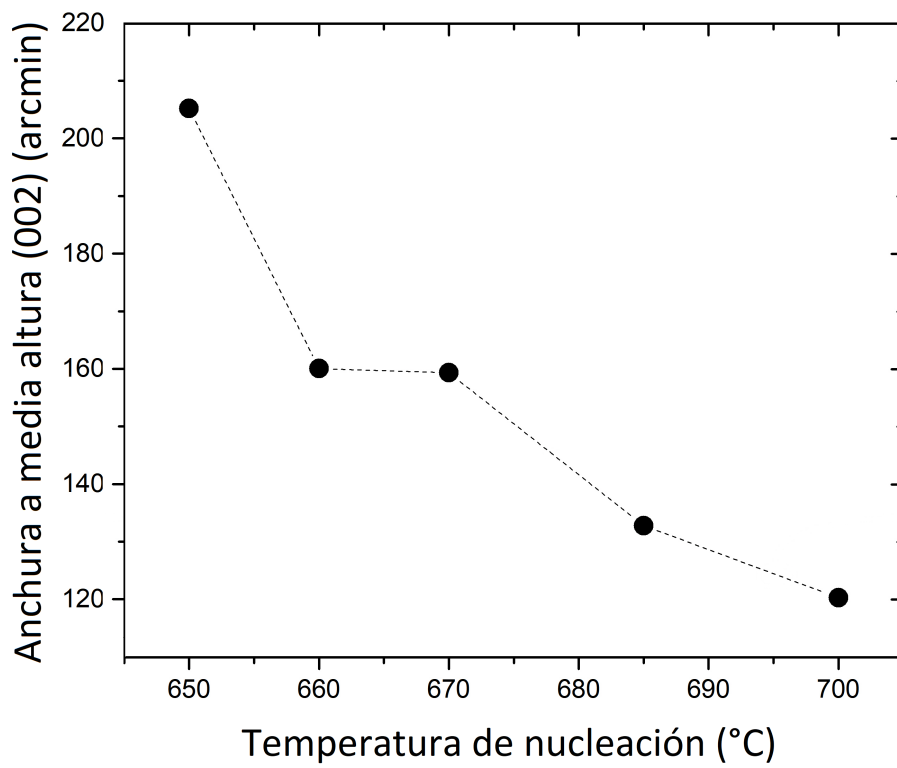


Figura 3.6: Anchura a media altura de los picos del escaneo ω alrededor del pico correspondiente al plano (002) del c-GaN en función de la temperatura de nucleación.

por lo que todas las caracterizaciones están de acuerdo con lo que se ha publicado previamente en la literatura.

3.5. Espectro de fotoluminiscencia de las heteroestructuras

Como una manera de corroborar los resultados obtenidos por difracción de rayos X, se realizó un estudio de propiedades de fotoluminiscencia de todas las muestras. El análisis se hizo a 10 K, utilizando como fuente excitación una lámpara emitiendo a 285 nm de longitud de onda y la señal fue captada por un tubo fotomultiplicador y un espectrómetro de 0.5m. En la figura 3.7 se observan los resultados experimentales correspondientes a la muestra sintetizada con una temperatura de nucleación de 685 °C.

Dada la sensibilidad de la técnica, en todas las muestras, no se encuentra el pico correspondiente a las inclusiones hexagonales. Esta idea quedó reforzada por el hecho de que el comportamiento del espectro de fotoluminiscencia se analizó en función de la temperatura y tampoco se encontraron evidencias de la fase hexagonal en las muestras en el rango de análisis, que fue de 10 hasta 300 K. El resultado de una de las heteroestructuras, la que fue crecida con una temperatura de nucleación de 685 °C, se muestra en la figura 3.8.

Todas las muestras presentaron cuatro picos en la deconvolución de los espectros. Estos fueron identificados como el pico del excitón ligado (BE), el par donador-aceptor (DAP), electrón libre-aceptor (FB) y la transición DAP-1 del GaN cúbico [14, 57].

En el nitruro de galio cúbico, la dispersión excitón-fonón es muy fuerte, en general, por lo que deformaciones locales de la red cristalina influyen directamente en el pico BE haciéndolo más ancho. Así, el ancho de esta transición, centrada en 3.274 eV, fue calculado para todas las muestras y graficado en función de la temperatura de nucleación. Esto se encuentra plasmado en la figura 3.9.

Como puede observarse claramente, los resultados de fotoluminiscencia muestran que un incremento en la temperatura de nucleación promueve una mayor calidad cristalina de las películas de c-GaN. Este comportamiento es el mismo que el mostrado por la difracción de rayos X y con los valores obtenidos para la conductividad

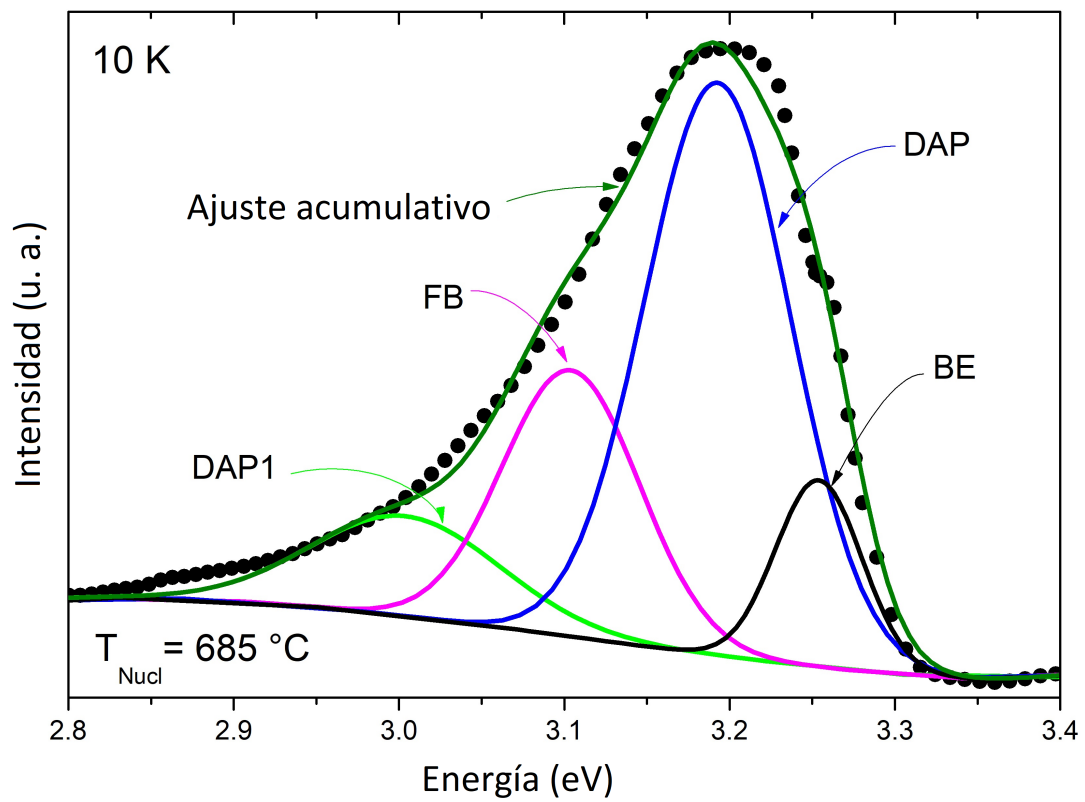


Figura 3.7: Espectro de fotoluminiscencia (puntos) a 10 K, y los cuatro picos identificados en el ajuste para la muestra crecida a 685 °C.

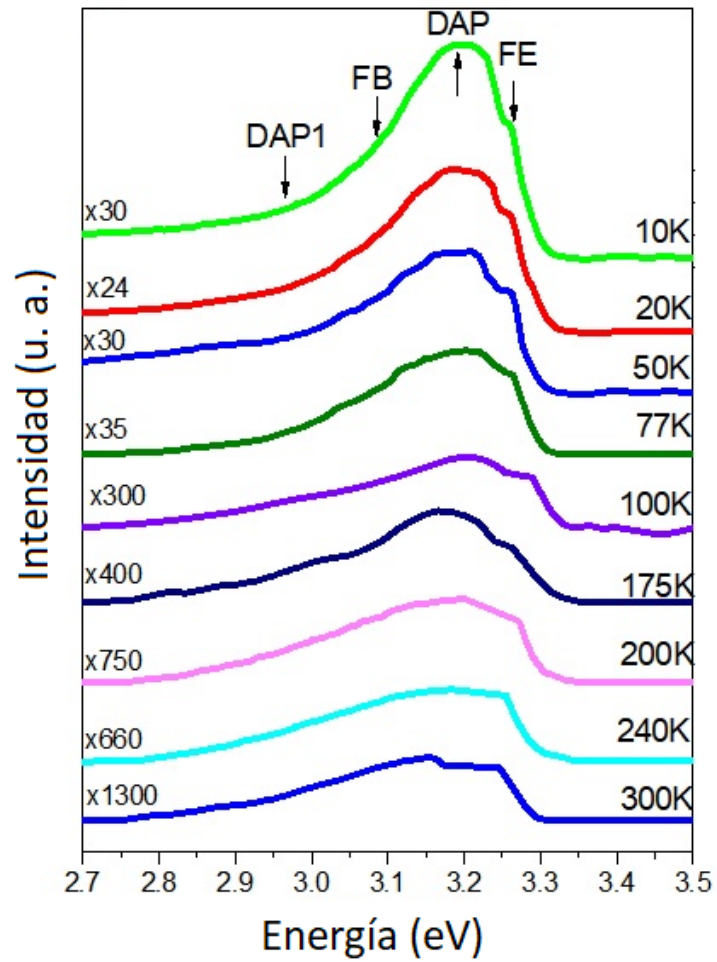


Figura 3.8: Espectro de fotoluminiscencia en función de la temperatura para la muestra crecida con una temperatura de nucleación igual a 685 °C.

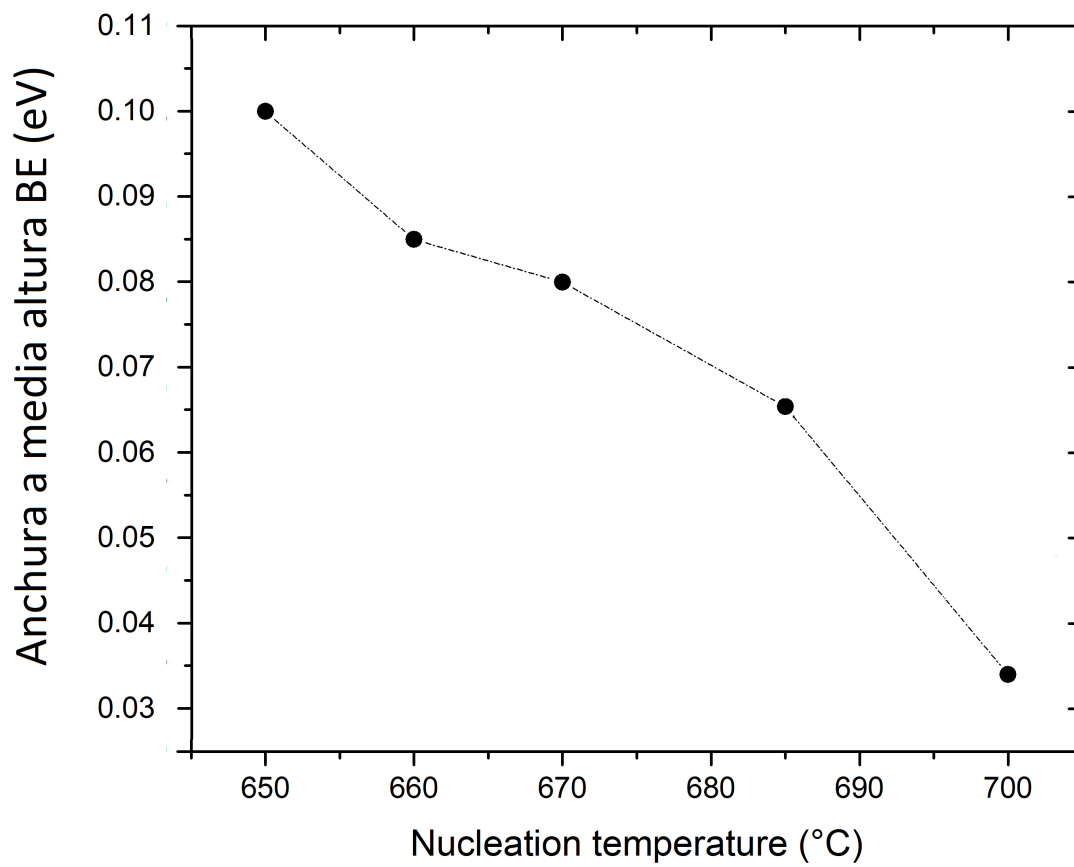


Figura 3.9: Anchura a media altura del pico correspondiente al excitón ligado en función de la temperatura de nucleación.

térmica interfacial η .

