



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFERENCIAL
EN TIEMPO REAL EN SEMICONDUCTORES”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA ELÉCTRICA
OPCIÓN: MATERIALES Y DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS**

PRESENTA:

M.C. Oscar Fernando Núñez Olvera

ASESOR:

Dr. Alfonso Lastras Matrínéz

COASESOR:

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

DICIEMBRE 2012





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ

16 de agosto de 2012

AL M. C. OSCAR FERNANDO NÚÑEZ OLVERA
P R E S E N T E. –

En atención a su solicitud de Tema y Temario, presentada por los **Dres. Alfonso Lastras Martínez y Raúl E. Balderas Navarro** Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctor en Ingeniería Eléctrica**. Me es grato comunicarle que en la Sesión de Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 16 de agosto del presente año, fue aprobado el Tema y Temario propuesto:

TEMARIO:

“UN ESPECTRÓMETRO DE REFLECTANCIA DIFERENCIAL PARA EL SEGUIMIENTO EN TIEMPO REAL DEL CRECIMIENTO EPITAXIAL EN SEMICONDUCTORES”

Resumen.

- I Introducción y antecedentes de anisotropías ópticas de semiconductores cúbicos.
- II. Consideraciones teóricas de la espectroscopia de reflectancia diferencial.
- III. Arreglos experimentales para la medición de las anisotropías ópticas en tiempo real.
- IV. Medición de espectros de reflectancia anisotrópica en tiempo real: resultados experimentales y discusión.

Conclusiones.

Bibliografía.

Anexos.

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

A T E N T A M E N T E

M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION

'bcb

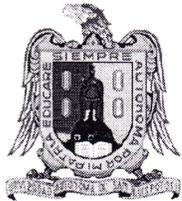


**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

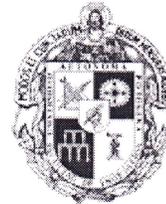
Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria - CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336
www.uaslp.mx

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería



Doctorado en Ingeniería Eléctrica
Opción en Materiales y Dispositivos
Optoelectrónicos



“ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFERENCIAL
EN TIEMPO REAL EN SEMICONDUCTORES”

Presenta:


M.C. Oscar Fernando Núñez Olvera

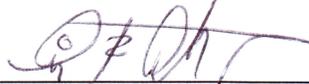
Comité:


Dr. Alfonso Lastras Martínez


Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro

Dr. Rafael Espinosa Luna

Dr. Homero Miranda Vidales


Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

Dr. Gustavo Ramírez Flores

Agradecimientos

Doy gracias a dios por todos los logros alcanzados a lo largo de mi vida profesional.

A mis padres que siempre estuvieron ocupados en hacer de sus hijos personas de bien.

A mi esposa Kelly y a mi hijo Kariim, que a pesar de los sacrificios que el desarrollo de este trabajo implicó siempre me brindaron su apoyo y muestras de cariño impulsándome siempre para seguir adelante.

A mis asesores que aparte de contar con un reconocido prestigio profesional son personas de gran calidad moral y humana. Agradezco el apoyo que me brindaron especialmente en los momentos más difíciles.

A mis compañeros del IICO y del CIEP de la Facultad de Ingeniería por su apoyo y confianza.

Agradezco a todas aquellas personas que de una u otra forma me brindaron su ayuda a lo largo de este trabajo, de manera especial al Dr. Jorge Ortega en la realización de los experimentos cuyos resultados presento en esta tesis.

Resumen

La fabricación de estructuras semiconductoras basadas en los compuestos III-V juega un papel científico y tecnológico fundamental en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos [1], entre los que se encuentran fuentes emisoras de luz [2], y transistores de alta movilidad [3]. Por otro lado, la demanda en la calidad de dichas estructuras es cada vez más estricta, y subsecuentemente se requiere de una extremada calidad cristalina en dichos sistemas. Esto, a su vez, implica la necesidad de tener control durante la fabricación misma a nivel micro y nanoscópico [4]. Durante la fabricación de tales estructuras ocurren procesos superficiales con diferentes grados de complejidad, lo que da origen a un rompimiento de la simetría cristalina cúbica en dichas superficies [5].

Una de la herramientas que permiten el monitoreo y control de una diversidad de procesos superficiales en semiconductores cúbicos, es la espectroscopia de reflectancia diferencial (ERD), también conocida como espectroscopía de reflectancia anisotrópica (ERA) [6-15]. La espectroscopia RD mide la diferencia de reflectividad de una superficie entre dos polarizaciones paralelas a dos ejes cristalinos mutuamente perpendiculares, en función de la energía del fotón de la luz incidente [16-17].

Estudios científicos hasta la fecha se han concentrado en la medición de RD de modo espectroscópico, lo cual requiere de varios minutos para su obtención en un rango visible-ultravioleta. Este método es incompatible con los tiempos asociados (<1 seg.) a los procesos superficiales inherentes al sistema, a menos que se cuente con un espectrómetro multicanal que permita obtener espectros en un rango de energía apropiado resueltos en el tiempo, típicamente *menores o iguales* a 1 segundo.

El objetivo de este trabajo de tesis es establecer una metodología instrumental que sea adaptable en espectrómetros convencionales de RD existentes, pero que permita medir además espectros de RD con resoluciones temporales alrededor de hasta 200 ms.

Finalmente, se compara el desempeño del espectrómetro rápido descrito en esta tesis con los ya existentes en la literatura [18–20].

Índice

Resumen	I
Índice	III
Capítulo 1 Introducción y antecedentes de anisotropías ópticas de semiconductores cúbicos	1
1.1. Generalidades de la Espectroscopía de Reflectancia Anisotrópica (ERA)	1
1.1.1. Importancia científica y tecnológica	1
1.1.2. Aplicaciones científicas e industriales	2
1.1.3. Rangos de aplicación	3
1.1.4. Utilidad específica de la ERA en semiconductores	3
1.2. Esquemas actualmente empleados para la medición de espectros de reflectancia anisotrópica y su comparación con los espectrómetros rápidos existentes	4
1.2.1. Esquema utilizando arreglo de fotodiodos	5
1.2.2. Esquema de compensador rotante	6
1.2.3. Esquema utilizando un amplificador sensible a la fase por canal	6
1.3. Objetivo general de esta tesis	6
1.4. Organización de la tesis	7
Capítulo 2 Consideraciones teóricas de la espectroscopia de reflectancia diferencial	8
2.1 Procesos físicos que dan origen a las anisotropías ópticas	8
2.1.1 Rugosidad microscópica	10
2.1.2 Campos eléctricos superficiales	10
2.1.3 Deformaciones elásticas y plásticas	11
2.1.4 Reconstrucción superficial	12
Capítulo 3 Arreglos experimentales para la medición de las anisotropías ópticas en tiempo real	17
3.1 Elementos para la construcción del Espectrómetro Rápido de Reflectancia Anisotrópica (ERRA)	17
3.1.1 Arreglo de fotomultiplicadores	17
3.1.2 Modulador fotoelástico	22
3.1.3 Espectrómetro multicanal MHR	24
3.2 Espectrómetro rápido de reflectancia anisotrópica	25
3.2.1 Procesado de la señal de Reflectancia Diferencial	31
3.2.2 Sincronización del Modulador Fotoelástico con la tarjeta de adquisición	34
3.2.3 Calibración del monocromador	38

3.3 Programa de adquisición y control	42
3.3.1 El panel frontal	42
Capítulo 4 Medición de espectros de reflectancia anisotrópica en tiempo real. Resultados experimentales y discusión	49
4.1 Evaluación <i>ex situ</i> de la operación del espectrómetro	49
4.2 Mediciones dentro de la cámara de crecimiento epitaxial	52
4.2.1 Mediciones preliminares	52
4.2.2 Determinación del voltaje de cátodo óptimo para el arreglo de fotomultiplicadores	54
4.2.3 Pruebas de velocidad de barrido	56
4.2.4 Determinación de las mejores condiciones de trabajo del amplificador lock-in de acuerdo a la velocidad de barrido	57
4.3 Pruebas del ERRA en tiempo real: evolución de la reconstrucción superficial de GaAs(001) por cambio de temperatura	62
4.3.1 Pruebas de reconstrucción por temperatura	65
4.4 Homoepitaxia de GaAs	66
4.5 Heteroepitaxia de InGaAs sobre GaAs(001)	68
4.6 Heteroepitaxia de InAs sobre GaAs(001)	70
4.7 Correlación de espectroscopia RD resuelta en el tiempo con difracción de electrones de alta energía	72
4.8 Análisis de la relación señal - ruido	74
4.9 Experimentos de validación	80
4.9.1 Espectro de reconstrucción por agotamiento de As	80
4.9.2 ERA durante la heteroepitaxia de InGaAs sobre GaAs(001)	83
Conclusiones	85
Bibliografía	88
Anexos	97

Capítulo 1

Introducción y antecedentes de anisotropías ópticas de semiconductores cúbicos

1.1. Generalidades de la Espectroscopía de Reflectancia Anisotrópica (ERA)

1.1.1. Importancia científica y tecnológica

Las propiedades físicas de materiales, tanto semiconductores como metales, tienen una enorme importancia científica y tecnológica. Desde el punto de vista científico, es sabido que muchas de las propiedades físicas de materiales con estructura cristalina están íntimamente ligadas con la simetría del cristal; es por ello que se pueden estudiar dichas propiedades considerando los grupos de simetría del cristal [21]. Esto a su vez, describe los niveles electrónicos que un electrón pueda poseer en el cristal.

Entre las propiedades físicas más importantes se cuentan las propiedades ópticas, las cuales tienen que ver con la reflexión, transmisión y absorción de

ondas electromagnéticas, en particular en el rango que abarca desde el infrarrojo hasta el ultravioleta.

El trabajo de esta tesis se desarrolla alrededor de una espectroscopia óptica particular, la Espectroscopía de Reflectancia Anisotrópica (ERA) (también conocida como Espectroscopía de Reflectancia Diferencial) [16], que mide la anisotropía óptica de superficies de semiconductores cúbicos. Conociendo en detalle los procesos que se llevan a cabo durante el proceso de reflexión anisotrópica por una superficie de un semiconductor, se tendría información valiosa sobre los procesos que se llevan a cabo en la misma. Dicho conocimiento es fundamental durante el desarrollo de tecnología basada en estos materiales, aunado al conocimiento científico que se pueda obtener con esos estudios.

1.1.2. Aplicaciones científicas e industriales

Entre muchas de las aplicaciones que ha tenido la ERA, sobresalen aquellas que se llevan a cabo en condiciones de ultra alto vacío [22-23], en particular, en reactores de crecimiento por epitaxia de haces moleculares. En relación a esto, distinguimos entre procesos que ocurren durante la homoepitaxia (formación de reconstrucción superficial y sus efectos asociados a deformaciones elásticas) y procesos llevados a cabo durante la heteroepitaxia (formación de interfaces de dos materiales diferentes, formación de puntos cuánticos, relajación anisotrópica y subsecuente formación de dislocaciones, etc.) [24-27].

Uno de los hechos más notables es la existencia de una componente electroóptica lineal en el espectro de reflectancia anisotrópica (RA), la cual es producida por el campo eléctrico superficial debido al amarre del nivel de Fermi en la superficie y que depende fuertemente, tanto del nivel de impurificación del semiconductor, como del potencial superficial [28-30]. Este efecto ha sido utilizado como una manera *no destructiva* de estimar la densidad de portadores *in-situ* y en tiempo real, con un error de $\pm 10\%$, que es comparable con mediciones de efecto Hall [31].

1.1.3. Rangos de aplicación

Dado que la ERA es una técnica óptica que emplea luz como haz de prueba, se puede emplear en una gran variedad de aplicaciones, desde procesos en bajas presiones ($\leq 10^{-3}$ Torr), como en reactores de epitaxia por haces moleculares y fases de vapor, hasta procesos en altas presiones y en líquidos [16]. Por lo tanto, se puede utilizar en cualquier ambiente siempre y cuando se tenga acceso a incidencia normal ($\theta \approx 3^\circ$).

Ejemplos de estas aplicaciones son:

- a) Reconstrucciones superficiales en semiconductores cúbicos (Si, Ge, GaAs, InAs, InP, GaSb, etc.) [32].
- b) Dinámica del crecimiento epitaxial en semiconductores orgánicos e inorgánicos [33-34].
- c) Procesos de oxidación y pasivación en semiconductores [35].
- d) Catálisis heterogénea en metales (Pd, Cu(110), Al(001), Au(110), etc.) [36].
- e) Deformaciones elásticas y plásticas en semiconductores orgánicos e inorgánicos [16].
- f) Estudio de moléculas orgánicas sobre sustratos metálicos [37-39].
- g) Durante la fabricación de algunos dispositivos optoelectrónicos (p. ej. láseres basados en puntos cuánticos de InAs) [40].

1.1.4. Utilidad específica de la ERA en semiconductores

La ERA es particularmente importante para el estudio de las regiones de un semiconductor cúbico en donde la simetría se ha alterado (en la vecindad de una superficie o interfaz) por efecto de un cierto agente físico, así como para la investigación de diversos procesos físicos que se llevan a cabo en dichas regiones [16].

Por otro lado, la base de la tecnología moderna está en buena medida centrada en la sofisticación de la electrónica, que conforma una diversa variedad de dispositivos semiconductores cuya fabricación requiere de técnicas sofisticadas

de caracterización, incluyendo técnicas que proporcionen información en tiempo real.

La ERA es una técnica no destructiva, operable en diversas condiciones. Esto la convierte en una herramienta importante para elucidar los aspectos científicos y tecnológicos que impone la fabricación de nuevos dispositivos basados en semiconductores. En este sentido, es particularmente importante contar con un espectrómetro de RA que tenga tanto resolución espectral como temporal. Esto permitiría explotar ampliamente la potencialidad que tiene dicha espectroscopia [41].

1.2. Esquemas actualmente empleados para la medición de espectros de reflectancia anisotrópica y su comparación con los espectrómetros rápidos existentes

En la Fig. 1.1 se muestra el esquema típico para la medición de espectros de anisotropías ópticas basado en la técnica de reflectancia diferencial [16 y 44]. En tal esquema se obtiene el espectro de anisotropías como una función de la energía del fotón incidente. Esencialmente las anisotropías ópticas se miden obteniendo la diferencia en reflectividad para dos vectores de luz polarizados linealmente y mutuamente ortogonales, incidiendo ambos normalmente sobre la superficie del semiconductor. Usualmente dicha diferencia se divide entre la reflectividad para normalizar la anisotropía, la cual debe ser independiente de la intensidad del haz de prueba. Como se muestra en la sección 3.2, la señal de RA a la salida del sistema óptico está dada por:

$$RDS = \left\{ 1 - 0.6\Delta\theta \sin(\omega t) + \frac{(\Delta R)}{2R} \left[-\frac{1}{3} + 2\cos(2\omega t) \right] \right\} . \quad (1)$$

En lo que sigue, se describen los espectrómetros para la medición de espectros de anisotropías en tiempo real; que han sido reportados en la literatura.

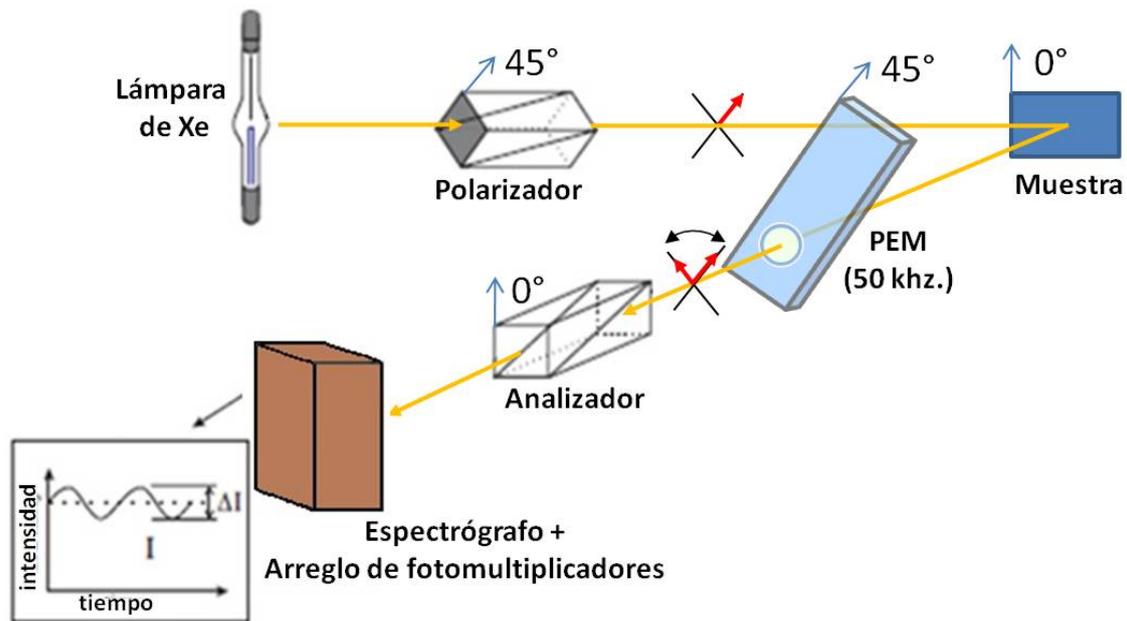


Figura 1.1.- Arreglo óptico para la medición de espectros de anisotropías ópticas basado en la técnica de reflectancia diferencial.

1.2.1. Esquema utilizando un arreglo de fotodiodos

El primer espectrómetro multi-canal RD reportado en la literatura basa su funcionamiento en un modulador fotoelástico operando a 50 KHz. para modular la polarización de la luz incidente [18]. Para la detección de la señal, se emplea un arreglo de 16 fotodiodos de Si. El análisis armónico de señal se lleva a cabo mediante técnicas de transformada rápida de Fourier. Las 16 salidas del arreglo de fotodiodos se alimentan a la entrada de un analizador de espectros utilizando un multiplexor.