3.6. Conclusiones del estudio

Todos los estudios de este capítulo apuntan a una sola conclusión: dentro del rango estudiado, un incremento en la temperatura de nucleación promueve una mayor calidad cristalina para las películas delgadas de c-GaN. Esto se debe a que los átomos de Galio y Nitrógeno presentan una mayor difusión sobre la superficie de crecimiento con mayores temperaturas, favoreciendo el ordenamiento atómico de la red cúbica, resultando en un mejor crecimiento epitaxial.

Los defectos en la interfaz de una heteroestructura c-GaN/GaAs puede impactar las propiedades de conducción de calor a través de varios mecanismos. Como la película delgada es una nanoestructura, y las muestras no se doparon intencionalmente, las diferencias en los valores para la conductividad térmica interfacial puede atribuirse a la dispersión en la frontera, que depende directamente de la rugosidad en la superficie [57]. Específicamente, un contacto perfectamente plano entre los constituyentes no presenta una contribución a la resistencia térmica del material, mientras que, conforme aumenta la rugosidad, aumenta la dispersión y la conducción disminuye. Dado que las ondas térmicas se propagan a lo largo de los dos materiales, la rugosidad del contacto entre los materiales es el factor más importante que impacta a η .

Además de esto, existen otros fenómenos que pueden afectar la conductividad térmica, como la dispersión por impurezas, la dispersión por frontera de grano, inclusiones amorfas y dislocaciones. Como las condiciones de crecimiento fueron las mismas para todas las muestras, la presencia de estos posibles defectos se debe únicamente a los diferentes valores de la temperatura de la capa de nucleación.

Capítulo 4

Caracterización térmica de muestras de $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ crecidas por Epitaxia de Fase Líquida

4.1. Crecimiento de muestras

En el presente trabajo se ha realizado la caracterización de las propiedades térmicas y de transporte de muestras del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ utilizando dos tipos de sustratos, GaSb (100) de tipo p y de tipo n, modificando la fracción molar de Sb utilizando Epitaxia de Fase Líquida (EFL).

Las muestras fueron crecidas usando un sistema horizontal de EFL en un ambiente rico en hidrógeno. Los sustratos de GaSb (100) utilizados fueron de dos tipos: Los tipo n fueron dopados con Telurio (Te), mientras que los tipo p no fueron dopados intencionalmente. Se utilizó un sustrato de InAs como fuente de arsénico. Para el crecimiento de las capas del ternario, se utilizó la técnica de superenfriamiento. Los precursores fueron tratados térmicamente, aumentando su temperatura a 700°C durante un periodo de 5 horas con el objetivo de purificarlos.

El proceso de crecimiento comenzó cargando el sustrato en el bote a una temperatura ambiente. Para remover el óxido de la superficie, se elevó su temperatura hasta 640°C durante una hora. Después de esto, la temperatura disminuyó hasta alcanzar 510°C , la temperatura de equilibrio termodinámico, y se estabilizó el sistema por 2

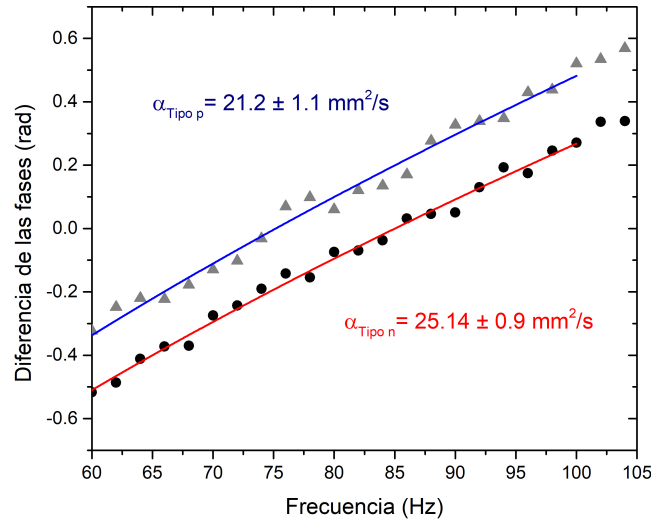


Figura 4.1: Fase de la señal fotoacústica de los sustratos tipo p (azul) y tipo n (rojo) de GaSb en función de la frecuencia de modulación (gráficas de dispersión) y los mejores ajustes.

horas. Después se disminuyó la temperatura a una razón de $0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y las capas crecieron a una temperatura de $502 \text{ }^\circ\text{C}$. La capa epitaxial creció durante un minuto.

4.2. Propiedades térmicas de los sustratos de GaSb

Como parte de una caracterización previa al estudio del ternario, se obtuvo la difusividad térmica de ambos tipos de sustrato. El objetivo de estos experimentos fue el de obtener valores de referencia para compararlos con el ternario y observar el efecto del tipo de sustrato en las propiedades térmicas de las muestras.

Cabe resaltar que el análisis se realizó considerando valores más grandes que la frecuencia de corte $f_c = 25 \text{ Hz}$, dadas las dimensiones de las muestras y considerando que el valor de referencia en la literatura para la difusividad térmica es de $25 \text{ mm}^2/\text{s}$ [58]. Para el desarrollo de los experimentos se utilizó la configuración de celda cerrada, utilizando la expresión 2.6 y la metodología de la diferencia de las fases. Como fuente de luz se utilizó un diodo láser modulado electrónicamente.

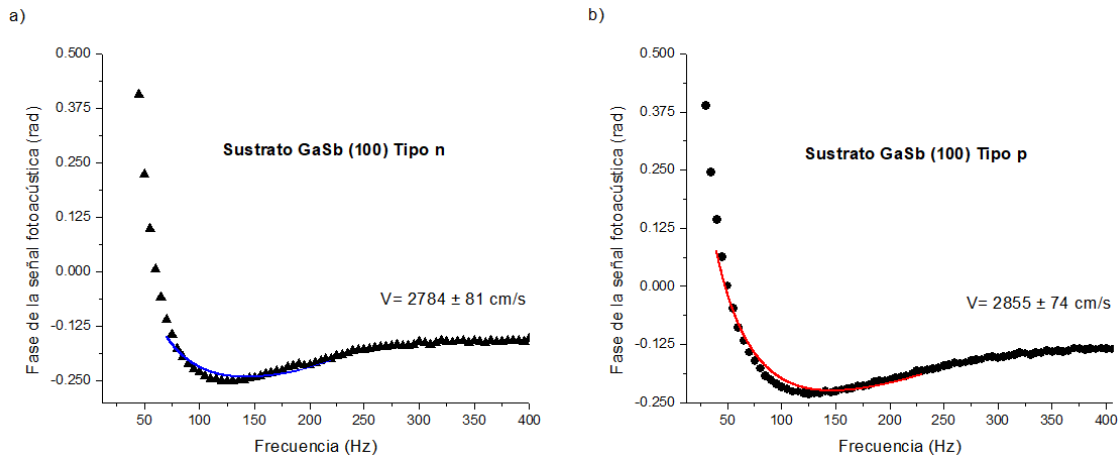


Figura 4.2: Fase de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación para a) sustrato tipo n, b) sustrato tipo p. Los datos experimentales están denotados por puntos, mientras que los mejores ajustes están representados por líneas continuas.

Como puede observarse en la figura 4.1, la difusividad térmica para el sustrato de GaSb (100) tipo n es mayor que la del sustrato tipo p. Este hecho ha sido reportado previamente en la literatura [59].

Además de las propiedades térmicas, se realizó el estudio de las propiedades de transporte de los sustratos con el objetivo de comparar estos datos con el de los crecimientos. Para esto, se utilizó la metodología descrita en la sección 2.3, así como una configuración de celda cerrada. Los resultados de estas caracterizaciones, así como los mejores ajustes para cada uno de los sustratos se muestran en la figura 4.2.

A pesar de que aparentemente el valor para la velocidad de recombinación superficial es mayor para el sustrato tipo n, la precisión de las mediciones no permite determinar una diferencia significativa entre ambos sustratos. Sin embargo, estos valores sirven de punto de comparación con los resultados del ternario.

4.3. Propiedades térmicas y de transporte del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$

Utilizando la misma metodología que la usada en la sección anterior, se realizaron las mediciones de las propiedades térmicas de las heteroestructuras crecidas por EFL.

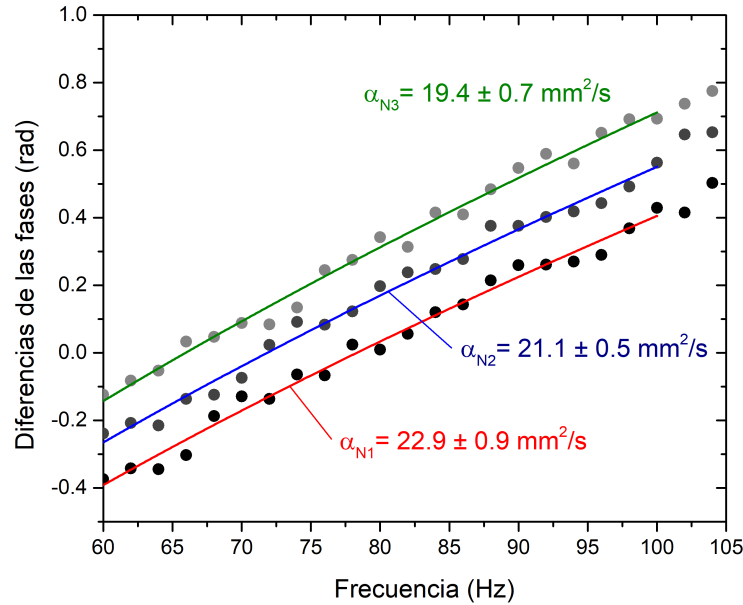


Figura 4.3: Diferencia de las fases de las señal fotoacústica de la cara frontal y posterior de las muestras crecidas sobre sustratos tipo n en función de la frecuencia de modulación (puntos) y los mejores ajustes a la función 2.6 para cada caso (líneas continuas).

Los resultados para la caracterización térmica de la estructura $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaSb}$ tipo n se muestran en la figura 4.3. Las diferencias de las propiedades entre esta serie de muestras se atribuyen totalmente a la diferencia en la fracción molar x de Sb.

De manera similar, se obtuvieron los resultados para el ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaSb}$ tipo p a partir de la diferencia de fases en la señal fotoacústica producida por la cara frontal y por la cara posterior de las muestras. En promedio, los valores para la difusividad térmica obtenidos resultan ser menores para esta serie de muestras que aquellas crecidas sobre sustratos tipo n. Al igual que en las muestras anteriores, las diferencias entre las propiedades térmicas entre las heteroestructuras P1, P2 y P3 se deben, principalmente, a las diferencias entre las fracciones molares presentadas.

Considerando que la difusividad térmica es un parámetro que indica la rapidez con la que un material reacciona a un cambio de temperatura, se podría atribuir la diferencia entre las propiedades de las heteroestructuras crecidas sobre GaSb tipo

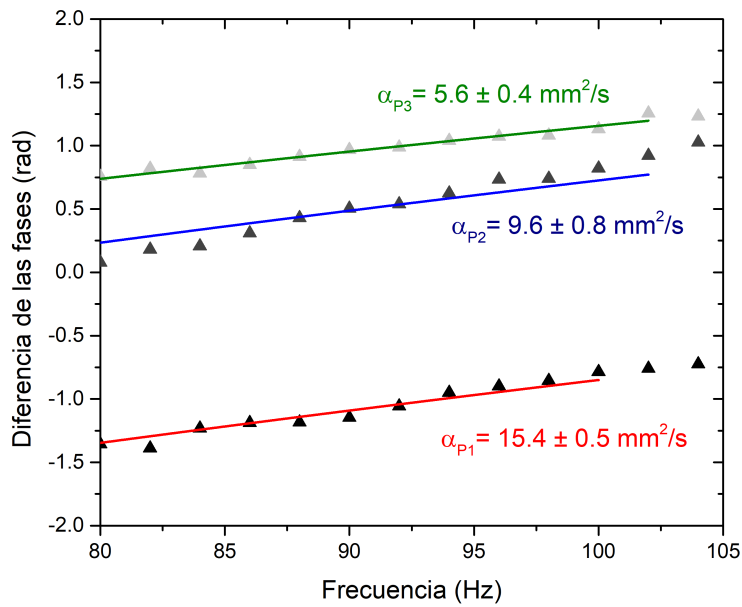


Figura 4.4: Diferencia de las fases de las señal fotoacústica de la cara frontal y posterior de las muestras crecidas sobre sustratos tipo p en función de la frecuencia de modulación (puntos) y los mejores ajustes a la función 2.6 para cada caso (líneas continuas).

n y sobre GaSb tipo p a las diferentes concentraciones de portadores. Esta idea es errónea, ya que la concentración de portadores en ambos casos es pequeña, por lo que el mecanismo dominante para la conducción del calor es el de los fonones acústicos [59]. Así, los fonones propagándose por la estructura son dispersados por la diferencia entre los parámetros de red entre el ternario y el sustrato, defectos en la estructura o diferencias en los espectros vibracionales. De esta manera, es posible conjeturar que el sustrato tipo n permite un mejor crecimiento en términos de calidad cristalina.

Como una manera de corroborar la idea anterior, se estudió la velocidad de recombinación superficial de las muestras. Este parámetro es un indicador de la calidad cristalina de estas heteroestructuras debido a que los defectos en la superficie promueven la recombinación de los pares electrón-hueco, por lo que un material con baja calidad cristalina presentará un valor más grande en esta cantidad. En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los datos experimentales de dos de las muestras, las etiquetadas como N1 y P1, respectivamente, así como los mejores ajustes correspondientes.

Los resultados del estudio se encuentran resumidos en la tabla 4.1. Además de la velocidad de recombinación superficial, utilizando los resultados de la difusividad térmica se obtuvieron valores para el tiempo de vida medio de los portadores.

El tipo de sustrato juega un rol importante en las propiedades de transporte de calor de las heteroestructuras. Al igual que la difusividad térmica, la velocidad de recombinación superficial indica que las muestras crecidas con un sustrato tipo n presentan una menor tasa de recombinación que las crecidas con un sustrato tipo p. De igual manera, resulta notable que el tiempo de vida medio de los portadores sea menor para las muestras N1, N2 y N3.

4.4. Conclusiones del estudio

El uso de los dos tipos de sustrato para el crecimiento del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ permitió determinar su efecto en las propiedades térmicas y de transporte. Este hecho puede ser vital para el desarrollo de aplicaciones potenciales del semiconductor.

Los resultados indican que las muestras crecidas sobre el sustrato tipo n, dopado con Te, presentan una mayor difusividad térmica. Esto podría explicarse debido a que, al presentar mejores propiedades térmicas, los sustratos tipo n alcanzan el

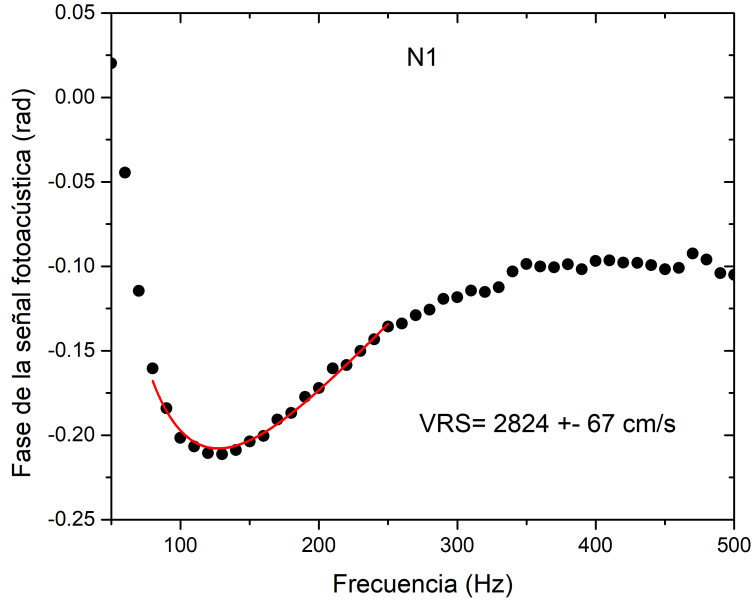


Figura 4.5: Fase de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación para la muestra N1, crecida sobre un sustrato de GaSb tipo N (puntos) y mejor ajuste a la función 2.10.

Muestra	α (mm^2/s)	v (cm/s)	τ (μs)
Sustrato tipo n	25.1 ± 0.9	2784 ± 81	1.1 ± 0.1
N1	22.9 ± 0.9	2824 ± 67	2.09 ± 0.2
N2	21.1 ± 0.5	2942 ± 75	3.9 ± 0.1
N3	19.4 ± 0.7	2839 ± 98	4.9 ± 0.6
Sustrato tipo p	21.2 ± 1.1	2855 ± 74	5 ± 1.5
P1	15.4 ± 0.5	2914 ± 89	45 ± 5
P2	9.6 ± 0.8	3054 ± 98	51 ± 6
P3	5.6 ± 0.4	3098 ± 101	65 ± 7

Cuadro 4.1: Resultados del estudio de la difusividad térmica α , la velocidad de recombinación superficial v y el tiempo de vida medio de los portadores τ .

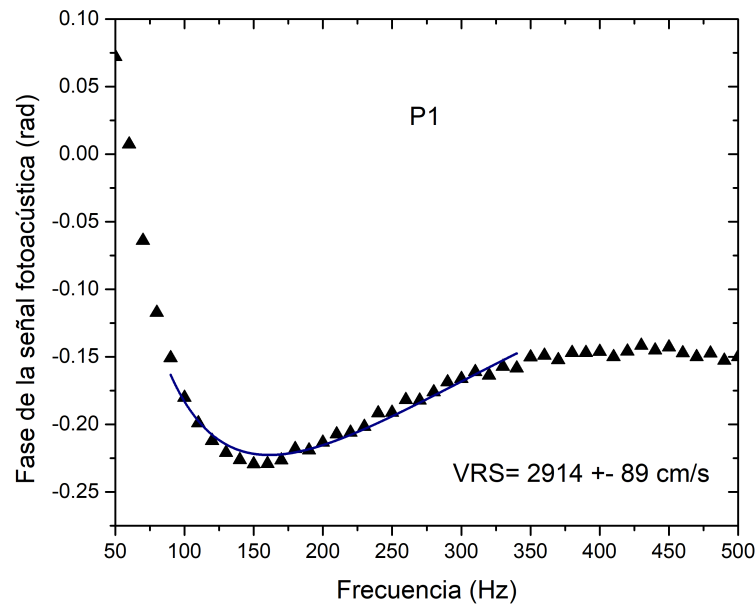


Figura 4.6: Fase de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación para la muestra P1, crecida sobre un sustrato de GaSb tipo P (puntos) y mejor ajuste a la función 2.10.

equilibrio térmico más rápidamente durante la síntesis del material, permitiendo una mejor distribución de temperatura más uniforme y un mejor crecimiento en términos de la calidad cristalina.

Además, los resultados de la velocidad de recombinación superficial refuerzan esta idea. Como la incorporación de Sb en el ternario disminuye la calidad cristalina del ternario debido a la longitud de los enlaces atómicos de los constituyentes (Los enlaces In-As son más largos que los enlaces InSb), estos resultados son un indicador de la calidad cristalina de la superficie debido a que los defectos son sitios de alta recombinación.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

El desarrollo del presente trabajo se ha centrado en las posibilidades que tienen las técnicas fotoacústicas para el estudio de materiales sumamente relevantes para el panorama de las tecnologías optoelectrónicas actuales. El alcance del modelo de Rosenzweig y Gersho ha desembocado en diferentes métodos de caracterización que, bajo el creciente desarrollo de nuevas fuentes de iluminación, registro de datos y análisis, tienen el potencial de convertirse en configuraciones experimentales aún más económicas y más precisas. Existe, además, un interés constante en el estudio de nuevos modelos teóricos que describen sistemas cada vez más complejos de heteroestructuras, por lo que los resultados de esta investigación, además de ceñirse a los objetivos específicos planteados desde el principio, han demostrado que las caracterizaciones basadas en el efecto fotoacústico tienen una relevancia como métodos de estudio fiables para las propiedades térmicas, ópticas y de transporte.

Dentro del contexto de la fase cúbica del nitruro de galio se demostró la fuerte dependencia que existe entre las condiciones de crecimiento y las propiedades térmicas de las estructuras resultantes de la síntesis por epitaxia de haces moleculares. Por otro lado, se demostró la influencia que tuvo el tipo de sustrato en el crecimiento del ternario $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ mediante epitaxia de fase líquida.

Así, las estrictas condiciones que son requeridas para el crecimiento de películas epitaxiales de alta calidad cristalina fueron estudiadas desde una perspectiva no convencional y de manera no destructiva, implicando experimentos que se realizan a temperatura ambiente. Las conclusiones alcanzadas de esta manera fueron también

corroboradas por caracterizaciones estructurales.

De los estudios presentados a lo largo de estos capítulos se desprendieron algunos trabajos que fueron publicados en revistas científicas internacionales con revisión a pares. La lista se enumera a continuación:

1. **Macias, M.**, Casallas-Moreno, Y. L., Camacho-Reynoso, M., Zambrano-Serrano, M. A., Pérez-Hernández, B. G., Yee-Rendón, C. M., Gurevich, Yuri G., López-López, Máximo & Cruz-Orea, A. (2020). Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 128(13), 135301.
2. Carbajal-Valdéz, R., Rodríguez-Juárez, A., Jiménez-Pérez, J. L., Sánchez-Ramírez, J. F., Cruz-Orea, A., Correa-Pacheco, Z. N., **Macias, M.** & Luna-Sánchez, J. L. (2019). Experimental investigation on thermal properties of Ag nanowire nanofluids at low concentrations. *Thermochimica Acta*, 671, 83-88.
3. Araújo, T. E., **Mier, M. M.**, Orea, A. C., Rangel, E. C., & Cruz, N. C. (2019). Highly thermally conductive dielectric coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum. *Materials Letters: X*, 3, 100016.
4. Vazquez, S. J. O., López, C. V., **Mier, M. M.**, Noguez, M. L. A., & Orea, A. C. (2019). Qualitative Determination of Hemoglobin in Rats with Septic Shock by Photoacoustic Spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*, 40(7), 1-8.
5. Casallas-Moreno, Y. L., Ramírez-López, M., Villa-Martínez, G., Martínez-López, A. L., **Macias, M.**, Cruz-Orea, A., ... & Mendoza-Álvarez, J. G. (2021). Effect of the Sb content and the n- and p- GaSb (100) substrates on the physical and chemical properties of InSbxAs_{1-x} alloys for mid-infrared applications: Analysis of surface, bulk and interface. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 157936.
6. Vigil-Galán, O., González-Castillo, J. R., **Macias, M.**, Cruz-Orea, A., Pulgarín-Agudelo, F. A., & Rodríguez, E. (2019). Influence of germanium content on the properties of Cu₂Zn (SnGe) Se₄ thin films deposited by sequential thermal evaporation technique studied by photoacoustic technique. *physica status solidi (a)*, 216(18), 1900260.