El espectrómetro de la referencia 18 se empleó para el seguimiento en tiempo real del crecimiento epitaxial de Cu sobre una superficie (110) de Au (110) [18]. Recientemente, extendió dicho espectrómetro a 32 canales y se aplicó al estudio de la absorción de la molécula P450 sobre Au(110) [41]. El espectrómetro tiene una resolución temporal inferior a un segundo y permite medir anisotropías ópticas con valores mayores o iguales a 1×10^{-2} . Esto lo limita a su uso en tiempo real para semiconductores, en donde las anisotropías tienen valores menores o iguales a 5×10^{-3} .

1.2.2. Esquema de compensador rotante

Hu et al reportan un espectrómetro rápido de reflectancia anisotrópica empleando un arreglo de 1024 fotodiodos de Si y un compensador rotante para modular la polarización de la luz a frecuencias alrededor de unas decenas de Hz, lo que lo hace susceptible a vibraciones mecánicas [19]. Los autores de este trabajo reportan su uso durante el monitoreo epitaxial en tiempo real de deposición de películas orgánicas sobre Cu(110), con valores de anisotropías mayores a 2×10^{-2} .

1.2.3. Esquema utilizando un amplificador sensible a la fase por canal

Un tercer espectrómetro rápido de RA reportado en la literatura, de ocho canales, emplea un sistema independiente de procesamiento de la señal por cada canal de medición [20]. A diferencia de los dos instrumentos discutidos anteriormente, el espectrómetro de la referencia 20 lleva a cabo el procesamiento de la señal RA en modo paralelo, por medio de 8 amplificadores lock-in, uno para cada canal. A pesar de que ésta es la solución óptima en el sentido de que se obtiene la mayor razón señal-ruido, el esquema tiene la desventaja de que el costo de instrumento se incrementa linealmente con el número de canales. Esta desventaja también limita la resolución espectral.

De los tres espectrómetros descritos anteriormente, el único que fue utilizado para el monitoreo durante el crecimiento de semiconductores fue el de la referencia 20 y es por tanto, con el cual se va a establecer la comparación al desarrollado en esta tesis.

1.3 Objetivo general de esta tesis

El objetivo central de este trabajo, es el desarrollo de un espectrómetro de 32 canales independientes capaz de adquirir espectros ópticos de reflectancia anisotrópica asociados principalmente a procesos superficiales en semiconductores, en un tiempo menor o igual a 1 segundo. Adicionalmente, se planteó integrar dicho espectrómetro a una cámara de crecimiento de películas

semiconductoras por la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés), para el seguimiento *in situ* y en tiempo real del proceso de crecimiento epitaxial.

El sistema de crecimiento empleado en esta tesis consta de una cámara principal de deposición que cuenta con un puerto óptico de 2" al cual se integró el espectrómetro rápido motivo de este trabajo. Como fin último, con esta integración se busca controlar en tiempo real el crecimiento epitaxial de estructuras semiconductoras complejas por una técnica óptica que resulta complementaria con la técnica de difracción de electrones de alta energía (RHEED, por sus siglas en Inglés), la cual se usa de manera rutinaria durante el crecimiento por MBE [42-43].

1.4 Organización de la tesis

El presente trabajo se divide en cuatro capítulos. El primero expone una panorámica general actual de la espectroscopía de reflectancia anisotrópica (ERA) y su uso en procesos superficiales en materiales cúbicos. El segundo capítulo se refiere a las consideraciones teóricas referidas a las anisotropías ópticas que aplican en el presente trabajo. El tercer capítulo presenta los arreglos experimentales que llevaron a cabo la implementación del Espectrómetro Rápido de Reflectancia Anisotrópica (ERRA), motivo de este trabajo. En el cuarto capítulo se presentan los resultados experimentales que permitieron validar el instrumento desarrollado.

Capítulo 2

Consideraciones teóricas de la espectroscopia de reflectancia diferencial

2.1 Procesos físicos que dan origen a las anisotropías ópticas

Es sabido que los semiconductores formados por los elementos III-V de la Tabla Periódica poseen simetría cúbica (grupo Td) en su estado natural. Ejemplos de estos semiconductores son: GaAs, InAs, AlAs, InSb y GaSb. Al poseer una simetría cúbica (ver Fig. 2.1), estos semiconductores son isotrópicos en cuanto a propiedades físicas tales como la conductividad eléctrica y la propagación de la luz; es decir, dichas propiedades no dependen de una dirección preferencial dentro del cristal. Entre las propiedades más importantes de estos materiales se encuentran las propiedades ópticas lineales, en particular la reflectividad.

Imaginemos ahora que tenemos una superficie cristalina la cual se define como la frontera entre el vacío y el cristal semi-infinito. En este caso se dice que se ha perdido la simetría de traslación. La superficie no es, sin embargo, una interfaz abrupta e ideal, sino que constituye una interfaz gradual que va desde

una región cúbica (interior del cristal) hasta una región superficial que ya no preserva la simetría cúbica. Es en ésta región, cuyo espesor varía entre algunas pocas monocapas atómicas y cientos de monocapas, en donde se genera la reflectividad anisotrópica.

La región superficial anisotrópica en un semiconductor es originada por diversos mecanismos físicos. Uno de estos tiene que ver con la rugosidad microscópica si esta es anisotrópica. A continuación, se detallan los procesos físicos relevantes que dan origen a las anisotropías ópticas en superficies semiconductoras III-V.

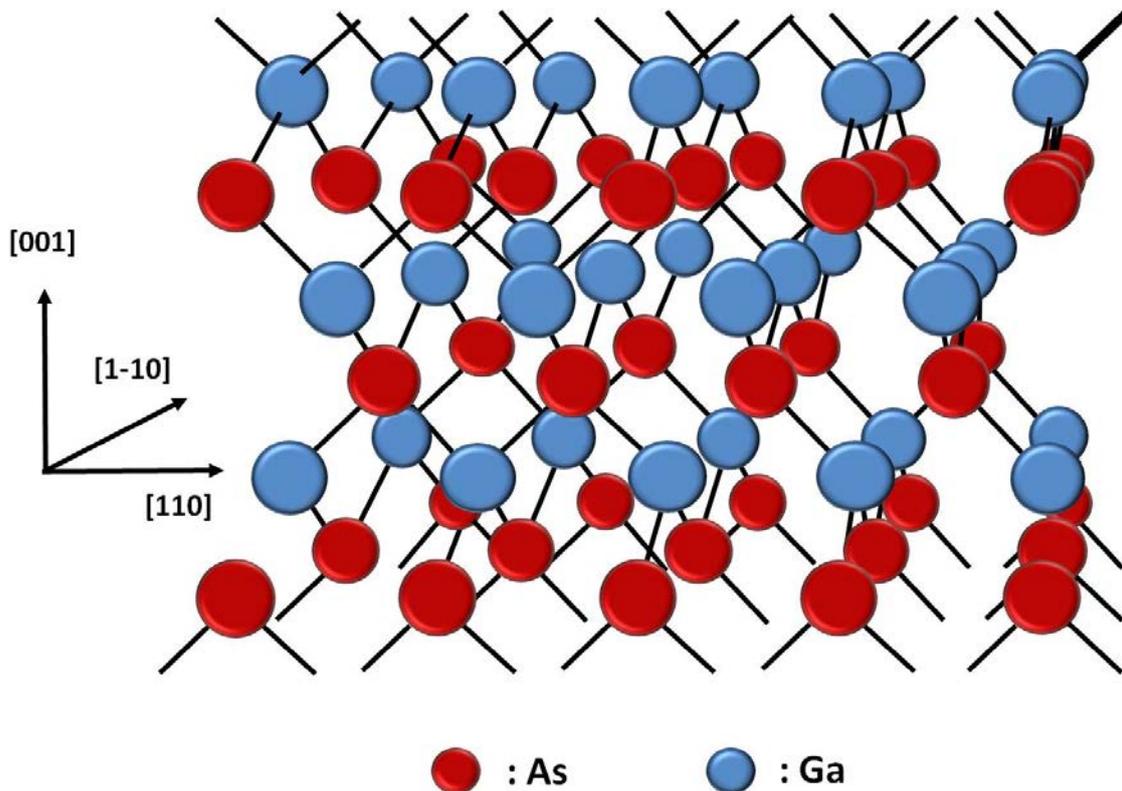


Figura 2.1.- Estructura cúbica del GaAs (001). El espaciamiento entre los planos de As y Ga, a lo largo de la división [001], es de 1.41 Angstroms.

2.1.1 Rugosidad microscópica

Cuando un cristal se somete a tratamientos químicos o térmicos y pulido mecánico, se crean canales ondulados con dimensiones que van desde algunos cientos de nm a decenas de micrómetros (μm) que engloban regiones cristalinas de simetría cúbica. Desde el punto de vista macroscópico, dichos canales actúan como elementos de depolarización que inducen una reducción anisotrópica de los dos estados de la luz incidente sobre la superficie. De manera general, se ha reportado que una estructura topográfica que describe una rugosidad microscópica genera una anisotropía óptica dada por [46]:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re \left(\frac{-4ikd\Delta\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon(\varepsilon-1)}} \right) \quad (2)$$

donde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{[110]} - \varepsilon_{[1-10]}$ y k el número de longitud de onda de la luz de prueba, $\varepsilon_{[110]}$ y $\varepsilon_{[1-10]}$ es la función dieléctrica a lo largo de las direcciones cristalinas [110] y [1-10] respectivamente, ε es la función dieléctrica del semiconductor dentro del volumen (bulto).

2.1.2 Campos eléctricos superficiales

Cuando un semiconductor es expuesto a condiciones ambientales (aire o vacío), su superficie es modificada por el ambiente, formándose un conjunto complejo de estados electrónicos localizados, creando una región de carga espacial responsable de la existencia de un campo eléctrico intrínseco [47,48]. Debido a la presencia de electrones en dichos estados superficiales se genera una barrera de potencial para estos electrones [49], induciendo que las bandas de conducción y de valencia se curven cerca de ésta [50].

Una vez que se ha establecido el equilibrio termodinámico, el campo eléctrico alcanza un valor máximo en la superficie y decae linealmente hacia el interior del semiconductor hasta alcanzar un valor nulo. Esto ocurre en la región de carga espacial, cuyo espesor depende del nivel de impurificación del semiconductor. En dicha región, el campo eléctrico perpendicular a las capas alternadas de cationes y aniones, induce una deformación mecánica elástica que hace que la simetría del semiconductor cambie de cúbica (Td) a

ortorrómbica (C_{2v}) [51]. En este caso los ejes cristalográficos [110] y [1-10] relativos a la superficie (001) ya no son equivalentes y se tiene una anisotropía óptica. Este fenómeno comúnmente se conoce como efecto electroóptico [51].

2.1.3 Deformaciones elásticas y plásticas

Consideremos una superficie (001) y un esfuerzo compresivo aplicado paralelo a uno de los ejes cristalográficos [110] o [1-10]. Dicho esfuerzo induce una deformación elástica descrita por la siguiente ecuación:

$$e_{ij} = \sum_k C_{ijk} X_k ,$$

donde e_{ij} es el tensor de deformación elástica, C_{ijk} son los elementos del tensor de compliansas elásticas y X_k es la tensión aplicada [52]. En este caso la señal de anisotropía está dada por [53]:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2l^2 p \sum_{ijk} \rho^{(ijk)} \text{Re}[(\alpha_s - i\beta_s) \Delta \varepsilon^{(ijk)}] , \quad (3)$$

donde α_s y β_s son los coeficientes de Seraphin, p es igual a l o a la profundidad de penetración de la luz K^{-1} , el que sea menor, y $\Delta \varepsilon^{(ijk)}$ para la dislocación ijk está dada por:

$$\Delta \varepsilon^{(ijk)} = \hat{e}_z \cdot \delta \varepsilon^{(ijk)} \cdot \hat{e}_z - \hat{e}_y \cdot \delta \varepsilon^{(ijk)} \cdot \hat{e}_y , \quad (4)$$

donde \hat{e}_y y \hat{e}_z son los vectores de polarización de la luz a lo largo de [011] y [0-11], respectivamente y $\delta \varepsilon^{(ijk)}$ es el cambio en la función dieléctrica bajo la presencia del tensor de deformación.

En relación a las deformaciones plásticas, se ha reportado que la generación anisotrópica de dislocaciones producidas por un desacople reticular en la red durante la deposición epitaxial de dos semiconductores diferentes, genera una anisotropía óptica en la superficie [54].

2.1.4 Reconstrucción superficial

Cuando la superficie de un semiconductor se expone a ambientes de ultra alto vacío, a altas temperaturas y bajo flujos controlados de aniones (p. ej. As en el caso de GaAs), los átomos de las últimas capas se reacomodan geoméricamente de manera que la energía superficial sea mínima. Esto trae como consecuencia que se formen dímeros sobre la superficie, induciéndose una variedad de reconstrucciones que dependen tanto de la temperatura como de la presión en el ambiente [22].

En lo que respecta a este trabajo de tesis, nos enfocaremos principalmente a la superficie del GaAs (001), en particular a las diferentes reconstrucciones que aparecen al cambiar, tanto la temperatura como el flujo de cationes (Ga e In) y aniones (As), así como el tipo de átomos en las últimas capas. La utilidad del espectrómetro propuesto en este trabajo, radica en que se pueden estudiar, *in-situ* y en tiempo real, la dinámica asociada entre las diferentes reconstrucciones que presenta la superficie del GaAs (001).

La gran mayoría de los compuestos semiconductores III-V, como el GaAs, poseen estructura zincblenda. En el bulto de estos semiconductores los dos tipos de átomos producen orbitales hibridizados, uno proveniente de cada tipo de átomo, que se combinan para formar el enlace tetrahédrico. Dicha hibridización no sucede en la superficie. Por lo tanto, en la superficie sin reconstruir, los enlaces entre átomos no están saturados y son energéticamente inestables. La superficie (001) del GaAs puede terminar ya sea en átomos de Ga o en átomos de As y cada uno tiene dos enlaces libres.

Para que los enlaces sueltos se hibridicen, la superficie debe generar una reconstrucción, con una simetría que no existe en el bulto. A diferencia de los semiconductores clásicos como el Si y el Ge, la composición superficial es muy importante para los compuestos semiconductores III-V, y determina la periodicidad superficial. Se han reportado una variedad de reconstrucciones para el GaAs (001) en condiciones de crecimiento por MBE que dependen de la composición superficial, desde aquellas ricas en As ($c(4 \times 4)$), 2×4 , 6×6 y $c(8 \times 2)$ hasta la (4×2) rica en Ga. En particular, las reconstrucciones $c(4 \times 4)$ y $c(2 \times 4)$ son de extrema importancia tecnológica, ya que son las que rigen el

crecimiento y la fabricación de materiales optoelectrónicos [22]. Es por eso que es importante estudiar la estructura atómica y los procesos superficiales que ocurren en estas dos reconstrucciones.

Reconstrucción 2x4

Esta reconstrucción ha sido la más reportada en la literatura, debido a que es muy comúnmente empleada durante el crecimiento por MBE [55-57]. La reconstrucción (2x4) está estabilizada por una monocapa de As y presenta además tres fases α , β y γ , las cuales se muestran en la Fig. 2.2.

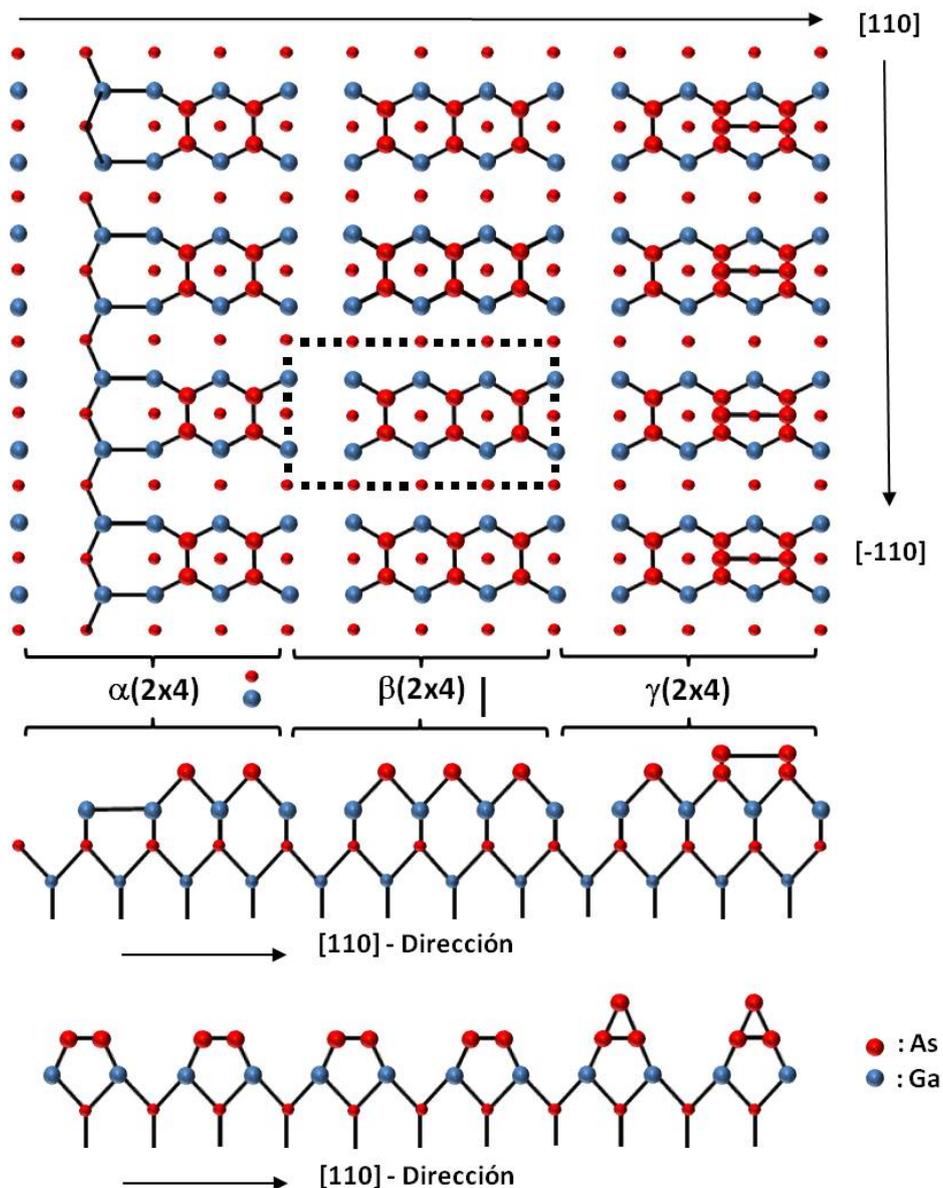


Figura 2.2.- Geometría de la reconstrucción (2x4) de la superficie de GaAs (001).