Las bases establecidas en los estudios de este trabajo pueden ser aprovechadas para mejorar las condiciones de síntesis de materiales cristalinos de alta calidad. Debido a que la confiabilidad de las técnicas basadas en el efecto fotoacústico es alta, se posibilita la creación de metodologías que corroboren efectos en su crecimiento tan diversos como la concentración de dopantes, variaciones locales de temperatura o efectos en la superficie.

Apéndice A

El modelo del pistón térmico

A continuación describimos la teoría del efecto fotoacústico en sólidos desarrollada por Rosencwaig y Gersho [38].

Asumimos que la fuente de luz modulada que usaremos para excitar a la muestra tiene una intensidad I_0 . La luz es monocromática, con una longitud de onda λ . Así, la intensidad de luz que incide sobre la muestra está dada por:

$$I = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t). \quad (\text{A.1})$$

Si β es el coeficiente de absorción óptico de la muestra para la longitud de onda λ entonces la densidad de calor producida en cualquier punto x (ver figura 2.1) debido a la absorción está dada por:

$$\frac{1}{2}\beta \exp(\beta x)I_0(1 + \cos \omega t). \quad (\text{A.2})$$

De esta manera podemos escribir las ecuaciones de difusión de calor para el sistema soporte-sólido-gas, tomando en cuenta el sistema de referencia de la figura 2.1 y denotando la temperatura como ϕ_i :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - A \exp(\beta x)[1 + \exp(i\omega t)], \quad (\text{A.3})$$

para $-l \leq x \leq 0$, con

$$A = \beta I_0 \eta / 2\kappa_s,$$

siendo η la eficiencia a la cual es absorbida la luz de longitud de onda λ ,

$$\frac{\partial^2 \phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi_b}{\partial t}, \quad (\text{A.4})$$

para $-(l + l_b) \leq x \leq -l$ y finalmente

$$\frac{\partial^2 \phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi_g}{\partial t}, \quad (\text{A.5})$$

para la región del gas, $0 \leq x \leq l_g$.

Para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente $\eta = 1$, por lo que usaremos esta aproximación para continuar con la descripción del sistema.

Las soluciones generales para las diferentes regiones del sistema están dadas por

$$\phi_b(x, t) = (1/l_b)(x + l + l_b)W_0 + W \exp[\sigma_b(x + l) + i\omega t], \quad (\text{A.6})$$

para $-l - l_b \leq x \leq -l$,

$$\phi_s(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)] \exp(i\omega t)$$

para $-l \leq x \leq 0$ y

$$\phi_g(x, t) = (1 - x/l_g)\theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t),$$

para $0 \leq x \leq l_g$. U , V , W , E y θ son constantes complejas. Las cantidades e_1 , e_2 , d , W_0 y θ_0 son constantes reales. Además, $\sigma_i = (1 + i)a_i$, donde $a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$. El sentido físico de W y θ es importante, ya que representan la amplitud de oscilación en la temperatura en las fronteras soporte-muestra y gas-muestra, respectivamente. Las constantes W_0 y θ_0 caracterizan la parte de la solución independiente del tiempo, que en el presente análisis llamaremos la solución DC. Las cantidades d y E se encuentran sustituyendo directamente la solución en la ecuación de difusión del calor, resultando

$$d = -\frac{A}{\beta^2}, \quad (\text{A.7})$$

y

$$E = \frac{A}{\beta^2 - \sigma_s^2} = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}. \quad (\text{A.8})$$

La solución de las ecuaciones diferenciales está completamente determinada si usamos las condiciones a la frontera adecuadas. Para esto, consideramos las condiciones de continuidad de temperatura:

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t), \quad (\text{A.9})$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_s(-l, t), \quad (\text{A.10})$$

y las ecuaciones de continuidad del flujo de calor:

$$\kappa_g \frac{\partial \phi_g}{\partial x}(0, t) = \kappa_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(0, t), \quad (\text{A.11})$$

$$\kappa_b \frac{\partial \phi_b}{\partial x}(-l, t) = \kappa_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(-l, t). \quad (\text{A.12})$$

Las soluciones que tienen la forma de exponencial creciente han sido descartadas para el gas y el material de soporte. Esto debido a que la longitud de difusión térmica es pequeña con relación a la longitud de la columna de aire y las dimensiones del material de soporte. Esto es $\mu_b \ll l_b$ y $\mu_g \ll l_g$. Como la longitud de difusión térmica depende de la frecuencia de excitación periódica, restringimos el análisis a casos de frecuencias de interés relativamente bajas. Así, las variaciones periódicas de la temperatura deben ser suficientemente amortiguadas para ser cero en las paredes de la celda.

La forma general de la solución, dada por las ecuaciones A.6, puede dividirse en dos componentes: una parte independiente del tiempo y la otra que sí depende de este parámetro. A la solución que depende del tiempo la llamaremos solución AC. Así, las condiciones dadas por las ecuaciones A.9, A.10, A.11 y A.12 se cumplen de manera independiente a las dos partes de la solución. Las soluciones obtenidas para las constantes que acompañan la solución DC son

$$\theta_0 = e_1 + d, \quad (\text{A.13})$$

$$W_0 = e_1 + e_2 l + d \exp(-\beta l), \quad (\text{A.14})$$

$$-(\kappa_g/l_g)\theta_0 = \kappa_s e_2 + \kappa_s \beta d, \quad (\text{A.15})$$

$$(\kappa_b/l_b)W_0 = \kappa_s e_2 + \kappa_s \beta d \exp(-\beta l). \quad (\text{A.16})$$

Así determinamos completamente la solución de la parte independiente del tiempo de la temperatura. Por otro lado, aplicando las condiciones de frontera para la parte AC de la ecuación resulta en

$$\theta = U + V + -E, \quad (\text{A.17})$$

$$W = U \exp(-\sigma_s l) + V \exp(\sigma_s l) - E \exp(-\beta l), \quad (\text{A.18})$$

$$-\kappa_g \sigma_g \theta = \kappa_s \sigma_s U - \kappa_s \sigma_s V - \kappa_s \beta E, \quad (\text{A.19})$$

$$\kappa_b \sigma_b W = U \exp(-\sigma_s l) - \kappa_s \sigma_s V \exp(\sigma_s l) - \kappa_s \beta E \exp(-\beta l). \quad (\text{A.20})$$

Estas constantes determinan por completo la descripción física del sistema soporte-muestra-gas. Con esto podemos conocer el campo de temperatura $\phi(x, t)$ para todo valor de x en términos de las propiedades ópticas, térmicas y geométricas del sistema. La solución explícita de θ es la amplitud compleja de la oscilación de la temperatura en la frontera sólido-gas, dada por:

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)} \right] \quad (\text{A.21})$$

donde

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s},$$

$$g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s},$$

$$r = (1 - i) \frac{\beta}{2a_s},$$

$$a_s = \left(\frac{w}{2\alpha_s} \right)^{1/2},$$

y

$$\sigma_s = (1 + i)a_s.$$

La componente AC de la solución de la temperatura en el gas está dado por la parte real de

$$\phi_{ac}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t). \quad (\text{A.22})$$

Si consideramos $\mu_g = 1/a_g$, la longitud de difusión térmica del gas, podemos hacer un análisis del comportamiento de la temperatura en el interior de la celda fotoacústica. Como se muestra en la figura A.1, la distribución espacial de la temperatura ha sido prácticamente amortiguada para valores de x mayores a $2\pi\mu_g = 2\pi/a_g$. Por esta razón podemos definir una frontera o capa de gas cuya principal característica sea que sólo ésta responde térmicamente a la excitación periódica que ocurre en la superficie de la muestra.

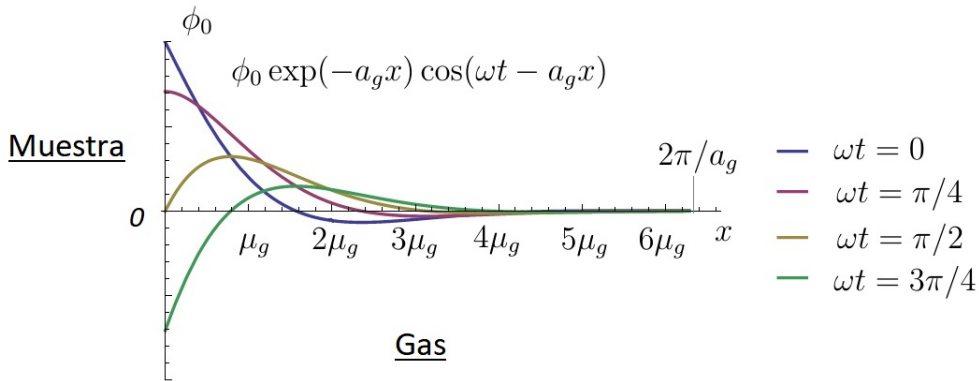


Figura A.1: Gráfica de la parte real de la solución que depende del tiempo para la temperatura de la capa de gas. Se han escogido diferentes valores para ωt . Todos son prácticamente cero a una distancia mayor a $2\pi/a_g = 2\pi\mu_g$.

Tomando esto en cuenta, el promedio de la variación de la temperatura en una longitud $2\pi\mu_g$ del gas dentro de la cámara fotoacústica está dado por

$$\bar{\phi}(t) = 1/2\pi\mu_g \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x, t) dx. \quad (\text{A.23})$$

Sustituyendo el valor de ϕ_{ac} y usando la aproximación $\exp(-2\pi) \ll 1$ obtenemos

$$\bar{\phi}(t) \approx (1/2\sqrt{2\pi})\theta \exp[i(\omega t - \frac{\pi}{4})]. \quad (\text{A.24})$$

El calentamiento periódico de esta delgada capa, de grosor $2\pi/a_g$, ocasionará un proceso de expansión y contracción periódica. El desplazamiento del gas en esta capa, considerando que sigue la ley de los gases ideales es:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}(t)}{T_0}, \quad (\text{A.25})$$

donde hemos considerado que la solución de la temperatura DC en la frontera muestra-gas es la misma que la temperatura T_0 de la muestra. Sustituyendo la expresión para $\bar{\phi}(t)$, obtenemos:

$$\delta x(t) = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_0} \exp[i(\omega t - \pi/4)]. \quad (\text{A.26})$$

Este desplazamiento actúa como un pistón que ejerce una variación de presión periódica en el resto de la columna de gas. Si asumimos que la columna de aire actúa de manera adiabática a la acción del pistón, podemos usar la ecuación:

$$PV^\gamma = \text{Constante}, \quad (\text{A.27})$$

donde γ es la razón entre los calores específicos $\gamma = c_p/c_v$, V es el volumen de la celda y P la presión. Con esto, el cambio de la presión está dado por

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t), \quad (\text{A.28})$$

donde P_0 es la presión ambiental, V_0 es el volumen de la columna de gas a temperatura ambiente y δV representa una compresión de la columna de gas. Así, usando la expresión obtenida para δx , tenemos la variación de la presión en el interior de la

celda

$$\delta P = Q \exp[i(\omega t - \pi/4)], \quad (\text{A.29})$$

donde

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \quad (\text{A.30})$$

$$= \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} a_g T_0 \kappa_s l_g (\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \left[\frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)} \right].$$

Apéndice B

El modelo de dos capas de la conductividad térmica interfacial η

B.1. La distribución de temperatura en estructura de dos capas

Si se considera un sistema de dos capas de un material 1 y otro material 2, de grosor d_1 y d_2 , respectivamente, ambas con la misma sección transversal, y considerando que α_i es la difusividad térmica de ma material i , κ_i su conductividad térmica, ρ_i su densidad y c_i su calor específico, entonces el sistema de ecuaciones de difusión de calor que describe el flujo a través de las capas está dado por

$$\frac{\partial^2 T_i(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T_i(x, t)}{\partial t} \quad (\text{B.1})$$

donde $i = 1, 2$, $T_i(x, t)$ es la fluctuación de temperatura y $\alpha_i = \kappa_i / \rho_i c_i$.

Si tomamos en cuenta que el mecanismo por el que se produce el flujo de calor en un experimento fotoacústico es la absorción de la luz modulada en la muestra, obtendremos entonces que la conversión de luz a calor en la superficie de la muestra está descrita, en general, como:

$$-\kappa_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = Q + \Delta Q e^{i\omega t}, \quad (\text{B.2})$$

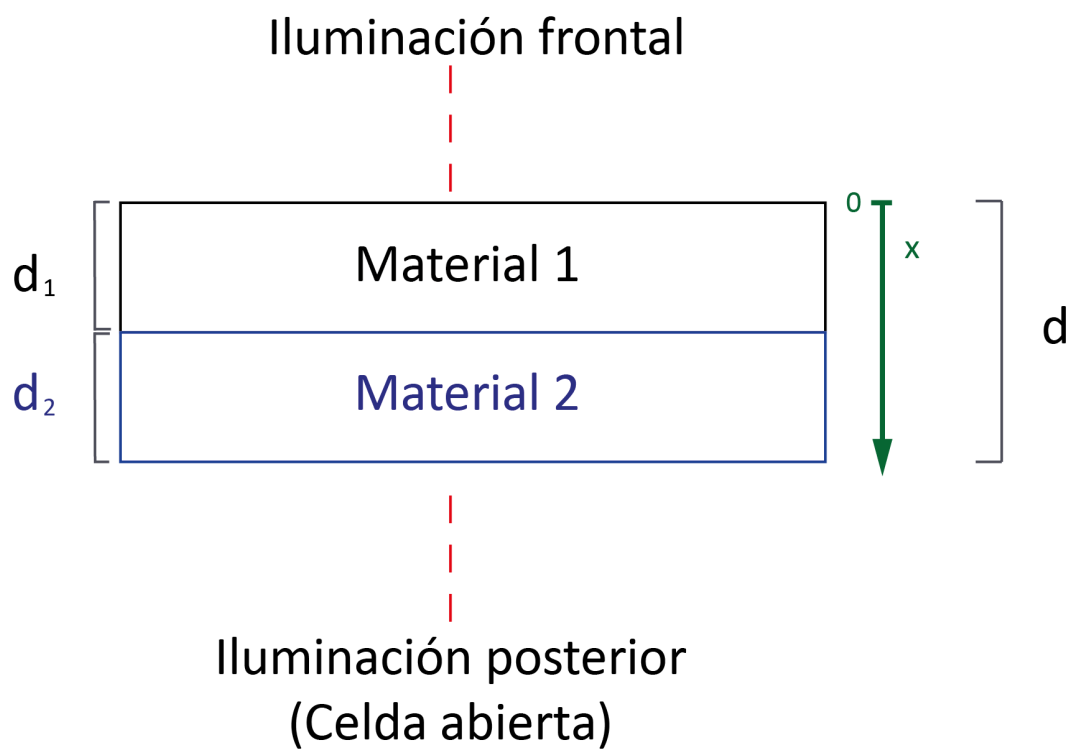


Figura B.1: Diagrama que representa el sistema de dos capas.

$$\kappa_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d_1} = \kappa_2 \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d_1}$$

$$- \kappa_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d_1} = \eta [T_1(x, t) - T_2(x, t)]_{x=d_1}$$

$$T_2(x, t)|_{x=d} = T_0$$

donde Q representa el promedio sobre el tiempo del flujo total de calor $Q(x, t)$ en la superficie de la muestra, y es proporcional a la intensidad del laser utilizado en el experimento fotoacústico. El término $\Delta Q e^{i\omega t}$ representa la variación de calor en la superficie y produce una propagación de onda a lo largo de la muestra. Como se discutió en la sección 2.2, η es la conductividad térmica interfacial. T_0 es la temperatura ambiente. La solución al sistema de ecuaciones está dada por [43]:

$$T_1(x, t) = A_1 + B_1 x + [U_1 \cosh \sigma_1 (d_1 - x) + U_2 \sinh \sigma_1 (d_1 - x)] e^{i\omega t},$$

$$0 \leq x \leq d_1, \quad (\text{B.3})$$

$$T_2(x, t) = A_2 + B_2 (x - d_1) + \frac{1}{\theta} \frac{\Delta Q}{\kappa_2 \sigma_2} \sinh \sigma_2 (d - x) e^{i\omega t}; \quad d_1 \leq x \leq d, \quad (\text{B.4})$$

donde

$$\begin{aligned}
A_1 &= T_0 + \frac{Q}{\eta} + Q \left(\frac{d_1}{\kappa_1} + \frac{d_2}{\kappa_2} \right), & B_1 &= -\frac{Q}{\kappa_1} \\
U_1 &= \frac{1}{\theta} \left[\frac{\Delta Q}{\kappa_2 \sigma_2} \right] \left[\sinh \sigma_2 d_2 + \frac{\kappa_2 \sigma_2}{\eta} \cosh \sigma_2 d_2 \right] \\
U_2 &= \frac{1}{\theta} \left[\frac{\Delta Q}{\kappa_1 \sigma_1} \right] \cosh \sigma_2 d_2, \\
A_2 &= T_0 + Q \left(\frac{d_2}{\kappa_2} \right), & B_2 &= -\frac{Q}{\kappa_2}, \\
\theta &= \cosh \sigma_1 d_1 \cosh \sigma_2 d_2 + \frac{\kappa_1 \sigma_1}{\kappa_2 \sigma_2} \sinh \sigma_1 d_1 \sinh \sigma_2 d_2 \\
&\quad + \left(\frac{\kappa_1 \sigma_1}{\eta} \right) \sinh \sigma_1 d_1 \cosh \sigma_2 d_2, \\
\sigma_{1,2} &= \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_{1,2}}} (1 + i).
\end{aligned} \tag{B.5}$$

De las cantidades definidas anteriormente se deduce que la fluctuación de temperatura en ambas capas que componen el material dependen de los espesores y propiedades térmicas de la muestra, así como de la conductividad térmica interfacial *eta*. Ésta, como se ha mencionado, está relacionada con la adherencia entre los dos materiales. Para poder estudiar experimentalmente la dependencia de estos factores debemos considerar características térmicas y geométricas efectivas para describir el sistema, es decir, considerar un caso análogo en el que se tenga solamente una capa con una conductividad térmica κ , una difusividad térmica α y un espesor $d = d_1 + d_2$ que tenga la misma señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación del láser utilizado para excitar a la muestra.

La conductividad y la difusividad efectivas deben cumplir con las condiciones siguientes: la temperatura en la superficie del material efectivo debe ser la misma que en la del material 1,

$$T(x, t)|_{x=0} = T_1(x, t)|_{x=0}, \tag{B.6}$$

y en la vecindad de la cara posterior (i. e., cuando $x = d$) la temperatura debe ser la misma que en el material 2,

$$T(x, t)|_{x=d-\varepsilon} = T_2(x, t)|_{x=d-\varepsilon}, \quad \varepsilon/d \ll 1, \quad \varepsilon > 0. \tag{B.7}$$

Estas dos condiciones pueden explorarse mediante distintas técnicas fotoacústicas. Para la primera, en la que se ilumina la cara frontal de la muestra, se utiliza un montaje experimental convencional en el que el material se encuentra dentro del a celda. Para la segunda, se considera un montaje de celda fotoacústica abierta. En ambos casos, la fluctuación de la temperatura para una capa efectiva está dada por

$$T(x, t) = T_0 + \frac{Q}{\kappa}(d - x) + \frac{\Delta Q}{\kappa\sigma} \frac{\sinh \sigma(d - x)}{\cosh \sigma d} e^{i\omega t}, \quad (\text{B.8})$$

donde $\sigma = \sqrt{\omega/(2\alpha)}(1+i)$ es el coeficiente complejo de difusión térmica, que depende de la frecuencia de modulación.

B.2. Caso de la celda fotoacústica abierta

En el caso de un montaje experimental de celda fotoacústica abierta, como la iluminación se da en la cara posterior de la muestra respecto a la cámara fotoacústica, debemos considerar la ecuación B.7 para relacionar las expresiones B.4 y B.8. De esta manera, en $x = d - \varepsilon$, donde $\varepsilon \ll d$, tenemos que

$$\kappa \cosh \sigma d = \kappa_2 \theta, \quad (\text{B.9})$$

donde θ se ha definido previamente en la sección anterior.

El sistema de ecuaciones tiene como incógnitas a κ y α . Las soluciones para los parámetros térmicos del sistema efectivo son complicadas, por lo que, al ser dependientes de la frecuencia de modulación ω , podemos considerar el caso límite de bajas frecuencias. Como la frecuencia característica de un sistema está dado por $2\alpha_i/d_1^2$, con $i = 1, 2$, este régimen se logra considerando frecuencias menores a este valor para ambos materiales.

Así, para el caso de la celda fotoacústica abierta, tenemos que

$$\alpha_R = \frac{d^2}{\frac{d_1^2}{\alpha_1} + \frac{d_2^2}{\alpha_2} + 2\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{d_1 d_2}{\alpha_1} \left(1 + \frac{\kappa_2}{\eta d_2}\right)}. \quad (\text{B.10})$$

Finalmente, considerando el caso en el que el espesor de la capa frontal 1 es mucho más delgada que la del material 2, podemos reducir [43] esta ecuación a

$$\alpha_{\text{R}} = \alpha_1 \frac{1}{1 + \frac{\kappa_1}{2d_1\eta}}. \quad (\text{B.11})$$

Si la muestra es un material compuesto por un sustrato sobre el que se crece una película delgada, la capa 1 correspondería al sustrato y la 2 al material crecido sobre éste.

Apéndice C

La técnica fotoacústica en semiconductores

C.1. El modelo del pistón térmico en materiales semiconductores

Como se ha mencionado previamente, el modelo del pistón térmico o de Rosencwaig y Gersho relaciona la fluctuación de temperatura en la superficie de la muestra θ en un experimento fotoacústico con el cambio de presión en la celda fotoacústica δP a través de la ecuación

$$\delta P = \frac{\Gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} e^{i(\omega t - \pi/4)} = \frac{P_0 \theta}{T_0 l_g \sigma_g} e^{i\omega t}, \quad (\text{C.1})$$

donde P_0 es la presión atmosférica, T_0 es la temperatura ambiente, l_g es el espesor de la cámara fotoacústica y $\sigma_g = (1 + i)a_g = (1 + i)\sqrt{\pi f/\alpha_g}$ es el coeficiente complejo de difusión térmica del gas.

La fluctuación de temperatura debe satisfacer la ecuación de difusión térmica, dada por:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{Q(x, t)}{k_s}, \quad (\text{C.2})$$

siendo $Q(x, t)$ la densidad de potencia de calor generada en la muestra. En un semi-

conductor tenemos tres posibles contribuciones a este término:

1. La termalización no radiativa intrabanda instantánea de los portadores con energía mayor a la brecha prohibida del semiconductor, E_g ,

$$Q_D = \frac{\beta (h\nu - E_g)}{h\nu} I_0 e^{\beta(z+l_e)} e^{i\omega t},$$

donde β es el coeficiente de absorción óptico del semiconductor, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes de los pulsos de luz usados en el experimento fotoacústico e I_0 la intensidad de la radiación

2. La recombinación no radiativa en el volumen, que es simplemente:

$$Q_{RV} = \frac{E_g}{\tau} n(x, t),$$

donde τ es el tiempo de recombinación no radiativo en el volumen, $n(x, t)$ es la densidad de portadores fotoexcitados

3. La recombinación no radiativa en la superficie,

$$Q_{RS} = E_g [v\delta(x) + v_0\delta(x + l_s)] n(x, t),$$

donde v_0 es la velocidad de recombinación de portadores en $x = 0$, v es la velocidad en $x = l_s$ y δ es la función delta de Dirac.

Así, debemos encontrar la solución a la ecuación de portadores:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{n(x, t)}{\tau} + \frac{\beta I_0}{h\nu} e^{\beta(x+l_s)} - v n(x, t) \delta(x) - v_0 n(x, t) \delta(x + l_s), \quad (\text{C.3})$$

donde D es el coeficiente de difusión de portadores.