Reconstrucción c(4x4)

Esta reconstrucción se obtiene con sobrepresiones de As y es estable a bajas temperaturas (380 - 500°C) [58-60]. Su geometría se ilustra en la Fig. 2.3. Se encuentra que la reconstrucción c(4x4) tiene dos fases, una con dímeros As-Ga y otra con dímeros As-As [61-63].

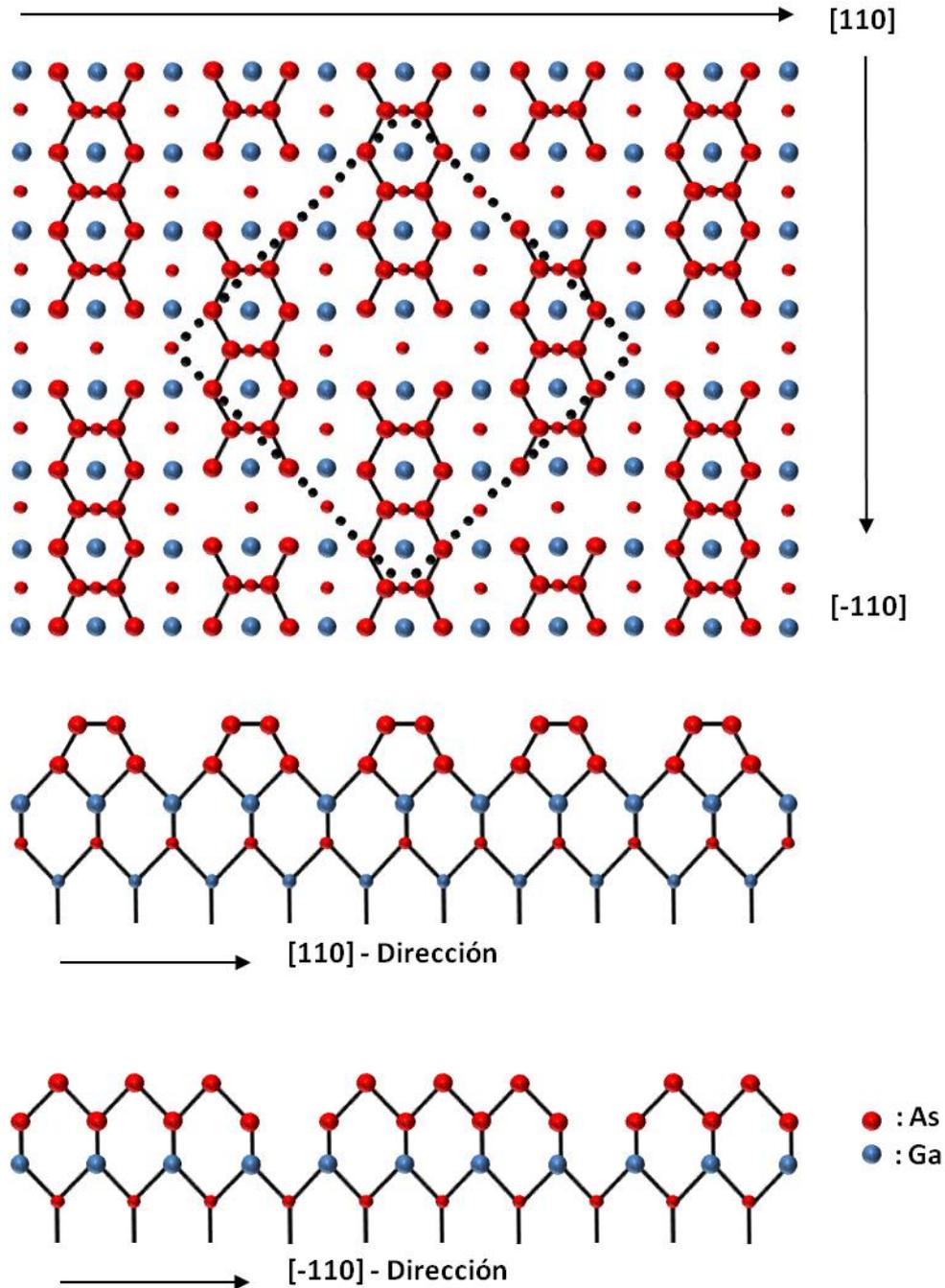


Figura 2.3.- Geometría de la reconstrucción (4x4) de la superficie de GaAs (001).

Las dos fases $c(4 \times 4)$ dependen fuertemente de la intensidad del flujo de As que incide sobre la superficie y la temperatura del sustrato [62].

En trabajos recientes se ha demostrado que los espectros de anisotropías ópticas asociados a reconstrucciones (2×4) y $c(4 \times 4)$ tienen su origen físico en las deformaciones elásticas que generan dichas reconstrucciones hacia el interior del semiconductor, siendo unas cuantas monocapas por debajo de la superficie las que son afectadas [64,65]. Dichas deformaciones son elásticas y cambian la simetría de cúbica a ortorrómbica. En el caso de la reconstrucción $c(4 \times 4)$ se ha postulado, además, la existencia de un dipolo piezoeléctrico directo que se opone al campo eléctrico interfacial asociado al nivel de impurificación residual del semiconductor [64].

Reconstrucción (4x2)

Esta superficie es la más rica en Ga (ver Fig. 2.4) [66-68]. Tiene un recubrimiento de Ga de 0.65 monocapas y no contiene As en su superficie. Esta es una de las reconstrucciones menos estudiadas a la fecha; sin embargo, recientemente ha ganado interés fundamental debido a que puede ser utilizada para una gran variedad de estructuras con escalas de nanómetros [69]. Otra variante de esta superficie es la conocida como (4×6) .

La superficie (4×2) se obtiene usualmente subiendo la temperatura a una superficie (2×4) previamente estabilizada y con un flujo de As deficiente. El espectro típico de RA de esta reconstrucción se distingue con respecto a las reconstrucciones (2×4) y $c(4 \times 4)$ en que tiene un mínimo alrededor de 2.6 electrón-volts (eV). Una vez estabilizada esta superficie se debe mantener a bajas temperaturas debido a que puede evolucionar a una superficie rica en "clusters" de Ga. Ha habido varios intentos de elucidar el origen físico del espectro de RA de esta superficie, invocando tanto dímeros de Ga como rugosidades microscópicas, así como deformaciones elásticas. Sin embargo, hasta el momento no ha habido una idea clara que explique el origen físico del espectro de RA de la superficie (4×2) . Por otro lado se han reportado procesos de la dinámica de la migración de átomos de Ga en esta superficie, los cuales se difunden de manera anisotrópica sobre la misma [70,71].

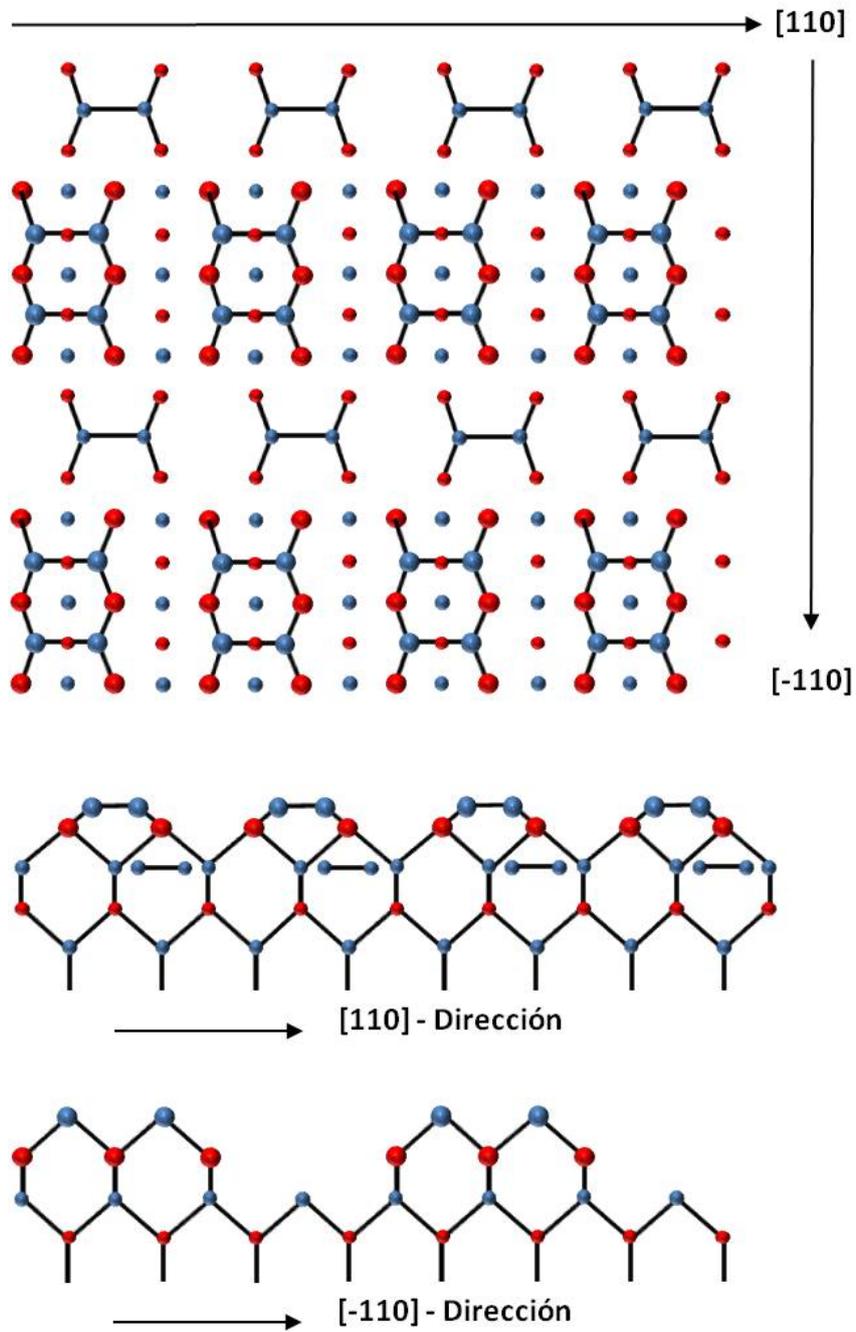


Figura 2.4.- Geometría de la reconstrucción (4x2) de la superficie de GaAs (001).

Capítulo 3

Arreglos experimentales para la medición de las anisotropías ópticas en tiempo real

3.1 Elementos para la construcción del Espectrómetro Rápido de Reflectancia Anisotrópica (ERRA)

En esta Sección se da primeramente una descripción de los diferentes elementos que conforman el espectrómetro rápido de reflectancia anisotrópica y se detallan los aspectos más importantes para su buen funcionamiento.

3.1.1 Arreglo de fotomultiplicadores

Los fotomultiplicadores son dispositivos de detección de luz que convierten la luz recibida en una señal eléctrica medible. Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico [72]. La ventaja del fotomultiplicador sobre otros detectores luminosos es la multiplicación de la señal por emisión secundaria de electrones. Se pueden conseguir factores de multiplicación desde 10^3 hasta 10^9 . Además, en las configuraciones de fotomultiplicadores más avanzados y rápidos, se pueden conseguir respuestas del fotomultiplicador con tiempos de

subida menores de un nanosegundo [73]. Todo esto lo hace un dispositivo óptimo para el registro de bajas intensidades de luz.

Un tubo fotomultiplicador consta de un cátodo fotoemisor (fotocátodo), consistente de metales alcalinos con bajas funciones de trabajo. Además del cátodo fotoemisor, el tubo contiene una serie de electrodos llamados dinodos, cada uno sometido a un potencial (entre 50 y 100 volts), que es más positivo que el precedente (Fig. 3.1). El cátodo está recubierto con una superficie fotoemisora. Los dinodos están recubiertos con compuestos como BeO, CsSb que desprenden varios electrones cuando son bombardeados con electrones de alta energía. Cada dinodo está configurado para enfocar los electrones emitidos hacia el dinodo siguiente (ver Fig. 3.1), generando así un efecto de fotomultiplicación de los foto-electrones originales, amplificando significativamente la señal.

El funcionamiento del fotomultiplicador se basa en dos mecanismos fundamentales: el *efecto fotoeléctrico*, que tiene lugar en el fotocátodo y la *emisión secundaria* que tiene lugar en la cadena de dinodos [72].

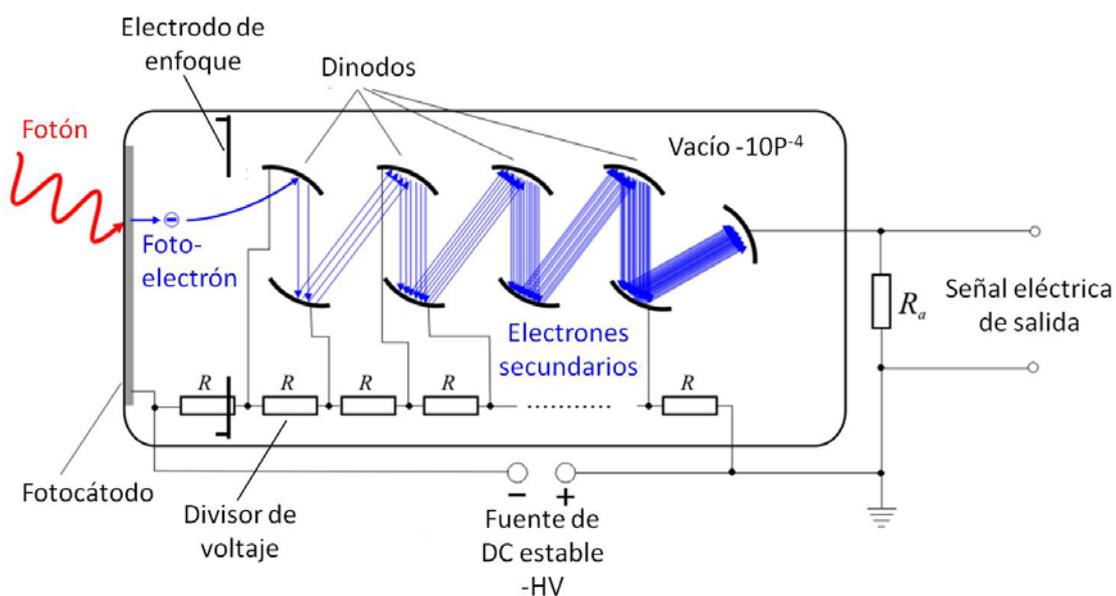


Figura 3.1.- Esquema general de un fotomultiplicador.

El *fotocátodo* es el encargado de convertir el flujo luminoso en un flujo de electrones. Un fotón incidente se convierte en el fotocátodo en un electrón mediante el efecto fotoeléctrico. Los electrones así producidos se conocen como *fotoelectrones* para remarcar su origen fotoeléctrico, en oposición a los otros electrones que se originan por emisión secundaria en los dinodos. El fotocátodo acelera los fotoelectrones hasta el primer dinodo.

El *sistema de focalización* es un sistema de electrodos que realiza el acoplamiento entre el fotocátodo y la cadena de dinodos. Además se encarga de focalizar y acelerar los fotoelectrones hasta la cadena de amplificación.

La *cadena de amplificación* consta de una serie de electrodos de emisión secundaria que reciben el nombre de *dinodos*. Al incidir en el primer dinodo, cada fotoelectrón origina la emisión de varios electrones adicionales; éstos a su vez son acelerados hasta el dinodo siguiente y así sucesivamente. El *ánodo*, finalmente recoge el flujo de electrones al final de la etapa de amplificación y produce la señal eléctrica de salida.

El sensor de luz usado en el presente proyecto consiste en un arreglo lineal multiánodo modelo H7260-04 de Hamamatsu que se compone de 32 fotomultiplicadores dispuestos en un solo encapsulado, como se puede apreciar en la figura 3.2. Cabe mencionar que este tipo de arreglo comercial fue decisivo para nuestro propósito.



Figura 3.2.- Arreglo lineal multiánodo H7260-04 de Hamamatsu.

El fotomultiplicador Hamamatsu H7260 internamente cuenta con 32 fotomultiplicadores de 10 dinodos cada uno (ver Fig. 3.3) y se alimentan con una fuente de alto voltaje negativo común ($-HV$). Utiliza además un circuito divisor de voltaje implementado internamente y solo requiere la conexión de una resistencia externa para cada canal a fin de tener las 32 señales correspondientes de forma paralela.

Su rango espectral de detección de luz es de 185 a 880 nm y su máxima sensibilidad se encuentra en 420 nm, lo cual se puede apreciar en la gráfica correspondiente al modelo -04 mostrado en la Fig. 3.4. Su diagrama eléctrico interno se muestra en la Fig. 3.5, indicando el voltaje $-HV$ conectado al fotocátodo K a través de la resistencia de precisión R9 y el divisor de voltaje implementado con las resistencias R1 a R7 a los dinodos DY1 a DY7 para cada fotomultiplicador.