Considerando que la absorción de la radiación es superficial y que no existe flujo de calor entre el gas y el medio circundante, es posible resolver las ecuaciones acopladas C.3 y C.3.

La solución a la ecuación de temperatura es está dada por

$$\theta = \theta_D + \theta_{RV} + \theta_{RS} \quad (\text{C.4})$$

donde

$$\theta_D = \frac{2(\varepsilon - 1)I_0}{k_s \sigma_s (e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s})}$$

$$\theta_{RV} = \frac{2\varepsilon I_0}{k_\varepsilon \sigma_s} \frac{\sigma_s F}{(e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s})} \frac{1}{D\Gamma\tau},$$

y

$$Q_{SR} = \frac{2\varepsilon I_0 F v}{k_s \sigma_s (e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s}) D\Gamma} \left\{ \left[1 + \frac{1}{D\Gamma(\sigma_s^2 \Gamma^2)} \right] (e^{l_s \sigma_s} + e^{-l_s \sigma_s}) \frac{v}{v_0} [b_0(1-r)e^{-\Gamma l_s} + c_0(1+r)e^{\Gamma l_s}] \right\},$$

donde

$$\Gamma = \frac{1}{(D\tau)^{1/2}} (1 + j\omega\tau)^{1/2},$$

$$\varepsilon = E_g / h\nu,$$

$$r = v / D\Gamma,$$

$$r_0 = v_0 / D\Gamma,$$

$$b_0 = 1 + \frac{\Gamma}{v_0 \tau (\sigma_s^2 - \Gamma^2)},$$

$$c_0 = 1 - \frac{\Gamma}{v_0 \tau (\sigma_s^2 - \Gamma^2)},$$

y

$$F = \frac{1}{(1+r_0)(1+r)e^{\Gamma l} - (1-r)(1-r_0)e^{-\Gamma l}}.$$

La solución a esta ecuación es complicada. Sin embargo, existen algunas aproximaciones que pueden hacerse para reducir esta expresión.

C.2. Semiconductores de banda prohibida directa

Cuando tenemos un semiconductor de banda prohibida directa tenemos valores para τ típicamente bajos, por lo que podemos considerar un régimen de frecuencias de modulación del láser en el experimento fotoacústico tal que se cumpla la relación $\omega\tau \ll 1$. Bajo esta condición, la relación $\Gamma \cong (D\tau)^{-1/2}$ se cumple, por lo que r , r_0 y F son considerados constantes respecto a la frecuencia y reales. Además, la ecuación C.4 se reduce a

$$\delta P = \frac{2\varepsilon I_0 P_0}{T_0 l_g \sigma_g k_s \sigma_s} \left\{ \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} e^{-l_s \sigma_e} + \frac{F \sigma_s}{D \Gamma \tau} \left[\frac{1}{\sigma_s^2 - \Gamma^2} + \frac{v \tau}{\sigma_s} \right] \right\}. \quad (\text{C.5})$$

Resulta interesante precisar el comportamiento de esta ecuación en función de la frecuencia de modulación. Como se ha mencionado, el primer término de la ecuación es el componente usual del modelo del pistón térmico y su contribución sólo es fuerte para frecuencias bajas. Considerando valores más grandes para el análisis, la generación de las fluctuaciones de temperatura en la superficie de la muestra están dominadas por la recombinación no radiativa superficial y la recombinación volumétrica. De esta manera, podemos analizar la fase, de manera que

$$\phi = \pi/2 + \arctan \left[\frac{(aD/v)(\omega\tau_{ef} + 1)}{(aD/v)(1 - \omega\tau_{ef}) - 1 - (\omega\tau_{ef})^2} \right] \quad (\text{C.6})$$

Apéndice D

Técnicas complementarias de caracterización

Como parte del análisis de las muestras caracterizadas a lo largo de este trabajo, se utilizaron diferentes técnicas experimentales para corroborar los datos arrojados por las técnicas fotoacústicas.

D.1. Difracción de rayos X

La cristalografía de rayos X es un conjunto de técnicas experimentales certeras y precisas para el estudio de materiales. Esta herramienta es bien conocida por los análisis tanto cualitativos como cuantitativos de las fases cristalinas de muestras relevantes para un gran número de contextos. Además de esto, se ha utilizado para caracterizar soluciones líquidas, tamaño de microcristales, orientación de cristales, análisis de esfuerzos elásticos a diferentes niveles, efecto de cambios en la temperatura, caracterización superficial [60], etc. Todos los análisis, sin embargo, están basados en el mismo principio básico.

El estudio de la estructura de cristales, en general, se da a través de la difracción de neutrones, electrones y fotones. La difracción depende de la estructura cristalina y la longitud de onda de las partículas incidentes. A una longitud de onda mayores a 500 nm, la superposición de las ondas dispersadas se vuelve una reflexión ordinaria. Sin embargo, cuando la longitud de onda es del mismo tamaño que la constante de

red de un cristal o menor, los haces difractados son diferentes a la dirección incidente. W. L. Bragg [61] dedujo que el comportamiento podía explicarse considerando que el cristal contiene una serie de conjuntos de planos paralelos entre sí. Cada plano refleja el haz con un ángulo igual al incidente. Los haces difractados se encuentran cuando las reflexiones de los planos de átomos se interfieren de manera constructiva. Para esto se considera que la energía del haz no cambia.

La condición de difracción se da cuando se cumple la célebre ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (\text{D.1})$$

donde d es la distancia interplanar, θ el ángulo incidente, n es un número entero y λ es la longitud de onda del haz. Aunque la reflexión de cada plano sea especular, sólo para ciertos valores del ángulo incidente tenemos que las ondas reflejadas interfieren entre sí para originar un haz intenso. Así, obtener la intensidad de los haces reflejados en función de los ángulos de incidencia aporta información sobre la estructura de un sólido.

Además de la ley de Bragg, que define una condición que permite estudiar las ondas dispersadas por los planos cristalinos, es posible profundizar en el análisis para estudiar la relación entre la intensidad del haz y las bases de átomos. Cuando se cumple dicha condición, la amplitud de dispersión $F_{\mathbf{G}}$ para un cristal de N celdas está dada por [62]:

$$F_{\mathbf{G}} = N \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) = NS_G, \quad (\text{D.2})$$

donde \mathbf{G} es el vector de la red recíproca, f_i es el factor atómico de forma, r_j es el vector posición que va desde el centro del átomo j y S_G es el factor de estructura. Aquí, es importante denotar que el factor de atómico de forma depende de la concentración electrónica de cada átomo $n_j(\mathbf{r})$, así como de la posición \mathbf{r} . Explícitamente:

$$f_j = \int dV n_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{D.3})$$

Esto es, depende del número y la distribución de los electrones atómicos. Este factor es la razón de la amplitud de la radiación dispersada por la distribución electrónica en un átomo y la amplitud de la radiación dispersada por un electrón

localizada en un punto.

De esta manera, podemos obtener información de los compuestos constituyentes de un cristal a partir de la intensidad de los haces de difracción de rayos X, ya que ésta depende del factor de dispersión, que a su vez depende del factor atómico de forma. Por esta razón, esta técnica experimental permite tanto el estudio de la estructura de los sólidos cristalinos como la determinación de los átomos que componen las bases de la red cristalina.

D.1.1. Curvas $\theta - 2\theta$

Uno de los métodos más utilizados para el análisis de monocristales es el estudio conocido como $\theta - 2\theta$. Como se ha mencionado previamente, el ángulo de los planos de difracción que presenta un material está relacionado con su estructura, mientras que la intensidad del haz depende del factor atómico de forma. Combinando ambos hechos, es posible hacer un análisis de difracción tomando el ángulo del haz incidente respecto a la muestra, θ , como la variable independiente. Así, es posible identificar tanto el compuesto como la estructura cristalina de un material.

Esta configuración se ilustra en la figura D.1. Como puede observarse, debido a la geometría del sistema, el cambio en θ puede usarse para hacer todo un barrido de los posibles ángulos de difracción. De manera experimental se mide el ángulo 2θ , que mide la inclinación respecto al ángulo incidente. Como fuente de rayos X se utiliza usualmente la línea $K\alpha$ del cobre, que tiene longitud de onda igual a $0,15406 \text{ nm}$. En esta configuración, la fuente de rayos X suele ser estática, mientras que la muestra y el detector rotan para hacer el barrido.

En la figura D.2 se muestra un ejemplo de un patrón de difracción obtenido mediante un escaneo $\theta - 2\theta$. El material en cuestión es nitruro de galio en fase zincblenda [63].

D.1.2. Escaneo ω

En algunas configuraciones experimentales para la difracción de rayos X, es posible aprovechar la geometría del sistema para el análisis de la calidad cristalina.

Si tenemos un material compuesto por dos muestras cristalinas, como el caso

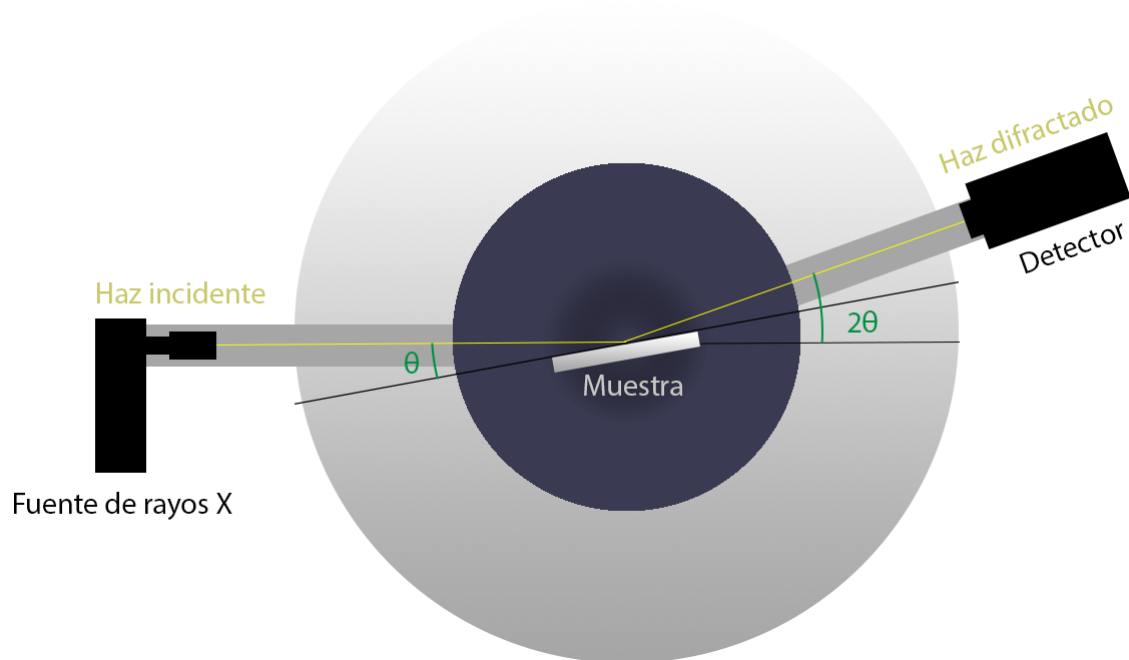
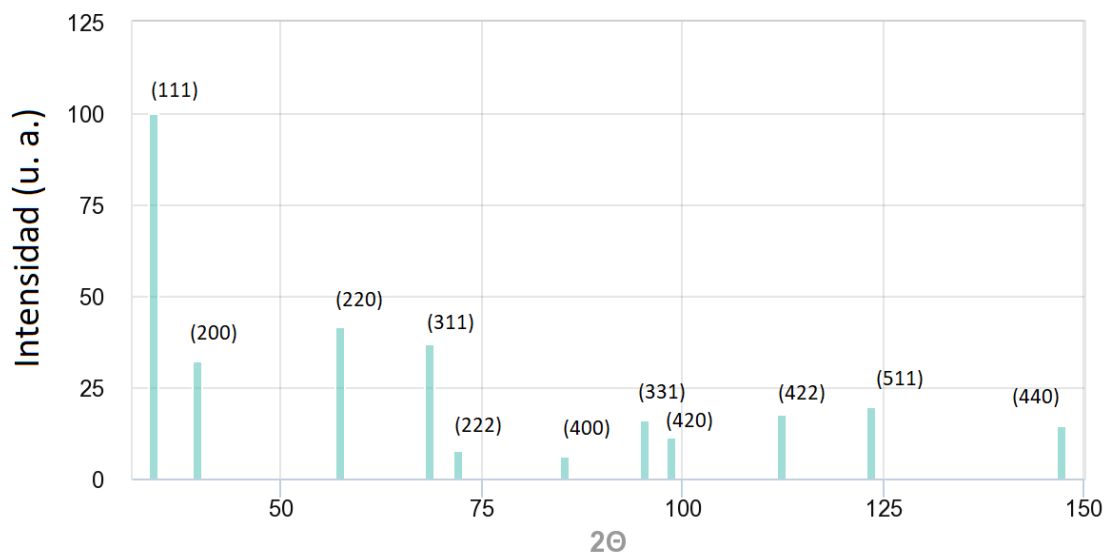
Figura D.1: Representación esquemática de la configuración $\theta - 2\theta$ 

Figura D.2: Patrón de difracción de un cristal de nitruro de galio en fase cúbica. Entre paréntesis se escribe el plano de difracción correspondiente.