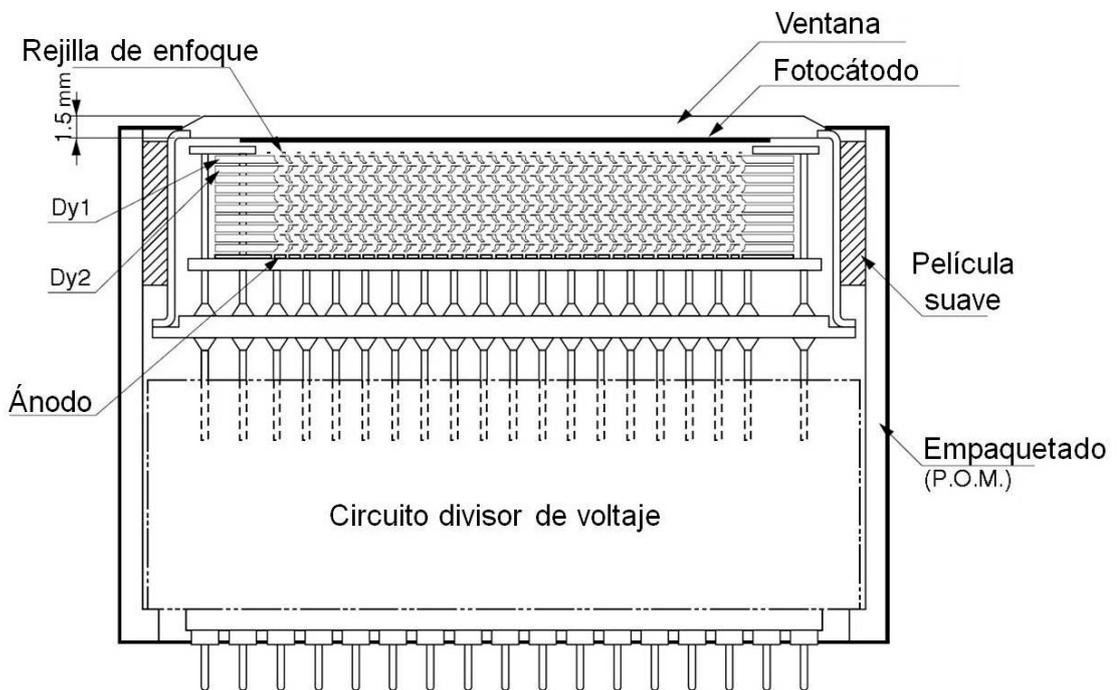


Figura 3.3.- Estructura interna del arreglo lineal multiánodo H7260-04 de Hamamatsu.

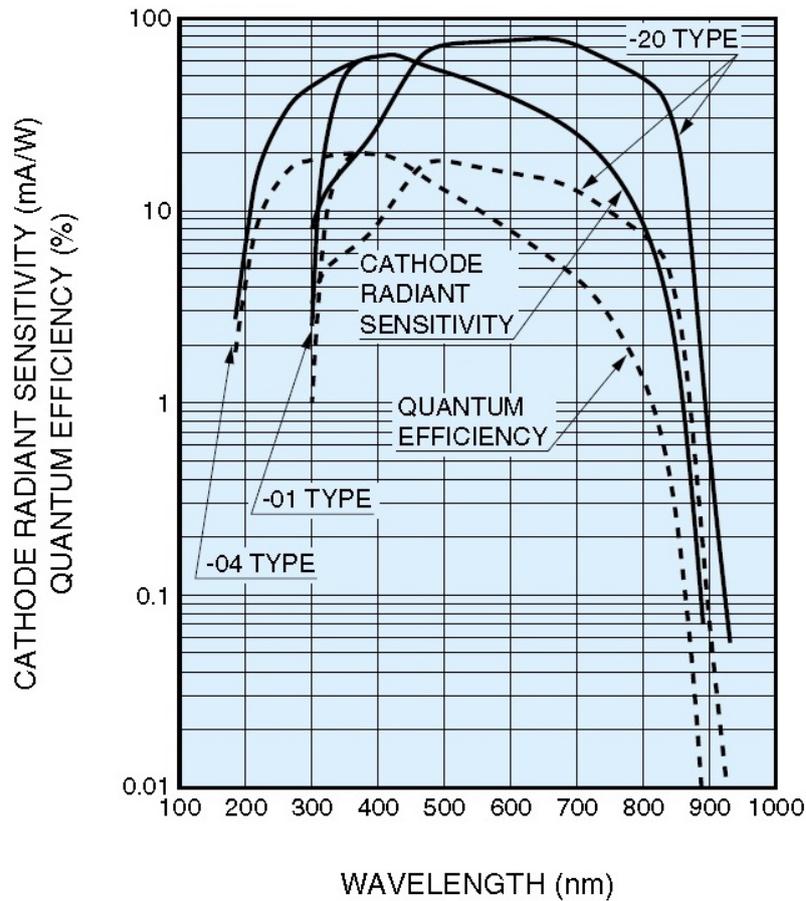


Figura 3.4.- Respuesta espectral de los fotomultiplicadores Hamamtsu H7260-01, -04 y -20 [Tomado de Ref. 74].

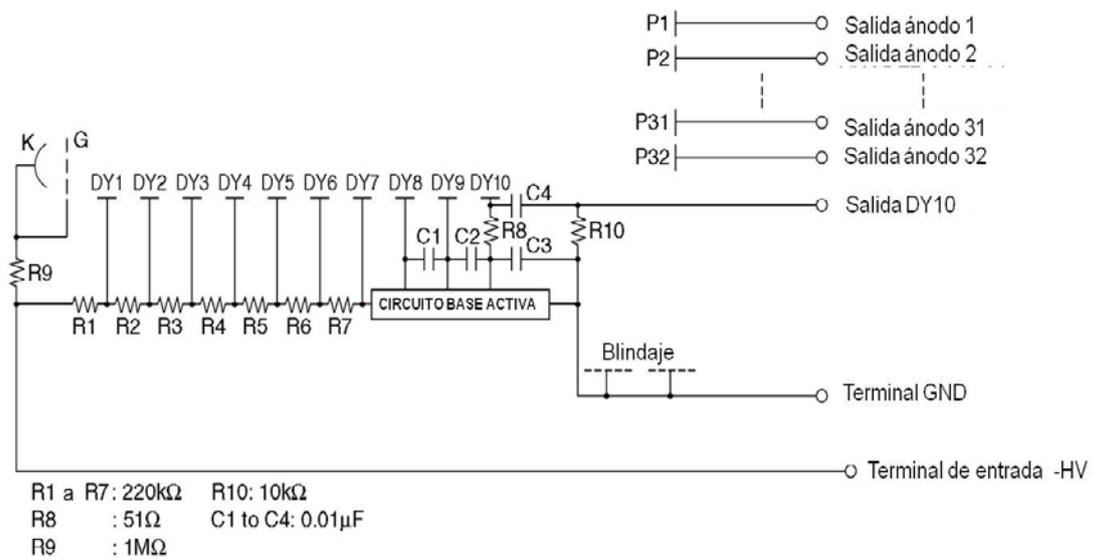


Figura 3.5.- Divisor de voltaje del fotomultiplicador Hamamtsu H7260 [74].

En lo que respecta a la etapa de detección de luz y a fin de capturar las 32 señales eléctricas de salida en forma de voltaje, se conectó una resistencia eléctrica de precisión entre la terminal de salida de cada canal y la tierra. Se realizaron pruebas con diferentes valores de resistencias de ánodo, encontrándose que con $1K\Omega$ se tiene una respuesta lineal del arreglo de fotomultiplicadores.

3.1.2 Modulador fotoelástico

El fenómeno de fotoelasticidad es la base de operación del modulador fotoelástico (PEM por sus siglas en Inglés). Si una muestra transparente de un material sólido isotrópico es deformado por compresión o estiramiento, el material se vuelve birrefringente; esto es, diferentes polarizaciones lineales de la luz tienen velocidades ligeramente diferentes cuando ésta pasa a través del material [75,76].

El modulador PEM-90 (Hinds Instruments), que es el que se utiliza en este trabajo de tesis, usa un elemento modulador óptico con forma rectangular. En la cabeza óptica, la barra de silicio fundido se hace vibrar con su frecuencia de resonancia natural de 50 kHz. Esta vibración es generada por un transductor piezoeléctrico de cuarzo sujeto al final de de la barra de silicio [77].

En el centro del elemento óptico ocurre una oscilación birrefringente a la frecuencia aproximada de 50 kHz. La magnitud de la birrefringencia se regula electrónicamente con el controlador electrónico del PEM-90-D [77].

Efectos de retardo por compresión y estiramiento

Los efectos del modulador sobre luz monocromática con polarización lineal se muestran en la figura 3.6. La dirección de polarización es de 45° con respecto al eje del modulador antes de pasar a través de éste. Si el elemento óptico está sin esfuerzo aplicado la luz pasa a través de él sin cambio en la polarización.

Por otro lado, si el elemento óptico es comprimido, la componente de polarización paralela al eje del modulador viaja ligeramente más rápido que la

componente vertical. Se dice entonces que la componente horizontal adelanta a la componente vertical después de que la luz pasa a través del modulador. Si el elemento óptico es estirado, la componente horizontal se retrasa respecto a la componente vertical.

El retardo (en unidades de longitud de onda) está dado por:

$$A(t) = z[n_x(t) - n_y(t)] \quad , \quad (5)$$

donde z es el espesor del elemento óptico y $n_x(t)$ y $n_y(t)$ son los valores instantáneos del índice de refracción a lo largo de las direcciones x e y , respectivamente [45].

Retardo de media onda ($\lambda/2$)

Una condición importante ocurre cuando el pico del retardo alcanza la mitad de la longitud de la onda de la luz. Cuando esto sucede, el PEM se comporta como una placa retardadora de media onda y rota el plano de polarización 90° [45,77].

En el retardo máximo, los estados de polarización extremos son entonces lineales y perpendiculares entre sí (ver Fig. 3.7). La condición de retardo de media onda es particularmente importante para la calibración del PEM y su uso en la técnica de reflectancia diferencial descrito en este trabajo de tesis.

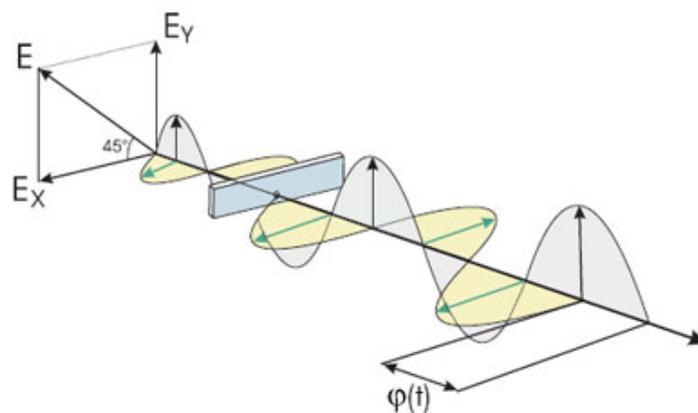


Figura 3.6.- Efecto en las componentes de la polarización lineal que atraviesan el modulador fotoelástico sujeto a una deformación periódica. $\phi(t)$ es el retraso en fase correspondiente.

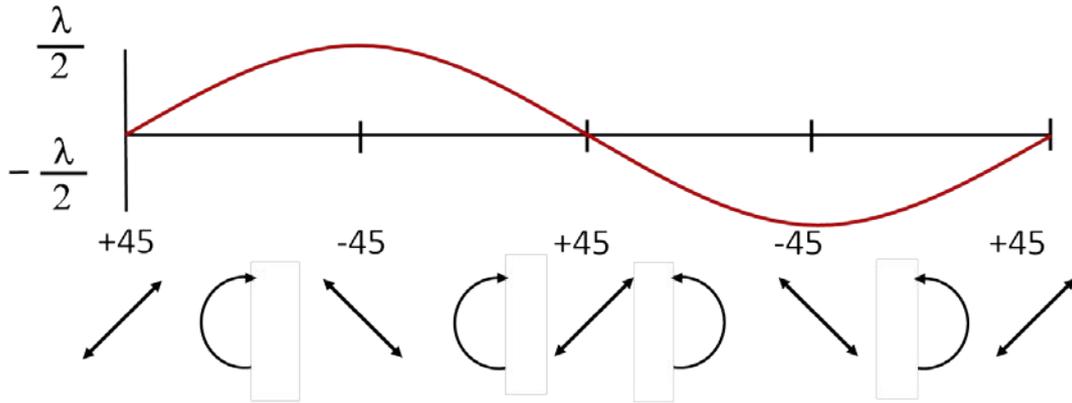


Figura 3.7.- Estados de polarización en función del tiempo a la salida del modulador fotoelástico.

3.1.3 Espectrómetro multicanal MHR.

El espectrómetro empleado en el sistema óptico es el *m*icro HR de la marca HORIBA Jobin Yvon. Su esquema óptico se presenta en la Fig. 3.8 [79] y sus especificaciones en la Tabla 3.1.

Más adelante en la sección 3.2.4 se describe la calibración en longitud de onda del espectrómetro una vez integrado el arreglo de fotomultiplicadores.

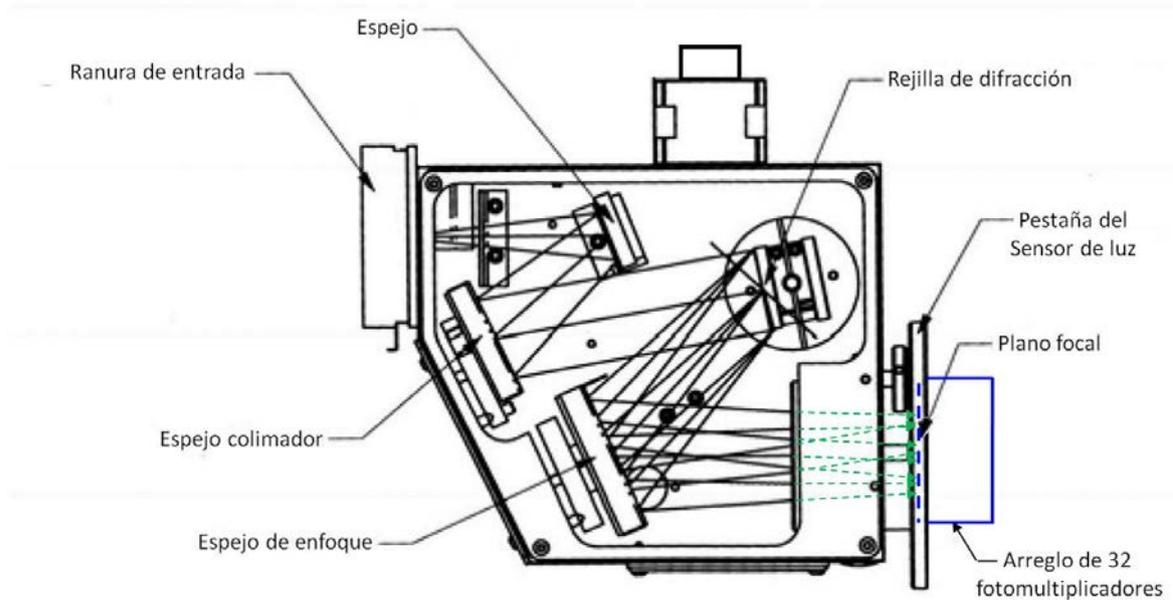


Figura 3.8.- Esquema óptico del espectrómetro multicanal MHR.

Tabla 3.1.- Especificaciones del espectrómetro multicanal MHR

Especificaciones [ver Ref. 79]		
Distancia focal		140 mm
Número <i>f</i>		<i>f</i> /3.88
Tamaño de la rejilla		32 mm x 32 mm
Magnificación de la imagen en la ranura de salida.		1.16 en la dirección horizontal 1.13 en la dirección vertical
Rango espectral		0 – 1000 nm
Cobertura multi-canal		230 nm con rejilla 510 91 (900 l/mm)
Plano focal		27 mm de ancho x 10 mm de alto
Dispersión espectral		7 nm/mm
Resolución espectral con un arreglo de 26 μm por pixel		0.3 nm
Ranuras		Controladas con micrómetro
Dimensiones	Longitud	7 in (178 mm)
	Ancho	6 in (152 mm)
	Alto	5.5 in (89 mm)
	Altura del eje óptico	3.5 in (89 mm)

3.2 Espectrómetro Rápido de Reflectancia Anisotrópica

El primer paso que se ha dado en el desarrollo de este trabajo, es la implementación de una sonda óptica para medir en tiempo real y de manera precisa el crecimiento que se lleva a cabo en ese momento, para lo cual se implementó el “espectrómetro rápido de reflectancia anisotrópica“. Esta técnica, como ya se mencionó en la sección 1.1.4 es no destructiva ya que se usa luz como elemento de medición a través de la interacción radiación-materia.

Esquema general del espectrómetro

La función del espectrómetro rápido de reflectancia anisotrópica (ERRA) es proporcionar información en tiempo real al sistema de control sobre el crecimiento epitaxial.

El ERRA se implementó con la ayuda del espectrómetro comercial detallado líneas arriba al cual se le acopló el arreglo de fotomultiplicadores Hamamatsu H7260 de 32 canales, también descrito anteriormente. Los 32 canales de salida del espectrómetro se procesan por medio de un amplificador lock-in marca Stanford Research, modelo SR530 y una tarjeta de adquisición marca National Instruments, modelo NI PCI-6221, de 16 bits de resolución. La Fig. 3.9 muestra el diagrama a bloques del ERRA.

El esquema óptico del espectrómetro se muestra en la Fig. 3.10. La luz de prueba es generada por una lámpara de descarga de xenón. Dicha luz se hace pasar primeramente a través de un prisma polarizador y posteriormente es enfocado sobre la muestra en el interior de la cámara de crecimiento. El haz reflejado se hace pasar por el modulador foto-elástico y por un prisma polarizador alineados en serie, y finalmente es enfocado en la rendija de entrada del espectrómetro.

Los voltajes de señal que entregan los fotomultiplicadores son pequeños (del orden de unos cuantos micro-volts), además de que se encuentra mezclados con ruido que proviene de diferentes fuentes involucradas en el proceso de medición. Por lo anterior es necesario procesar cada una de las 32 señales para eliminar dicho ruido y obtener la señal de reflectancia anisotrópica.

Dado que el seguimiento del crecimiento epitaxial debe hacerse en tiempo real, el procesamiento de la información debe realizarse en un período no mayor a 1 segundo para los 32 canales, lo cual ha sido un reto en el desarrollo del presente trabajo.

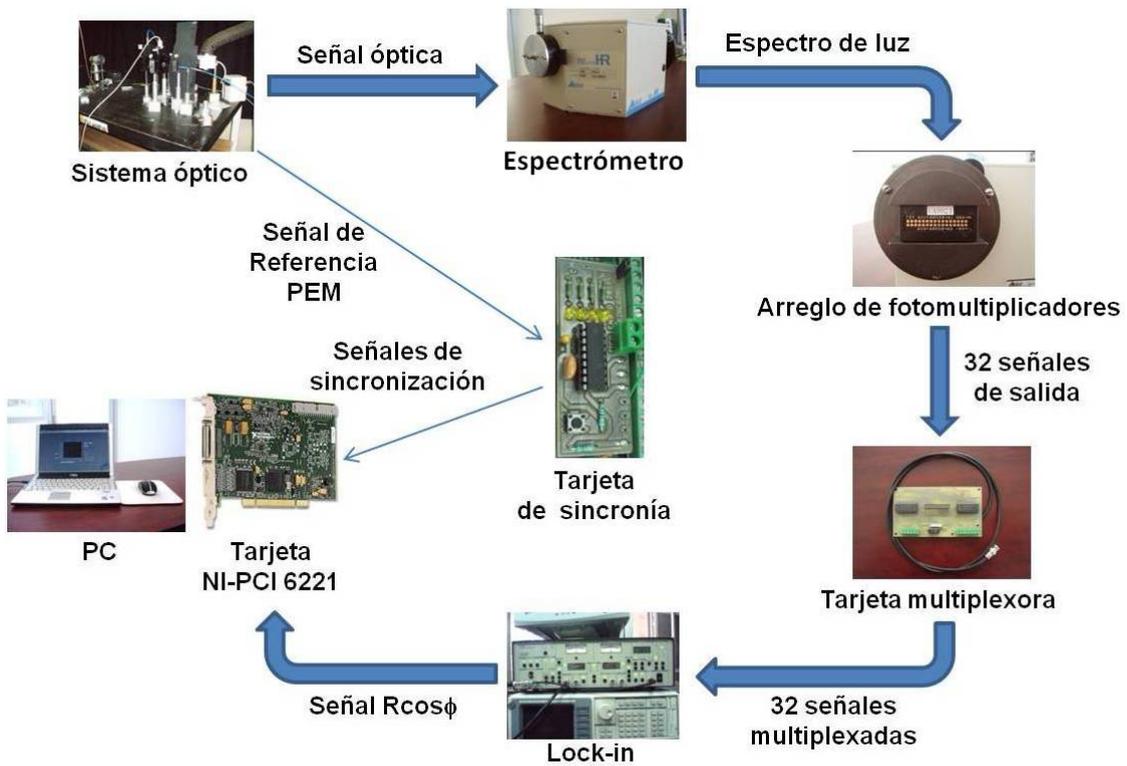


Figura 3.9.- Diagrama a bloques del espectrómetro rápido de reflectancia anisotrópica.

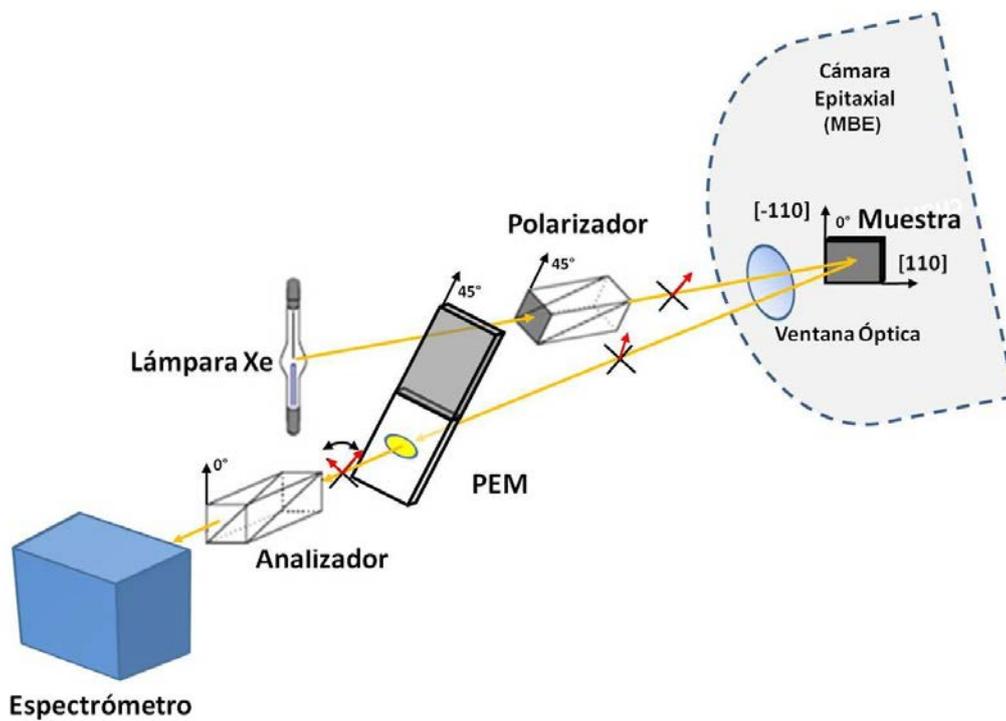


Figura 3.10.- Configuración del sistema óptico adaptado al sistema de crecimiento por epitaxia con haces moleculares.

Análisis teórico del espectrómetro de reflectancia anisotrópica

Haciendo referencia a la Fig. 3.10, el vector Jones de la luz incidente en la muestra, después de viajar a través del polarizador, está dado por:

$$|\vec{E}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

donde \vec{E} es el campo eléctrico del haz de prueba.

Asumiendo incidencia normal sobre la muestra, la respuesta óptica de su superficie está caracterizada por la matriz de Jones dada por:

$$M = \begin{pmatrix} r_1 \cos^2 \theta + r_2 \sin^2 \theta & \Delta r \sin \theta \cos \theta \\ \Delta r \sin \theta \cos \theta & r_2 \cos^2 \theta + r_1 \sin^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (7)$$

en donde r_1 y r_2 son las reflectividades complejas a lo largo de los dos ejes ópticos, θ es la orientación del eje óptico de la muestra y $\Delta r = r_2 - r_1$.

Para un ángulo $\theta=45^\circ$ la matriz anterior se describe como:

$$\begin{pmatrix} \frac{r_1+r_2}{2} & \frac{\Delta r}{2} \\ \frac{\Delta r}{2} & \frac{r_1+r_2}{2} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

El modulador fotoelástico (PEM) provee un retardo δ y su matriz de Jones está dada por [45]:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\delta} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

en donde $\delta = \pi \sin(\omega t)$ y $\omega = 2\pi f$. Para el PEM usado en este arreglo $f = 50$ kHz.

Finalmente, la función del analizador está dada por:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Empleando las ecuaciones (6) – (10), la señal a la salida del arreglo óptico está dada por:

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & e^{-i\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{r_1+r_2}{2} & \frac{\Delta r}{2} \\ \frac{\Delta r}{2} & \frac{r_1+r_2}{2} \end{pmatrix} |\vec{E}| \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (11)$$

De la ecuación (11) obtenemos:

$$S = \frac{|\vec{E}|}{2\sqrt{2}} [\Delta r + (r_1 + r_2) e^{-i\delta}] . \quad (12)$$

De este modo, la intensidad de luz que llega al fotomultiplicador está dada por:

$$I = SS^* = \frac{|\vec{E}|^2}{8} (\Delta r + (r_1 + r_2) e^{-i\delta})(\Delta r^* + (r_1^* + r_2^*) e^{i\delta}) . \quad (13)$$

Considerando que $\Delta r = r_2 - r_1$ y teniendo en cuenta que $(e^{i\delta} - e^{-i\delta}) = 2i \operatorname{sen}(\delta)$ y $(e^{i\delta} + e^{-i\delta}) = 2 \operatorname{cos}(\delta)$, obtenemos:

$$I = \frac{|\vec{E}|^2}{4} \{ |r_2|^2 + |r_1|^2 + i \operatorname{sen}(\delta) [r_1^* r_2 - r_1 r_2^*] + \operatorname{cos}(\delta) [r_2 r_2^* - r_1 r_1^*] \} . \quad (14)$$

Escribiendo las reflectancias complejas como:

$$r_1 = |r_1| e^{i\theta_1} \quad (15a)$$

$$r_2 = |r_2| e^{i\theta_2} \quad (15b)$$

se obtiene:

$$r_1^* r_2 - r_1 r_2^* = 2 |r_1| |r_2| i \operatorname{sen}(\Delta\theta) , \quad (16)$$

en donde $\Delta\theta = (\theta_2 - \theta_1)$.

Definiendo:

$$R_1 = |r_1|^2 ,$$

$$\begin{aligned}
R_2 &= |r_2|^2, \\
\Delta R &= |r_2|^2 - |r_1|^2, \\
R &= \frac{1}{2}(R_1 + R_2) = \frac{1}{2}(|r_2|^2 + |r_1|^2),
\end{aligned}$$

obtenemos:

$$I = \frac{|\vec{E}|^2}{4} \{2R + i \operatorname{sen}(\delta) 2 |r_1| |r_2| i \operatorname{sen}(\Delta\theta) + (\Delta R) \cos(\delta)\}. \quad (17)$$

Si $\Delta\theta \rightarrow 0$, $\operatorname{sen}(\Delta\theta) \approx \Delta\theta$, la Ec. 17 se puede escribir como:

$$I = \frac{|\vec{E}|^2}{2} \left\{ R - |r_1| |r_2| \Delta\theta \operatorname{sen}(\delta) + \frac{(\Delta R)}{2} \cos(\delta) \right\}. \quad (18)$$

Considerando que $|r_1| \approx |r_2| \approx \sqrt{R}$, la ecuación (18) se puede escribir como:

$$I = \frac{|\vec{E}|^2}{2} \left\{ R - R \Delta\theta \operatorname{sen}(\delta) + \frac{(\Delta R)}{2} \cos(\delta) \right\}. \quad (19)$$

La señal de reflectancia diferencial se obtiene normalizando la intensidad I dada por la ec. (19) a la reflectividad R . De este modo se obtiene finalmente:

$$RDS = \frac{I}{I_0} = \left\{ 1 - \Delta\theta \operatorname{sen}(\delta) + \frac{(\Delta R)}{2R} \cos(\delta) \right\}, \quad (20)$$

donde $\delta = \pi \operatorname{sen}(\omega t)$ e $I_0 = \frac{|\vec{E}|^2 R}{2}$.

En la ec. (20) se pueden hacer las siguientes expansiones:

$$\begin{aligned}
\cos(\pi \operatorname{sen}(\omega t)) &= J_0(\pi) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(\pi) \cos(2n \omega t) \\
\operatorname{sen}(\pi \operatorname{sen}(\omega t)) &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(\pi) \operatorname{sen}[(2n-1)\omega t],
\end{aligned} \quad (21)$$

en donde J_m denotan las funciones Bessel de orden m .

Si hacemos $n=1$ en la ec. (21), la ecuación (20) se escribe como:

$$RDS = \left\{ 1 - 2\Delta\theta J_1(\pi)\text{sen}(\omega t) + \frac{(\Delta R)}{2R} [J_0(\pi) + 2J_2(\pi)\cos(2\omega t)] \right\} \quad (22)$$

Se tiene $J_0(\pi) = -1/3$, $J_1(\pi) \approx 0.3$ y $J_2(\pi) \approx 1$, de modo que la ecuación

(22) se escribe finalmente como:

$$RDS = \left\{ 1 - 0.6\Delta\theta\text{sen}(\omega t) + \frac{(\Delta R)}{2R} \left[-\frac{1}{3} + 2\cos(2\omega t) \right] \right\} \quad (23)$$

La Ec. (23) muestra que la señal de anisotropía óptica, la cual es proporcional a $\frac{\Delta R}{R}$, se obtendría con un amplificador lock-in entonado al doble de la frecuencia a la que opera el modulador fotoelástico; en nuestro caso $2f = 100$ kHz.

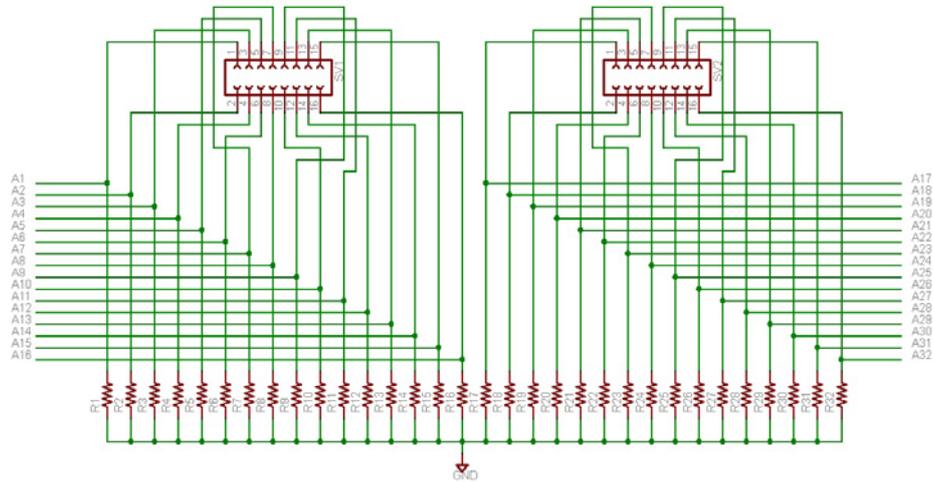
3.2.1 Procesado de la señal de Reflectancia Diferencial

La información proporcionada por los 32 canales del arreglo de fotomultiplicadores debe procesarse de manera secuencial, seleccionando un canal a la vez, el cual es alimentado a la entrada del amplificador lock-in. Después habrá de seleccionarse el siguiente canal y hacer el mismo procesamiento, y así sucesivamente hasta obtener la información proveniente de los 32 canales para conformar el espectro de RA. Como se mencionó anteriormente, el procesamiento de la información de los 32 canales debe hacerse en un tiempo no mayor a 1 segundo, lo cual implica que la señal correspondiente a cada canal debe ser procesada en un tiempo menor o igual a 31.25 ms.

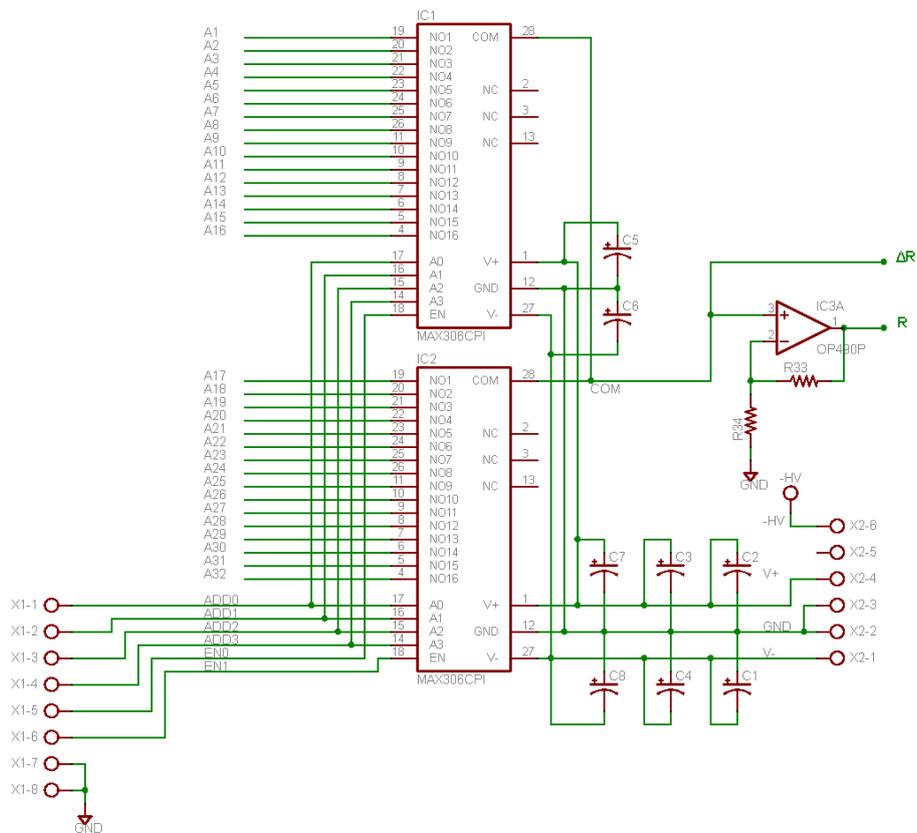
La selección de los 32 canales se realiza por medio de dos multiplexores analógicos de 16 bits (MAXIM MAX306CPI) como se muestra en la Fig. 3.11 b) [81]. La fig. 3.11 a) muestra el circuito de entrada y acondicionamiento de las señales que entrega el fotomultiplicador.

Las terminales A0 – A3 de los multiplexores analógicos seleccionan el canal de la señal de entrada que habrá de conectarse a la salida COM y, dado que se trata de multiplexar 32 canales y cada circuito es para 16 canales, se usa un

arreglo paralelo de los dos multiplexores, en donde las señales ADD0 a ADD3 que llegan a las terminales A0 – A3 seleccionan el canal y las señales EN0 y EN1 habilitan un multiplexor a la vez.



a)



b)

Figura 3.11.- a) Circuito de entrada del arreglo de fotomultiplicadores, b) Circuito multiplexor y acoplamiento de impedancia.

El Amplificador Operacional CI3A acopla la impedancia de salida de los multiplexores a la impedancia de entrada del canal analógico de la tarjeta de adquisición, a través del cual se obtiene la lectura de la reflectancia R del espectro. La impedancia de salida del circuito amplificador es de $1\text{ M}\Omega$. La lectura de ΔR se obtiene directamente de las salidas de los multiplexores.

Las señales ADD0 – ADD3, EN0 y EN1 son controladas desde el programa que corre en la computadora personal, y son enviadas a la tarjeta multiplexora a través del canal digital con el que cuenta la tarjeta de adquisición NI PCI-6221.