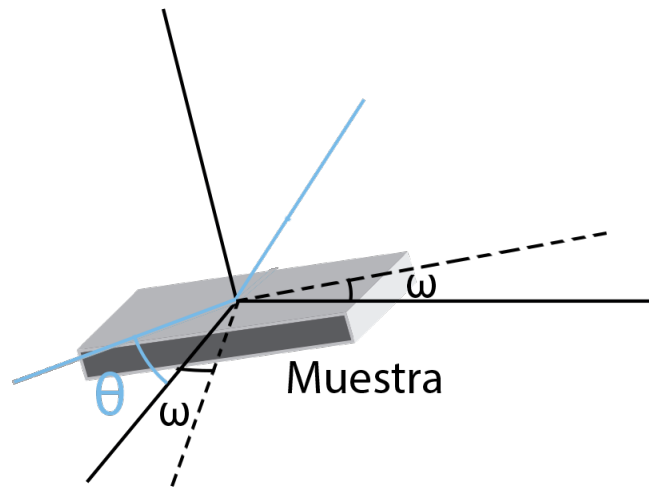


Figura D.3: Esquema representativo del ángulo ω .

de GaN crecido sobre sustratos de GaAs, pueden existir diferencias entre las constantes de red que darán origen a una multitud de defectos estructurales. Dichos defectos pueden ser indistinguibles de planos crecidos epitaxialmente en un espectro de difracción convencional, lo que resulta en una dificultad práctica al momento de caracterizar un material.

Para esta clase de casos, es posible utilizar un escaneo ω . En él se fija la muestra y el detector de tal manera que el ángulo θ quede fijo en un plano de difracción. Así, se utiliza el ángulo ω mostrado en la figura *D,3* para hacer un barrido que permita el estudio de la calidad cristalina. Específicamente, esta técnica es sensible a la diferencia en ángulo de la orientación fuera del plano de los posibles granos que se encuentran sobre un sustrato en un crecimiento que no es perfectamente epitaxial.

Las diferencias en la inclinación de estos granos pueden verse como una líneas en el espacio recíproco, en vez de puntos. Hacer un barrido a lo largo del ω permite determinar la calidad del crecimiento si se registra la intensidad y se mide la Anchura máxima a media altura como un medio de cuantificar el efecto de la falta de simetría entre el sustrato y la muestra. Así, una gráfica de la intensidad contra la variación de ω será más estrecha para una película de alta calidad cristalina, y se irá haciendo más ancha conforme la calidad empeore.

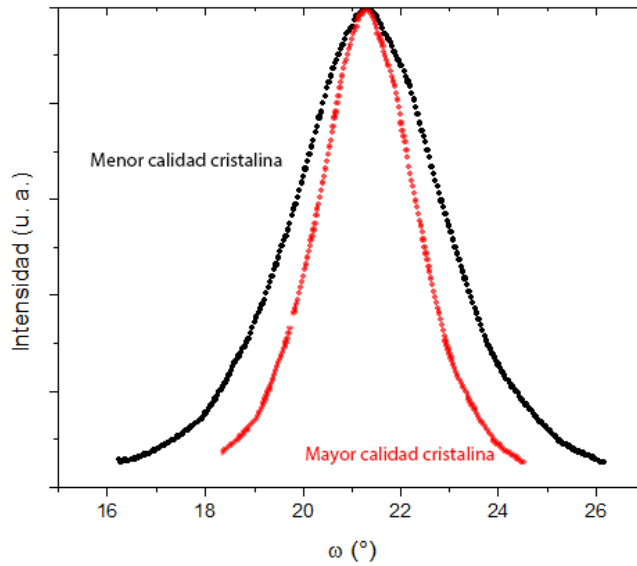


Figura D.4: Ejemplos de datos obtenidos a través de un barrido ω . Las muestras son películas delgadas de c-GaN crecidas sobre sustratos de GaAs, bajo condiciones similares a las muestras del presente trabajo.

D.2. Fotoluminiscencia

De manera general, la fotoluminiscencia se define como la emisión de luz por parte de un material que ha absorbido fotones. Esto se debe a que el haz incidente proporciona energía a electrones en los átomos constituyentes del material, promoviendo a niveles energéticos más altos. Después de la excitación, ocurre un proceso de relajación en el que los fotones son nuevamente emitidos.

En un semiconductor, si la energía de los fotones incidentes es mayor que la brecha prohibida del material, el electrón excitado pasa de la banda de conducción a la banda de valencia, creando un par electrón-hueco. Así, todo fotón emitido de estas recombinaciones tendría una energía mayor a la diferencia entre estas bandas. Este caso, sin embargo, corresponde a un cristal sin defectos. Si se considera la presencia de impurezas y defectos, existen niveles intermedios entre las bandas de conducción y de valencia que pueden ser caracterizados a través del espectro de fotoluminiscencia. En este caso, una cuasipartícula llamada excitón juega un rol importante en el espectro

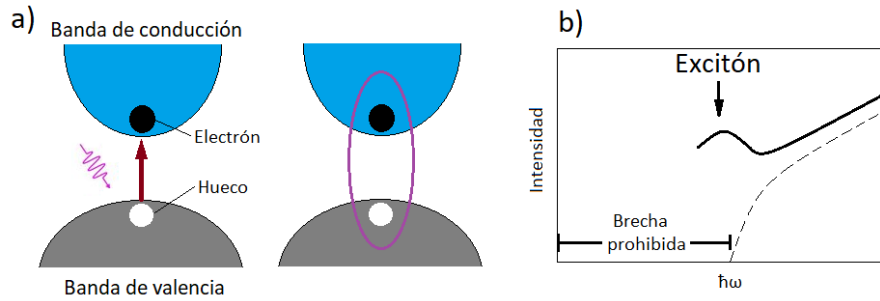


Figura D.5: a) Representación esquemática de la formación del excitón. b) Representación esquemática del espectro de absorción de un semiconductor considerando la interacción coulombiana.

de fotoluminiscencia.

Un excitón puede ser visualizado como un electrón asociado a un hueco en el material, ambos unidos por una atracción coulombiana. Como esta atracción está influida por el resto de las cargas negativas de los electrones rodeando al hueco, su energía es menor a la que tendrían un electrón y un hueco que estuvieran ligados. Así, su energía es menor a la de la brecha prohibida del material. La aniquilación de un excitón se manifiesta a través de la recombinación radiativa del electrón con el hueco. En semiconductores es más común encontrar un tipo de excitón llamado de Wannier-Mott, o excitón grande. La energía asociada a esta clase de cuasipartículas, llamada energía Rydberg del excitón, está dada por [64]:

$$E(n) = -\frac{\left(\frac{\mu}{m_0\epsilon_r^2}Ry\right)}{n^2} \equiv -\frac{R_X}{n^2},$$

donde μ es la masa reducida del sistema electrón-hueco, m_0 es la masa del electrón, ϵ_r es la permitividad relativa y R_y es la unidad Rydberg de energía. Así, por ejemplo, en el arsenuro de galio tenemos que $R_X = 4.2 \text{ meV}$.

A bajas temperaturas, los excitones se forman más rápido que la recombinación de los pares electrón-hueco, por lo que sólo se observan emisiones excitónicas cercanas a la brecha prohibida en la forma de líneas de líneas delgadas. Conforme la temperatura aumenta, los excitones se disocian, haciendo que sus líneas se ensanchen y que disminuya su intensidad.

De esta manera, con un montaje experimental que tenga a la energía de los fotones incidentes como variable independiente, es posible analizar una multitud de fenómenos, tales como defectos puntuales en el cristal, el dopaje, inclusión de otras fases cristalinas y vacancias [65].

Bibliografía

- [1] Avishay Katz. *Indium phosphide and related materials: processing, technology, and devices*. Artech House Boston, 1992.
- [2] EW Williams, W Elder, MG Astles, M Webb, JB Mullin, B Straughan, and PJ Tufton. Indium phosphide: I. a photoluminescence materials study. *Journal of The Electrochemical Society*, 120(12):1741, 1973.
- [3] Y.L. Casallas-Moreno, G. Villa-Martínez, M. Ramírez-López, P. Rodríguez-Fragoso, M.L. Gómez-Herrera, M. Pérez-González, A. Escobosa-Echavarría, S.A. Tomás, J.L. Herrera-Pérez, and J.G. Mendoza-Álvarez. Growth mechanism and physical properties of the type-i $\text{In}_{0.145}\text{Ga}_{0.855}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaSb}$ alloys with low As content for near infrared applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 808:151690, 2019.
- [4] A Krier. Physics and technology of mid-infrared light emitting diodes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 359(1780):599–619, 2001.
- [5] YL Casallas-Moreno, G Villa-Martínez, M Ramírez-Lopez, P Rodríguez-Fragoso, ML Gomez-Herrera, M Pérez-González, A Escobosa-Echavarría, SA Tomás, JL Herrera-Pérez, and JG Mendoza-Álvarez. Growth mechanism and physical properties of the type-i $\text{In}_{0.145}\text{Ga}_{0.855}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaSb}$ alloys with low As content for near infrared applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 808:151690, 2019.
- [6] Nikhil Deep Gupta, Vijay Janyani, Manish Mathew, Monika Kumari, and Rajendra Singh. Design and fabrication of InGaN/GaN superlattice-based solar

- cell using photonic crystal structure. *Journal of Nanophotonics*, 12(4):1 – 15, 2018.
- [7] Michael E Levinshtein, Sergey L Rumyantsev, and Michael S Shur. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.
- [8] E. H. C. Parker. *The technology and physics of molecular beam epitaxy*. Plenum Press, 1985.
- [9] Kenjiro Oura, VG Lifshits, AA Saranin, AV Zotov, and M Katayama. *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [10] K.H. Ploog, O. Brandt, H. Yang, and A. Trampert. Mbe growth and characteristics of cubic gan. *Thin Solid Films*, 306(2):231–236, 1997. Workshop on Molecular Beam Epitaxy-Growth Physics and Technology.
- [11] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, and S. Yoshida. Growth and characterization of cubic gan. *Journal of Crystal Growth*, 178(1):113–133, 1997.
- [12] Roy Szweda. Successors to sapphire in the gan market. *III-Vs Review*, 15(7):26–30, 2002.
- [13] X.H. Zheng, Y.T. Wang, Z.H. Feng, H. Yang, H. Chen, J.M. Zhou, and J.W. Liang. Method for measurement of lattice parameter of cubic gan layers on gaas (001). *Journal of Crystal Growth*, 250(3):345–348, 2003.
- [14] S Strite, J Ruan, Z Li, A Salvador, H Chen, David J Smith, WJ Choyke, and H Morkoc. An investigation of the properties of cubic gan grown on gaas by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(4):1924–1929, 1991.
- [15] Elizabeth H Steenbergen. Inassb-based photodetectors. In *Mid-Infrared Optoelectronics*, pages 415–453. Elsevier, 2020.