El circuito mostrado en la Figura 3.11 se encuentra implementado en la tarjeta de circuito impreso de la Fig. 3.12. El conector SV1 y 2 se localiza en medio de los dos CI multiplexores y es el que se conecta a las terminales del fotomultiplicador.

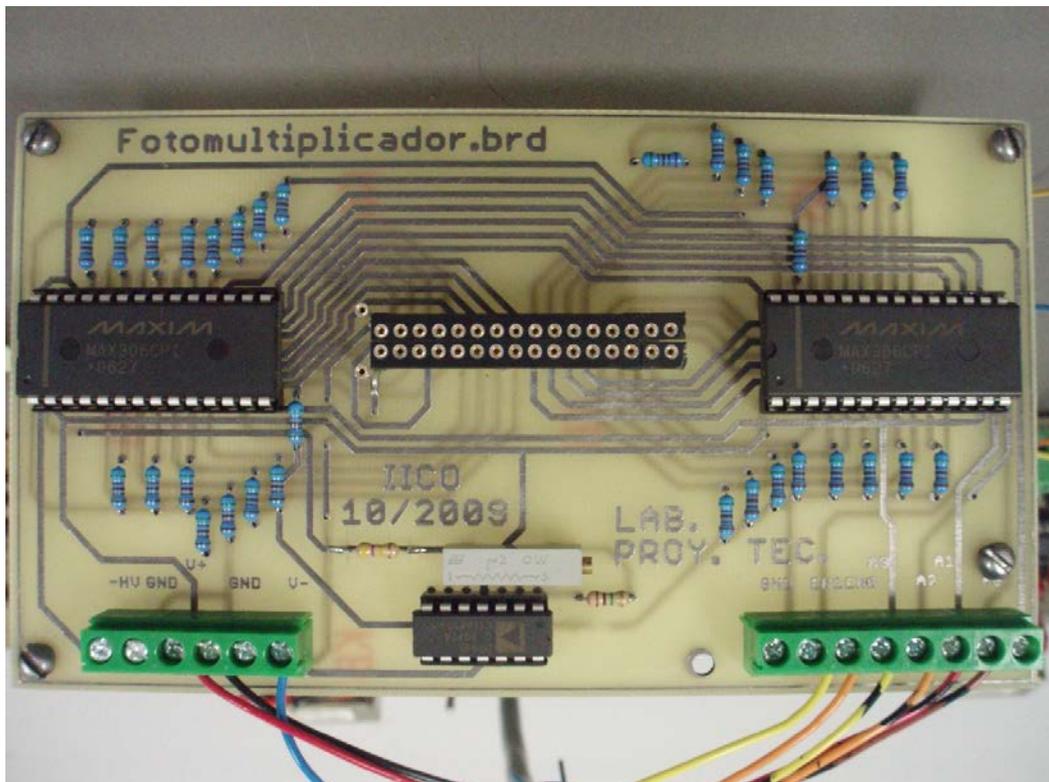


Figura 3.12.- Tarjeta multiplexora del fotomultiplicador.

3.2.2 Sincronización del Modulador Fotoelástico con la tarjeta de adquisición

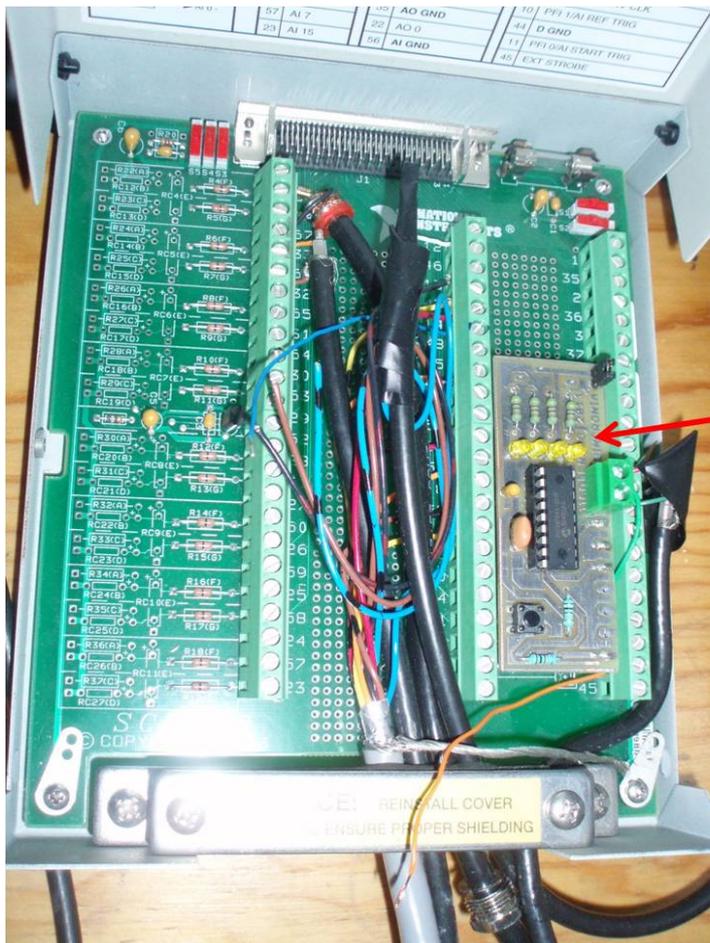
A fin de mejorar la calidad del instrumento y reducir de manera substancial el ruido del espectro de RA, se optó por sincronizar la frecuencia del modulador fotoelástico (PEM) con el inicio del muestreo realizado con la tarjeta NI PCI-6221 de manera que dicho inicio del muestreo ocurriera siempre en un ángulo determinado de la señal de referencia del PEM. Lo anterior se implementó con ayuda de la tarjeta que se muestra en la Fig. 3.13 a), que se diseñó en base al microcontrolador PIC16F84A-20 y usa como entrada la señal de referencia del PEM (50 kHz) [80]. Su diagrama esquemático se muestra en la Fig. 3.13 b).

Sincronizar la señal de referencia del PEM con el inicio de lecturas en la tarjeta de adquisición, no obstante, trajo solamente una mejoría marginal, pues se encontró que el ruido de la señal se produce fundamentalmente porque al cambiar el canal se genera un transiente de voltaje en la entrada del amplificador lock-in con una duración aproximada de 5 ms. Este transiente se muestra en la Fig. 3.14.

Dado lo anterior, se buscó la manera de reducir los efectos de los transientes al hacer la lectura de un canal. Para tal fin, se introdujo un tiempo de espera para permitir que dicha señal se disipara y una vez que esto sucede, se lleve a cabo la lectura del canal.

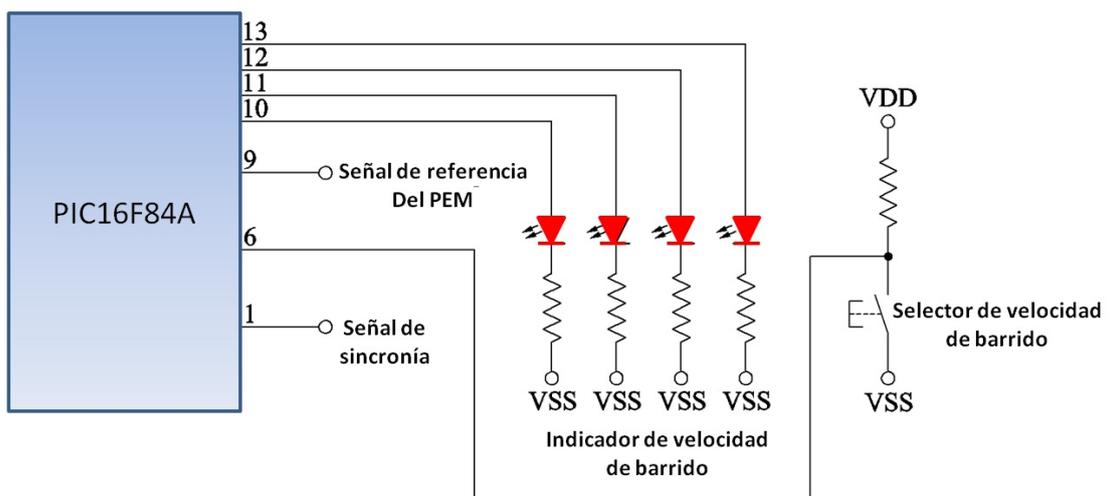
Un canal se mide haciendo una serie de N lecturas que posteriormente se promedian. Esto se hace con la finalidad de reducir los efectos del ruido presente en las 32 señales que entrega el arreglo de fotomultiplicadores.

Cabe hacer notar que una vez que el algoritmo anteriormente descrito se implementó con ayuda del microcontrolador trabajando de manera coordinada con la tarjeta de adquisición, se logró una mejoría substancial en la relación señal – ruido del instrumento, al grado que fue posible hacer el barrido de los 32 canales en tiempos hasta de 200 ms.



Tarjeta de sincronía
PEM-Adquisición

a)



b)

Figura 3.13.- a) Tarjeta de sincronía integrada al módulo de conexiones y b) su diagrama esquemático.

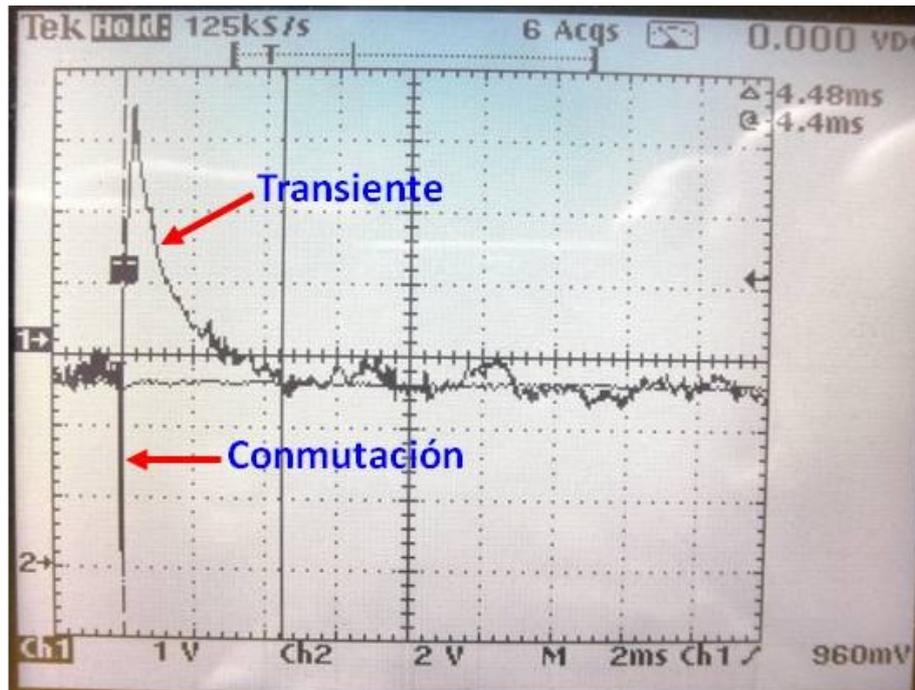


Figura 3.14.- Transiente producido al hacer el cambio de canal con el multiplexor analógico. Cada división en la escala horizontal corresponde a 2 ms.

La tarjeta de sincronía establece el tiempo de adquisición T para cada canal y de esta manera determina la velocidad de barrido. Dentro del proceso de lectura de cada canal del arreglo de fotomultiplicadores, se provee también una señal de sincronía generada por el microcontrolador para así dar inicio al proceso de lectura.

Como se muestra en la Fig. 3.15, antes de llevar a cabo la lectura de un canal, se introduce un retardo de tiempo t_d . Este tiempo es el que permite minimizar los efectos del pico generado al realizar el cambio de canal. La duración de t_d dentro del tiempo total T depende de la velocidad de barrido seleccionada y deberá ser lo más pequeño posible a fin de maximizar la velocidad de barrido, pero nunca debe ser menor al tiempo que tarda en desaparecer el correspondiente transiente producido por el cambio de canal.

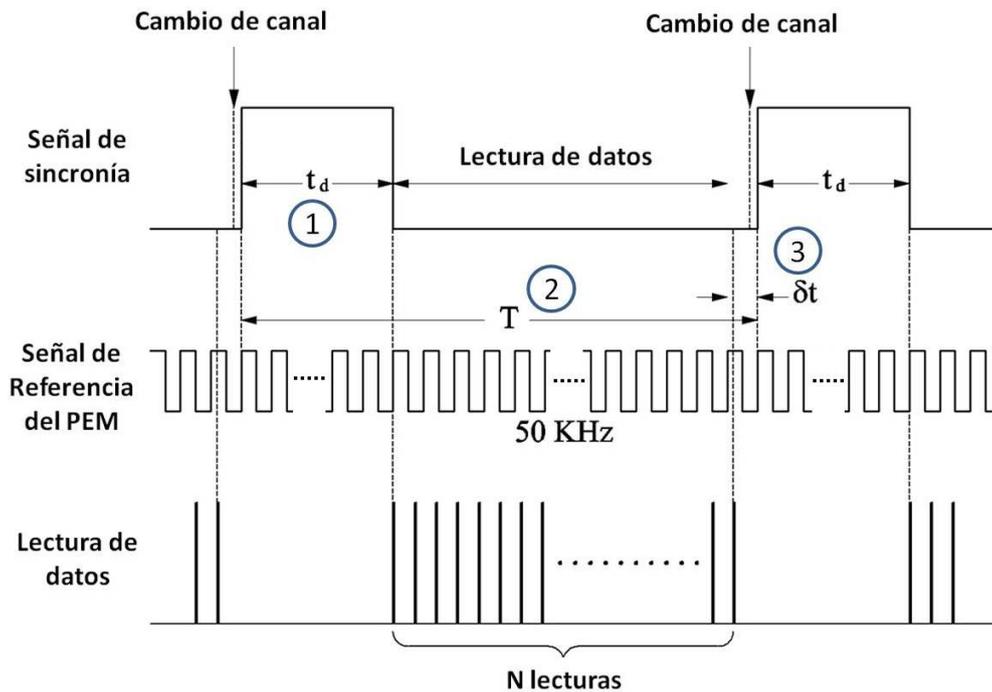


Figura 3.15.- Diagrama de tiempos en la adquisición de un punto del espectro.

El número de lecturas N en cada punto espectral también es función de la velocidad de barrido y se establece desde el programa de control por medio del selector "No. de muestras/canal". Una vez que finalizan las N lecturas del canal, el programa de control realiza el cambio al siguiente canal. Lo anterior se lleva a cabo antes de que inicie el siguiente ciclo de lectura. Esto ayuda a que el transiente producido inicie desde ese momento, ganando así un tiempo que permita mejorar la velocidad de barrido. Por otro lado, un tiempo buffer δt también se introduce entre el final de las N lecturas y el inicio del siguiente ciclo dado que el tiempo de lectura suele variar un cierto margen, el cual queda comprendido dentro de dicho período de tiempo.

El ciclo de lectura inicia cuando la tarjeta de adquisición NI PCI-6221 detecta en su entrada "PFIO/AI START TRIG" el momento en el que ocurre el cambio de "cero" a "uno" lógico en la señal de sincronía generada por el microcontrolador. A partir de este momento como parte del programa que

ejecuta el microcontrolador, se cuenta un determinado número de pulsos de la señal de referencia del PEM con la finalidad de generar el retardo de tiempo t_d .

El retardo t_d dará el tiempo necesario para que el amplificador lock-in responda y entregue un dato en su salida analógica ($R\cos\phi$) a la vez que permite que finalice el transiente producido por el cambio de canal.

Una vez que termina el tiempo t_d , el microcontrolador cambia a “cero” lógico la señal de referencia, evento que vuelve a ser detectado por la tarjeta de adquisición mediante su entrada “*PFIO/AI START TRIG*”, dando así inicio a la adquisición de los N datos del canal seleccionado.

Las mediciones de las N lecturas se guardan en un arreglo en el programa de control y posteriormente se promedian para determinar el valor de la lectura correspondiente al canal.

3.2.3 Calibración del monocromador

Las primeras pruebas fueron encaminadas a obtener una calibración del monocromador en longitud de onda, con la finalidad de poder asegurar que las mediciones que se realicen correspondan a los valores reales de la energía del fotón. Para esto, se buscó una estrategia para encontrar la longitud de onda a la que responde cada uno de los sensores del fotomultiplicador.

Para realizar esta calibración se usó una lámpara de mercurio. El espectro de esta lámpara está bien determinado y presenta una serie de líneas de emisión a longitudes de onda conocidas [82]. El espectro característico de la lámpara de mercurio se muestra en la Fig. 3.16.

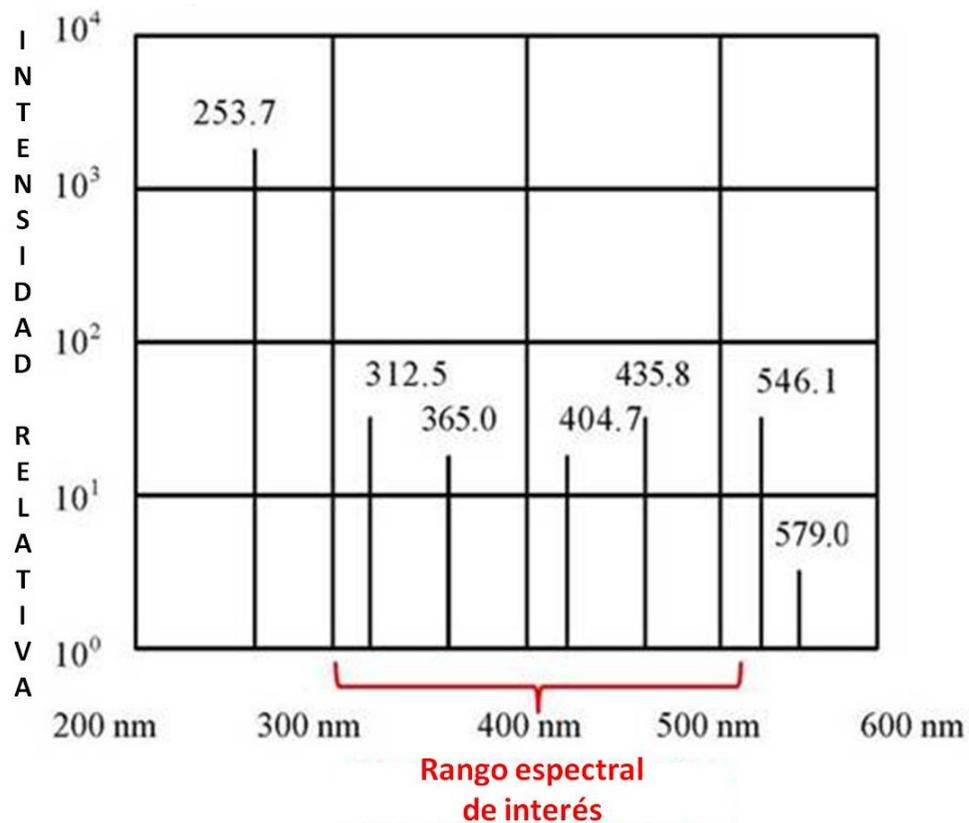


Figura 3.16.- Espectro característico de una lámpara de mercurio.