-
- [16] Alain Giani, J Podlecki, F Pascal-Delannoy, G Bougnot, L Gousskov, and C Cattinaud. Elaboration and characterization of inassb grown on gasb and gaas substrates. *Journal of crystal growth*, 148(1-2):25–30, 1995.
- [17] Sadik Dost and Brian Lent. *Single crystal growth of semiconductors from metallic solutions*. Elsevier, 2006.
- [18] Alexander Graham Bell. Art. xxxiv.—on the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science (1880-1910)*, 20(118):305, 1880.
- [19] JL González-Domínguez, Claudia Hernández-Aguilar, Flavio Arturo Domínguez-Pacheco, E Martínez-Ortiz, A Cruz-Orea, and F Sánchez-Sinencio. Absorption peaks: α , β , γ and their covariance with age and hemoglobin in human blood samples using photoacoustic spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*, 33(10-11):1827–1833, 2012.
- [20] ML Alvarado-Noguez, E Cano-Europa, M Franco-Colín, C Hernández-Aguilar, FA Domínguez-Pacheco, and A Cruz-Orea. Obtaining and analysis of optical absorption spectrum of fisher rat blood with hepatic damage by photoacoustic spectroscopy. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomedica*, pages 357–362, 2017.
- [21] V Koskinen, J Fonsen, K Roth, and J Kauppinen. Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source. *Applied Physics B*, 86(3):451–454, 2007.
- [22] Christopher M. Stevenson, Ihab M. Abdelrehim, and Steven W. Novak. Infra-red photoacoustic and secondary ion mass spectrometry measurements of obsidian hydration rims. *Journal of Archaeological Science*, 28(1):109–115, 2001.
- [23] Arturo Domínguez Pacheco, Claudia Hernández Aguilar, Alfredo Cruz Orea, Blanca R Briseño-Tepepa, Feliciano Sánchez Sinencio, Efrain Martínez Ortiz, and Justo P Valcarcel. Evaluation of wheat and maize seeds by photoacoustic microscopy. *International Journal of Thermophysics*, 30(6):2036, 2009.
- [24] C. Hernández Aguilar, A. Carballo C., A. Cruz-Orea, R. Ivanov, E. San Martín Martínez, and A. Michtchenko. Photoacoustic spectroscopy applied to the study

- of the influence of laser irradiation on corn seeds. *J. Phys. IV France*, 125:853–855, 2005.
- [25] Mohsin Zafar, Karl Kratkiewicz, Rayyan Manwar, and Mohammad Avanaki. Development of low-cost fast photoacoustic computed tomography: System characterization and phantom study. *Applied Sciences*, 9(3):374, 2019.
- [26] JJ Prías-Barragán, L Tirado-Mejía, H Ariza-Calderón, L Baños, JJ Perez-Bueno, and ME Rodríguez. Band gap energy determination by photoacoustic absorption and optical analysis of cd_{1-x}zn_xte for low zinc concentrations. *Journal of crystal growth*, 286(2):279–283, 2006.
- [27] Szymon J Zelewski and Robert Kudrawiec. Photoacoustic and modulated reflectance studies of indirect and direct band gap in van der waals crystals. *Scientific reports*, 7(1):1–11, 2017.
- [28] O Zelaya-Angel, JJ Alvarado-Gil, R Lozada-Morales, H Vargas, and A Ferreira da Silva. Band-gap shift in cds semiconductor by photoacoustic spectroscopy: evidence of a cubic to hexagonal lattice transition. *Applied Physics Letters*, 64(3):291–293, 1994.
- [29] K Kuriyama, K Ushiyama, K Ohbora, Y Miyamoto, and S Takeda. Characterization of porous gap by photoacoustic spectroscopy: The relation between band-gap widening and visible photoluminescence. *Physical Review B*, 58(3):1103, 1998.
- [30] JA Cardona-Bedoya, A Cruz-Orea, SA Tomas-Velazquez, O Zelaya-Angel, and JG Mendoza-Alvarez. Quantum confinement effects in variable band-gap gan_x as 1- x thin films studied by photoacoustic spectroscopy. *Review of scientific instruments*, 74(1):854–856, 2003.
- [31] P Jin, L Miao, S Tanemura, G Xu, M Tazawa, and K Yoshimura. Formation and characterization of tio₂ thin films with application to a multifunctional heat mirror. *Applied Surface Science*, 212:775–781, 2003.

- [32] A Pinto Neto, H Vargas, NF Leite, and LCM Miranda. Photoacoustic characterization of semiconductors: Transport properties and thermal diffusivity in gaas and si. *Physical Review B*, 41(14):9971, 1990.
- [33] MD Dramićanin, PM Nikolić, ZD Ristovski, DG Vasiljević, and DM Todorović. Photoacoustic investigation of transport in semiconductors: Theoretical and experimental study of a ge single crystal. *Physical Review B*, 51(20):14226, 1995.
- [34] I Delgadillo, M Vargas, A Cruz-Orea, JJ Alvarado-Gil, R Baquero, F Sanchez-Sinencio, and H Vargas. Photoacoustic cdte surface characterization. *Applied Physics B*, 64(1):97–101, 1996.
- [35] A Pinto Neto, H Vargas, NF Leite, and LCM Miranda. Photoacoustic investigation of semiconductors: influence of carrier diffusion and recombination in pbte and si. *Physical Review B*, 40(6):3924, 1989.
- [36] I Riech, E Marin, P Diaz, JJ Alvarado-Gil, JG Mendoza-Alvarez, H Vargas, A Cruz-Orea, M Vargas, and J Bernal-Alvarado. On the use of the photoacoustic technique for monitoring the doping concentration dependence of the surface recombination velocity. *physica status solidi (a)*, 169(2):275–280, 1998.
- [37] M. Cervantes-Contreras, C.A. Quezada-Maya, M. López-López, G. González de la Cruz, M. Tamura, and T. Yodo. Thermal properties of gan/si heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 278(1):415–420, 2005. 13th International Conference on Molecular Beam Epitaxy.
- [38] Allan Rosencwaig and Allen Gersho. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1):64–69, 1976.
- [39] MV Marquezini, N Cella, AM Mansanares, H Vargas, and LCM Miranda. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, 2(4):396, 1991.
- [40] O Pessoa Jr, CL Cesar, NA Patel, H Vargas, CC Ghizoni, and LCM Miranda. Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids. *Journal of applied physics*, 59(4):1316–1318, 1986.

-
- [41] Tamires ES Araújo, Marcos Macias Mier, Alfredo Cruz Orea, Elidiane C Rangel, and Nilson C Cruz. Highly thermally conductive dielectric coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum. *Materials Letters: X*, 3:100016, 2019.
- [42] Eric T Swartz and Robert O Pohl. Thermal boundary resistance. *Reviews of modern physics*, 61(3):605, 1989.
- [43] G Gonzalez de la Cruz and Yu G Gurevich. Thermal diffusion of a two-layer system. *Physical Review B*, 51(4):2188, 1995.
- [44] MN Popovic, DD Markushev, MV Nestic, MI Jordovic-Pavlovic, and SP Galovic. Optically induced temperature variations in a two-layer volume absorber including thermal memory effects. *Journal of Applied Physics*, 129(1):015104, 2021.
- [45] GN Logvinov, Yu G Gurevich, and IM Lashkevich. Surface heat capacity and surface heat impedance an application to theory of thermal waves. *Japanese journal of applied physics*, 42(7R):4448, 2003.
- [46] Yu G Gurevich, GN Logvinov, N Munoz Aguirre, and L Martinez Perez. Resonance phenomena in thermal diffusion processes in two-layer structures. *Applied physics letters*, 80(16):2898–2900, 2002.
- [47] Osvaldo Vigil-Galán, Jesús Roberto González-Castillo, Marcos Macias, Alfredo Cruz-Orea, Fabián Andrés Pulgarín-Agudelo, and Eugenio Rodríguez. Influence of germanium content on the properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{Se}_4$ thin films deposited by sequential thermal evaporation technique studied by photoacoustic technique. *physica status solidi (a)*, 216(18):1900260, 2019.
- [48] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K Todorov, Tayfun Gokmen, Yudistira Virgus, and Supratik Guha. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length. *Advanced Energy Materials*, 5(7):1401372, 2015.
- [49] Klaus H Ploog, Oliver Brandt, Hui Yang, Bin Yang, and Achim Trampert. Nucleation and growth of GaN layers on GaAs , Si , and SiC substrates. *Journal of*

- Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 16(4):2229–2236, 1998.
- [50] Y.L. Casallas-Moreno, S. Gallardo-Hernández, F. Ruiz-Zepeda, B.M. Monroy, A. Hernández-Hernández, A. Herrera-Gómez, A. Escobosa-Echavarría, G. Santana, A. Ponce, and M. López-López. As₄ overpressure effects on the phase purity of cubic gan layers grown on gaas substrates by rf-mbe. *Applied Surface Science*, 353:588 – 593, 2015.
- [51] M Soltanolkotabi, GL Bennis, and R Gupta. Temperature dependence of the thermal diffusivity of gaas in the 100–305 k range measured by the pulsed photothermal displacement technique. *Journal of applied physics*, 85(2):794–798, 1999.
- [52] H Detz. Thermal expansion of iii–v materials in atomistic models using empirical tersoff potentials. *Electronics Letters*, 51(18):1455–1457, 2015.
- [53] W Qian, M Skowronski, and GR Rohrer. Structural defects and their relationship to nucleation of gan thin films in iii-nitride. *SiC, and Diamond Materials for Electronic Devices*, pages 475–586.
- [54] M Leszczynski, T Suski, H Teisseyre, P Perlin, I Grzegory, J Jun, S Porowski, and TD Moustakas. Thermal expansion of gallium nitride. *Journal of applied physics*, 76(8):4909–4911, 1994.
- [55] Ryuji Katayama and Kentaro Onabe. Fabrication of cubic and hexagonal gan micro-crystals on gaas (0 0 1) substrates with relatively thin low-temperature gan buffer layer. *Journal of crystal growth*, 278(1-4):431–436, 2005.
- [56] Francisco Ruiz-Zepeda, Yenny L Casallas-Moreno, Jesus Cantu-Valle, Diego Alducin, Ulises Santiago, Miguel José-Yacaman, Máximo López-López, and Arturo Ponce. Precession electron diffraction-assisted crystal phase mapping of metastable c-gan films grown on (001) gaas. *Microscopy research and technique*, 77(12):980–985, 2014.
- [57] Dapeng Xu, Hui Yang, JB Li, DG Zhao, SF Li, SM Zhuang, RH Wu, Y Chen, and GH Li. Optical characterization of high-purity cubic gan grown on gaas

- (001) substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 76(21):3025–3027, 2000.
- [58] AM Poujade and HJ Albany. Carrier-concentration dependence of electron-phonon scattering in te-doped gasb at low temperature. *Physical Review*, 182(3):802, 1969.
- [59] WC Mitchel, S Elhamri, HJ Haugan, R Berney, Shin Mou, and GJ Brown. Electrical properties of n-type gasb substrates and p-type gasb buffer layers for inas/ingasb superlattice infrared detectors. *AIP Advances*, 5(9):097219, 2015.
- [60] Maurice Gonon. Case studies in the x-ray diffraction of ceramics. 2020.
- [61] William Henry Bragg and William Lawrence Bragg. The reflection of x-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605):428–438, 1913.
- [62] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1996.
- [63] Martin Frentrup, Lok Yi Lee, Suman-Lata Sahonta, Menno J Kappers, Fabien Massabuau, Priti Gupta, Rachel A Oliver, Colin J Humphreys, and David J Wallis. X-ray diffraction analysis of cubic zincblende iii-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(43):433002, 2017.
- [64] Mark Fox. Optical properties of solids, 2002.
- [65] Michael A Reshchikov. Measurement and analysis of photoluminescence in gan. *Journal of Applied Physics*, 129(12):121101, 2021.