En la Fig. 3.16 se observa que el rango de interés se encuentra entre los 300 y los 525 nm. Se puede también notar que dentro de este rango hay cuatro picos del espectro de la lámpara de Hg y, dado que sus longitudes de onda son conocidas, se tomaron como base para realizar la calibración, como se describe a continuación.

El primer paso consistió en medir un espectro enfocando la luz de la lámpara de Hg a la entrada del espectrómetro. Enseguida, se posicionó el indicador mecánico de manera que coincidieran algunos picos del espectro con la posición de los canales. La Fig. 3.17 muestra el espectro que se obtuvo en donde se puede apreciar que los picos correspondientes a las longitudes de onda 312.5 nm y 365 nm coinciden con los canales 3 y 10. Los otros dos picos, (404.7 y 435.8 nm) no coinciden con exactitud debido a que el máximo queda posicionado entre dos canales, por lo cual se marcó con línea azul la posición en donde estaría el máximo a fin de estimar su posición.

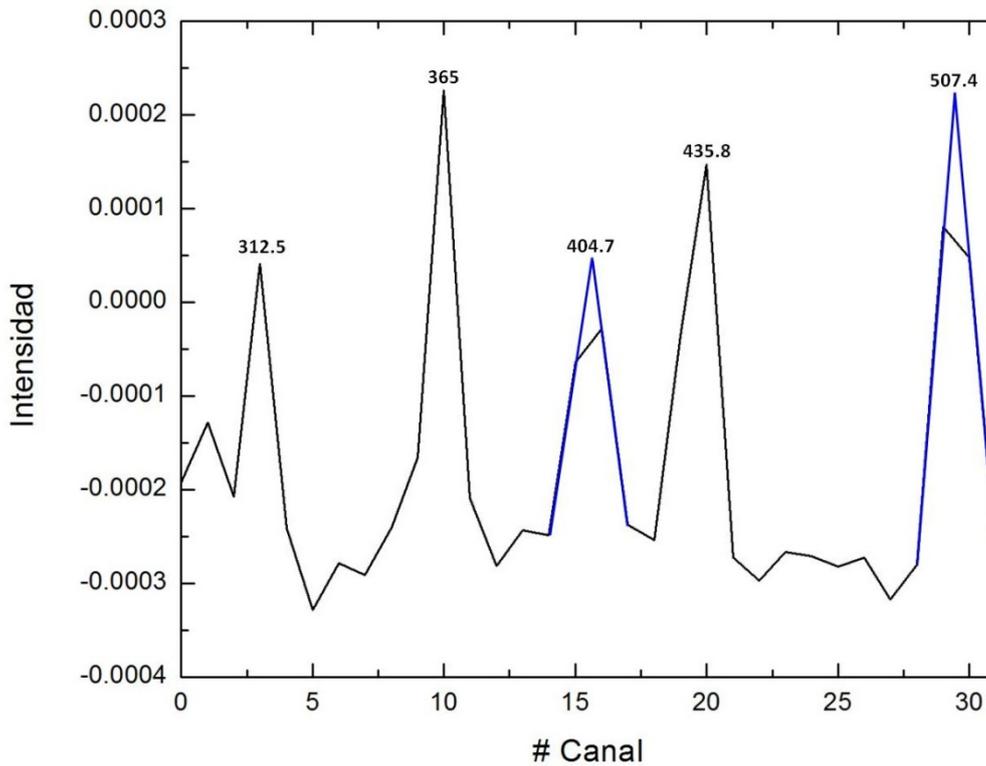


Figura 3.17- Espectro de la lámpara de mercurio obtenido con el arreglo de fotomultiplicadores en combinación con el espectrómetro.

Cabe mencionar que en la gráfica de la Fig. 3.17 se observa un pico en la longitud de onda 507.4 nm. Este pico no existe en el espectro de la lámpara de Hg, y corresponde al primer armónico del pico asociado a la longitud de onda 253.7 nm. Sin embargo, dado que se conoce su valor, también se usa para realizar la calibración.

Los picos de la lámpara de mercurio tienen las longitudes de onda que se indican en la gráfica de la Fig. 3.17 y en base a su posición por número de canal del fotomultiplicador se obtuvo la Tabla 3.2 que muestra el número de canal contra la longitud de onda del pico observado.

En base a los valores de la Tabla 3.2 y usando el método de regresión por mínimos cuadrados, se obtuvo la ecuación:

$$\lambda_n = \lambda_0 + a * n \quad (24)$$

en donde: $a=7.36$, $\lambda_0 = 291$ y n es el número de canal. El error estándar para λ_0 y a es 0.86 y 0.048 de manera respectiva.

La Fig. 3.18 muestra la gráfica de calibración, en donde los símbolos negros corresponden a los valores de la tabla 3.2 y en color rojo la línea obtenida con el método matemático utilizado.

La posición del indicador mecánico del espectrómetro respecto a la longitud de onda en la parte central del espectro, se encuentra relacionada por el factor de conversión que provee el fabricante del espectrómetro. El factor de conversión para la rejilla 510 91 (900 l/mm) es 4/3 y en este caso se está cubriendo un rango espectral de 230 nm.

Tabla 3.2

No. de canal	Longitud de onda (nm)
3	312.5
10	365
15.5	404.7
19.5	435.8
29.5	507.4

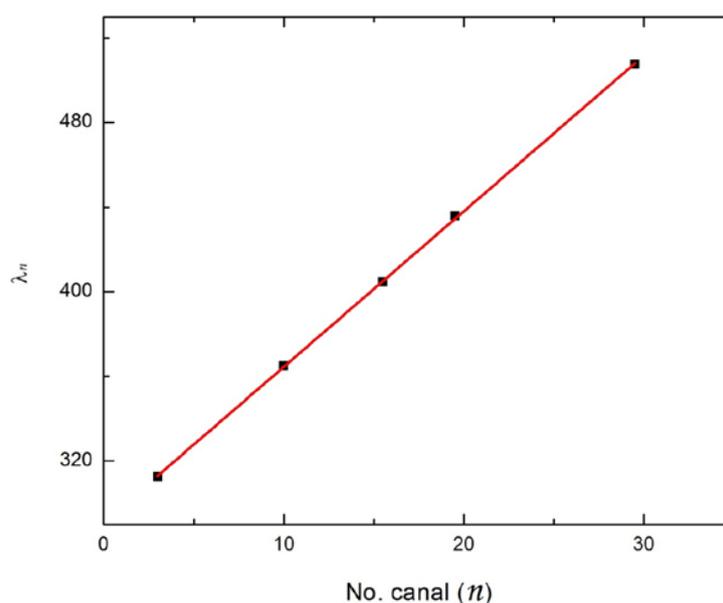


Figura 3.18- Respuesta de la rejilla 510 91.

3.3 Programa de adquisición y control

El programa de adquisición y control se ejecuta en una computadora personal y es el que se encarga de realizar todas las funciones de control, sincronía y adquisición de datos a través de la tarjeta NI- PCI 6221. Este programa fue desarrollado en el lenguaje gráfico de programación LabView (versión 2011) [83], de National Instruments. Se eligió LabView en función de las ventajas que presenta para la implementación de programas de instrumentación y control, así como el procesamiento de señales.

3.3.1 El panel frontal

Despliegue de espectros

La Fig. 3.19 muestra el panel frontal desarrollado para el espectrómetro. Dicho panel despliega tres espectros localizados en la parte superior izquierda, parte superior derecha y parte inferior, que corresponden a ΔR , R y $\Delta R/R$, en forma respectiva. Los espectros pueden desplegarse en función de la energía (eV), la longitud de onda (nm) o el número de canal (0 a 31) según sea seleccionado mediante el control de anillo “*Unidades en X*” que se encuentra en la parte inferior central.

Ejecución de un experimento

Generalmente, antes de realizar la adquisición de espectros se debe medir la señal de offset y el espectro R . Los controles que permiten llevar a cabo estas acciones son los que se encuentran abajo a la izquierda de la gráfica $\Delta R/R$, se identifican con los nombres: “*Offset*”, “*Obtener R*” e “*Iniciar prueba*”, el botón “**STOP**” finaliza la ejecución del programa después de terminar la ejecución de un experimento.

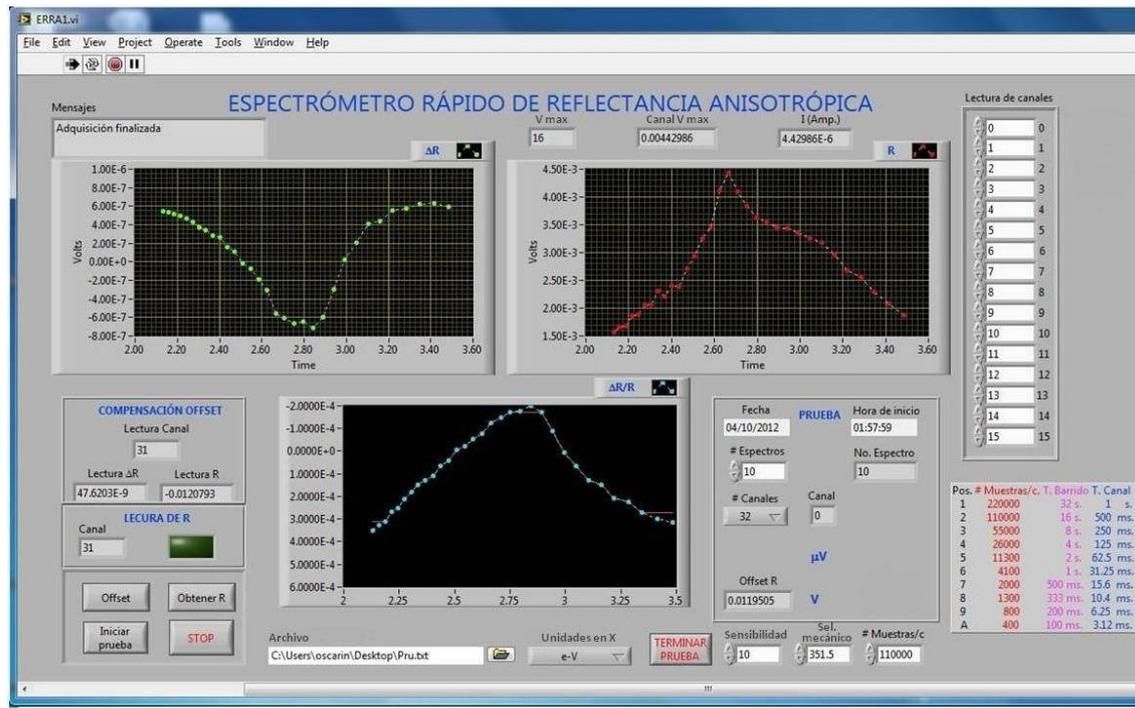


Figura 3.19.- Panel frontal del software de adquisición.

El botón “Offset” lleva a cabo la ejecución de la rutina que compensa el offset que se tenga, tanto en la lectura de la señal ΔR , como en la señal R. Estas dos señales son digitalizadas a través de los canales analógicos ACH0 y ACH1 de la tarjeta NI PCI-6221 que se encuentran configurados como *Single Ended Ground* (RSE), dado que es la configuración con la cual se obtuvo una mejor inmunidad al ruido. La compensación del offset, tanto para ΔR como para R, se lleva a cabo promediando el valor de 100 lecturas continuas para cada canal; de esta manera se minimizan los efectos del ruido.

El botón “Obtener R” permite adquirir un espectro de reflectancia R con un tiempo de barrido de 32 segundos con la finalidad de que se tenga la menor cantidad de ruido posible. Al final de la adquisición se despliega dicho espectro en la gráfica superior derecha y se almacenan las 32 lecturas en un arreglo con la finalidad de usar estos valores en el cálculo del espectro $\Delta R/R$, cada vez que se adquiera un espectro ΔR . Lo anterior es debido a que generalmente el espectro de R se mantiene constante a lo largo de una prueba y de esta

manera, se destinan los recursos del programa solamente a la adquisición de espectros ΔR y con lo cual se logra mayor velocidad en el barrido. Durante la adquisición del espectro de R en el área "**LECTURA DE R**", el indicador "*Canal*" despliega el número del elemento del arreglo de fotomultiplicadores que se está procesando y el indicador luminoso, en color verde se enciende, permitiendo así visualizar que se está llevando a cabo este proceso. Al finalizar la adquisición dicho indicador se apaga.

El botón "*Iniciar prueba*", dispara la adquisición de uno o varios espectros de RA. Cuando se inicia una prueba con el botón "**TERMINAR PRUEBA**" activado, se tomará solo un espectro compuesto por las lecturas de los 32 canales del fotomultiplicador. Cuando ese botón se desactiva, se medirán espectros continuos hasta que se accione dicho botón o se complete la adquisición del número de espectros seleccionado por medio del control "*# Espectros*" en el área "**PRUEBA**".

Mensajes y tabla de ayuda para el usuario

Con la finalidad de asistir al usuario se implementó una serie de directivas que se despliegan en el indicador llamado "*Mensajes*", ubicado en la parte superior izquierda del panel de control. Estas directivas indican lo que se debe de hacer en el sistema MBE antes de ejecutar una acción determinada. La lectura de los valores offset se lleva a cabo inhibiendo la entrada de luz procedente del sistema óptico al espectrómetro; por lo tanto, antes de la obtención de los valores offset se despliega la directiva "*Cierre ventana y presione Offset*". La ventana a la que hace referencia es la ventana de cuarzo del sistema MBE (ver Fig. 3.10), a través de la cual entra y sale la luz que incide y refleja en la muestra. Al cerrar dicha ventana se inhibe la entrada al espectrómetro de luz procedente del sistema óptico.

Una vez que se presiona el botón "*Offset*", se despliega el mensaje "*Compensando Offset*" y al finalizar dicho proceso el programa queda en espera de iniciar el siguiente paso, que será la obtención del espectro R y por

lo tanto se desplegará el mensaje *“Abra ventana, seleccione Posición de barrido 1 y presione botón Obtener R”*.

La adquisición del espectro R se hace con luz proveniente del sistema óptico y a una velocidad de barrido de 32 segundos, por lo cual el mensaje anterior pide abrir la ventana del MBE y seleccionar así la posición de barrido 1 (barrido de 32 segundos) para posteriormente presionar el botón *“Obtener R”*.

Al presionar el botón *“Obtener R”*, aparecerá el mensaje *“Obteniendo R”* y cuando finaliza dicha operación, podrá iniciarse la prueba desplegándose *“Seleccione velocidad de barrido deseada e inicie prueba”*. Cuando se inicia una prueba se despliega el mensaje *“Adquiriendo espectro(s)”* y al finalizar, este cambiará a: *“Adquisición finalizada”*.

Otra ayuda que se ha incluido para el usuario es la tabla que se encuentra en la parte inferior derecha, con la cual se indica el valor que se deberá proveer en el control *“# Muestras”*, dependiendo de la posición seleccionada en la tarjeta de sincronía, el tiempo de barrido seleccionado con esta posición; así como el tiempo que toma la lectura de cada canal.

Compensación del offset

Los indicadores *“Lectura Canal, Lectura ΔR y Lectura R”*, que se encuentran en el área **“COMPENSACIÓN OFFSET”**, despliegan el número del canal que se está leyendo en ese momento y el promedio de las 100 lecturas ΔR y R, para el canal que ya se ha compensado. La compensación del offset, tanto para ΔR como para R, se lleva a cabo inhibiendo la entrada de luz al espectrómetro procedente del sistema óptico, aunque se deja abierta la ranura de entrada para permitir la entrada de luz ambiental. Con el fin de llevar a cabo la adquisición de los valores offset se leen los 32 canales de igual forma que cuando se adquieren los espectros de ΔR y R; solo que, debido a que no hay luz procedente del sistema óptico, lo que se adquiere son lecturas de offset. Las 32 lecturas de ΔR se guardan en un arreglo para restar el valor offset

correspondiente a cada canal cuando se hace la adquisición de un espectro de ΔR al realizar un experimento.

Las 32 lecturas offset de R se promedian y éste valor se resta de las lecturas al momento de adquirir el espectro de R.

Parámetros de la prueba

En la parte inferior derecha se encuentran tres controles numéricos con los nombres “Sensibilidad”, “Sel. mecánico” y “# muestras/canal”.

Con el control “Sensibilidad” se introduce al programa el valor de sensibilidad seleccionado en el amplificador lock-in y con él se calculan los valores correspondientes a la magnitud de ΔR .

Con el control “Sel. mecánico” se introduce el valor seleccionado en el selector mecánico (dial) del espectrómetro MHR, dicho valor multiplicado por el factor de conversión para la rejilla utilizada (4/3) determina la longitud de onda en el centro del espectro. Con ese parámetro se calculan los valores de longitud de onda en el eje X para las gráficas de los espectros.

Con “# muestras/canal” se selecciona el número de lecturas que se habrán de promediar para obtener la lectura de cada canal. El promedio se obtiene para aminorar en cierta medida los efectos del ruido.

Indicadores y selectores de la prueba

En el área “**PRUEBA**”, a la derecha de la gráfica $\Delta R/R$, se encuentran 7 elementos que son: “Fecha”, “Hora de inicio”, “# Espectros”, “No. Espectro”, “# Canales”, “Canal” y “Offset R”. Los dos primeros indican la fecha y la hora de inicio de la prueba. Esta información se incluye al inicio del archivo donde se almacenan las lecturas de la prueba y usa los formatos DD/MM/AAAA para la fecha y HH:MM:SS a.m. ó p.m. para la hora (ver Anexo B).

El selector “# Espectros” permite determinar el número de espectros que se medirán durante el experimento. El indicador “No. Espectro” despliega el número de espectros que se han tomado y se incrementa cada vez que se completa la adquisición de un nuevo espectro. Cuando se completa la adquisición del número de espectros seleccionado con el control “# Espectros”, la prueba finaliza de manera automática.

“# Canales” es un selector de anillo que permite escoger el número de canales que van a ser leídos durante el experimento. Las opciones posibles son: 32, 16, 8, 4 y 2 canales. Cuáles canales y el orden de lectura se especifica mediante el arreglo que se encuentra a la derecha de la gráfica R llamado “Lectura de canales”. Esta característica fue implementada con la finalidad de poder leer menos de 32 canales y elegir un orden determinado por el usuario, de manera que se puede adquirir solo una parte del espectro o solo algunos canales que pueden ser de mayor interés. Otra característica de este modo de funcionamiento es que, leyendo menor número de canales, se incrementa la velocidad de barrido en 2, 4, 8 o 16 veces.

El indicador “Canal” muestra el número del canal del arreglo de fotomultiplicadores que en ese momento se está leyendo.

El indicador “Offset R” muestra el valor promedio del offset del espectro R obtenido en la rutina de compensación correspondiente. Este valor se resta de cada una de las 32 lecturas que componen al espectro final de R.

Indicadores de protección del arreglo de fotomultiplicadores

En la parte superior de la gráfica correspondiente al espectro de R se encuentran tres indicadores: “Canal V max” que muestra el número del canal que contiene el voltaje de mayor magnitud en el espectro de R. Dicho valor de voltaje se despliega en el indicador “V max” y este mismo valor dividido entre el valor de las resistencias de ánodo conectadas a las salidas del arreglo de fotomultiplicadores (1k Ω), nos permite obtener la fotocorriente en el canal que tiene la mayor magnitud y se despliega en el indicador “I (Amp)”. Lo anterior es con el fin de que el usuario pueda vigilar que el valor máximo de corriente

permitida para los fotomultiplicadores no se sobrepase, a fin de proteger su desempeño y extender su vida útil.

Archivo de lecturas

Mediante el control “*Archivo*” (abajo a la izquierda) se selecciona la localización y el nombre del archivo de texto que se genera como resultado del experimento. En dicho archivo son almacenadas en tiempo real las mediciones y la información correspondiente al espectro obtenido (Ver anexo B).

Lo anterior es con la finalidad de poder hacer un análisis posterior. La información que se guarda es: 1) fecha y hora de inicio de la prueba, 2) coordenadas x del espectro (columna 1), en unidades de acuerdo a la elección hecha con el control de anillo “*Unidades en X*” (eV, nm o No. de canal), 3) valores ΔR (segunda columna), 4) valores $\Delta R/R$ (tercera columna), 5) valores R (cuarta columna) y 6) hora en que fue tomada la lectura ΔR .

El Anexo B muestra la información típica obtenida en un experimento al adquirir el primer espectro (en color azul) y parte del siguiente (en color negro). Las lecturas del primer espectro son las primeras 32 líneas que corresponden a los valores en la columna “*Canal*” 3.48 a 2.12 (en eV) para cada canal; posteriormente en esta columna se repiten los valores pero en orden inverso. Lo anterior se debe a que un barrido se hace leyendo los canales en un sentido y el siguiente espectro se barre en el sentido inverso, con la finalidad de evitar cambios abruptos entre la lectura de los canales 0 y 31. Anteriormente el barrido se llevaba a cabo leyendo los canales siempre en orden ascendente; sin embargo, cuando la lectura del canal 31 era muy diferente a la del canal 0, ocurría un salto de voltaje que inducía ruido a la entrada del amplificador lock-in y se obtenían lecturas fluctuantes en las mediciones de los primeros tres o cuatro canales.

Capítulo 4

Medición de espectros de reflectancia anisotrópica en tiempo real. Resultados experimentales y discusión

4.1 Evaluación *ex situ* de la operación del espectrómetro

Una vez que se integró el ERRA, las primeras mediciones se realizaron montando el sistema óptico en una mesa de prueba (ver Fig. 4.1), con la finalidad de obtener espectros de RA a temperatura ambiente de una muestra de GaAs(001) impurificada con átomos de Si, a una concentración de $n=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La muestra fue colocada sobre un plato capaz de girar. Para estas pruebas se usó una lámpara de tungsteno como fuente de luz. En el espectrómetro se usó una rejilla de difracción de 2000 l/mm, de modo que el rango de longitudes de onda medidas fue de 100 nm.

Se obtuvo un primer espectro con un tiempo de barrido de 32 s, y con los siguientes ajustes en el amplificador lock-in: constante de tiempo 1 s, filtro post. 1 s, sensibilidad 50 μV . Este espectro nos sirvió como referencia, ya que con los parámetros seleccionados resulta prácticamente libre de ruido. El

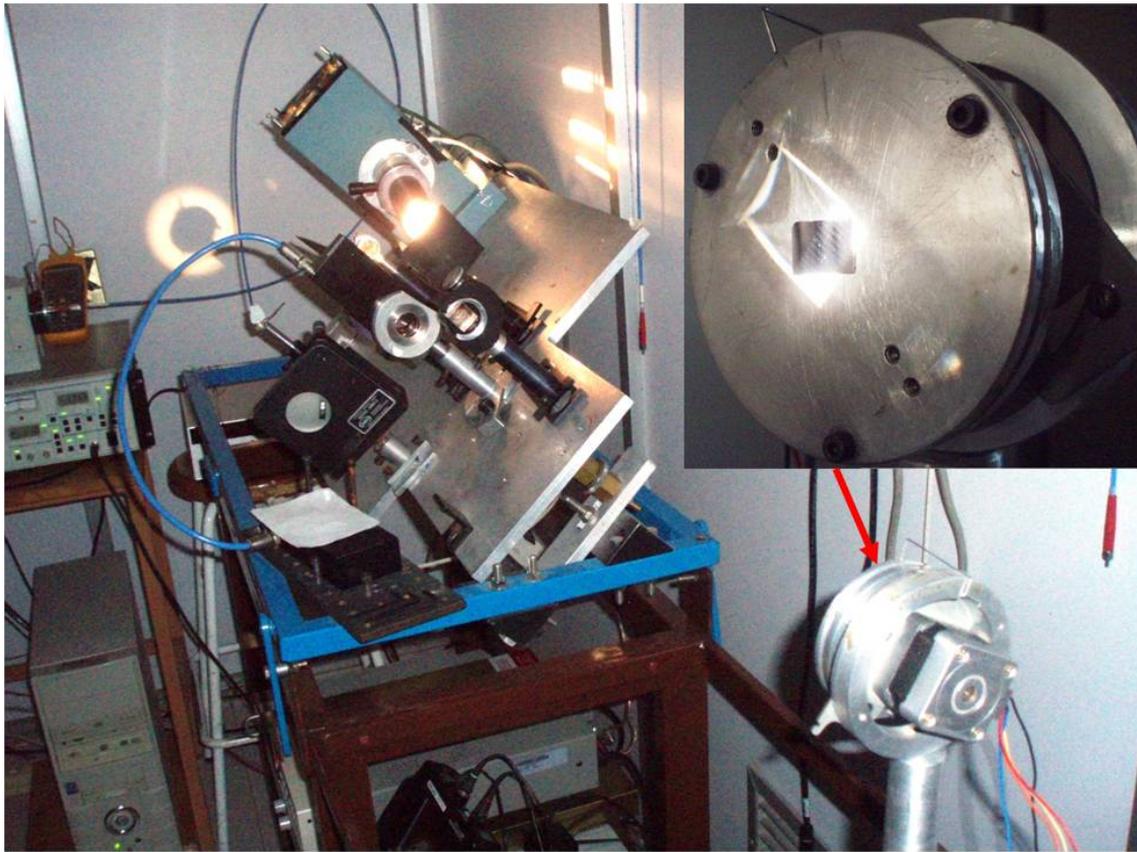


Figura 4.1.- Mesa de pruebas con sistema óptico montado y muestra montada en el porta muestras (recuadro superior derecho) e iluminada con lámpara de tungsteno.

espectro medido se muestra con una línea roja en la Fig. 4.2. En esta misma figura se muestra con línea azul el espectro obtenido a baja velocidad con un espectrómetro convencional de barrido. Nótese la similitud de los dos espectros en el rango de interés. En particular, se definen las dos transiciones ópticas correspondientes al GaAs: E_1 (420 nm) y $E_1+\Delta_1$ (400 nm), que ocurren en la dirección $\langle 111 \rangle$ en la zona de Brillouin.

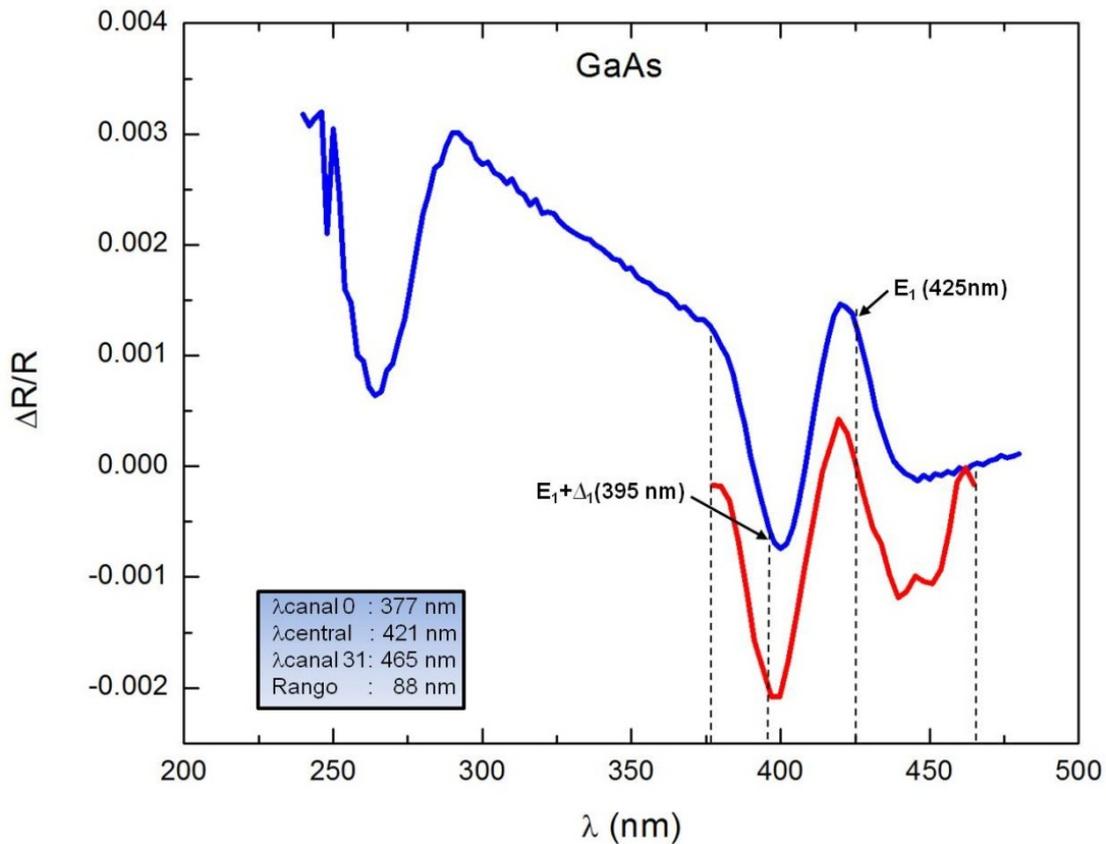


Figura 4.2.- Espectro obtenido con un tiempo de barrido de 32 s en aire para una muestra de GaAs(001). Línea azul: espectro RA obtenido con un espectrómetro convencional de barrido. Línea roja: espectro obtenido con el ERRA.

En las siguientes pruebas se midieron espectros de RA con tiempos de barrido desde 32 hasta 1 s. Este último valor fue el que nos fijamos como meta al inicio del trabajo. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 4.3. Como puede apreciarse en dicha figura, el ruido de un espectro aumenta en la medida en que se disminuye su tiempo de medición, al grado de que para un tiempo de 1 s, la forma de línea espectral es difícilmente distinguible.

El incremento en ruido en la medida que se disminuye el tiempo de barrido es debido a una señal transiente que se produce cuando el multiplexor cambia de canal. Como se explica en la siguiente sección, este problema se resolvió introduciendo un tiempo de retardo antes de iniciar la medición después del cambio de canal.

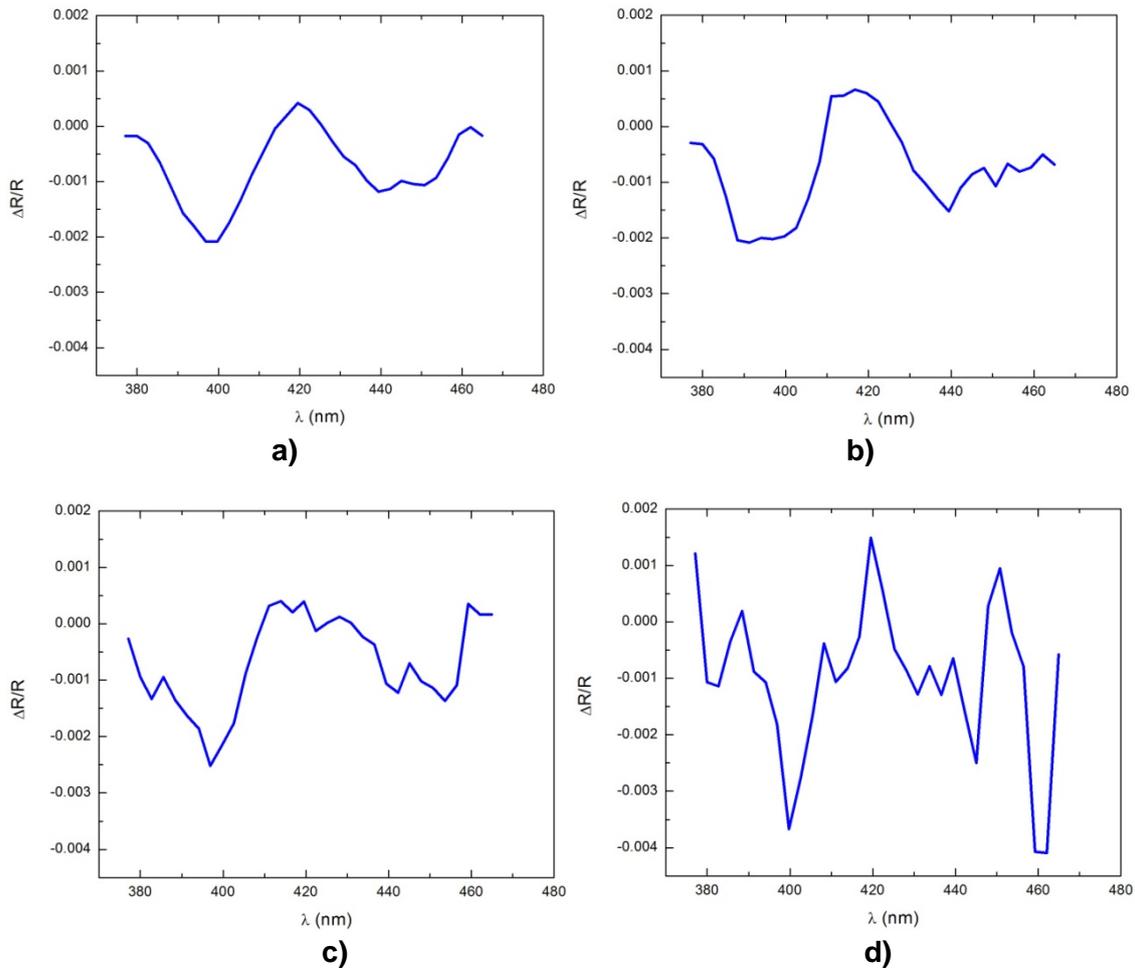


Figura 4.3.- Espectros obtenidos con diferentes velocidades en tiempos de barrido de: a) 32 s, b) 9.6 s, c) 3.2 s, d) 1 s.

4.2 Mediciones dentro de la cámara de crecimiento epitaxial

El sistema MBE del IICO cuenta con un espectrómetro convencional de barrido que permite la adquisición de espectros de RA relativamente libres de ruido. Haciendo uso de ese instrumento, se hizo una comparación entre el espectro obtenido con un espectrómetro convencional y aquel obtenido con el ERRA, lo que fue de utilidad para la optimización de este último.

4.2.1 Mediciones preliminares

El primer paso consistió en la adquisición de un espectro con el espectrómetro convencional del MBE a fin de usarlo como referencia y poder comparar con los obtenidos con el ERRA.

Las mediciones preliminares *in situ* se realizaron con la rejilla de difracción de 2000 l/mm que, como se comentó anteriormente, cubre un rango espectral de 100 nm. Dado lo estrecho de este rango, se obtuvieron espectros en los intervalos 553-466, 464-377 y 376-288 orientando la rejilla de difracción en tres posiciones, y se ensamblaron en un solo espectro. El resultado se muestra con una línea roja en la Fig. 4.4. La línea negra en esta misma figura corresponde al espectro de RA medido con el espectrómetro convencional. Como puede apreciarse, ambos espectros coinciden de manera cercana, excepto en la región de altas energías.

En los valores 3.29 a 3.3 eV y 2.66 a 2.67 eV, se observan discontinuidades que corresponden a los puntos en donde se unen los tres espectros.

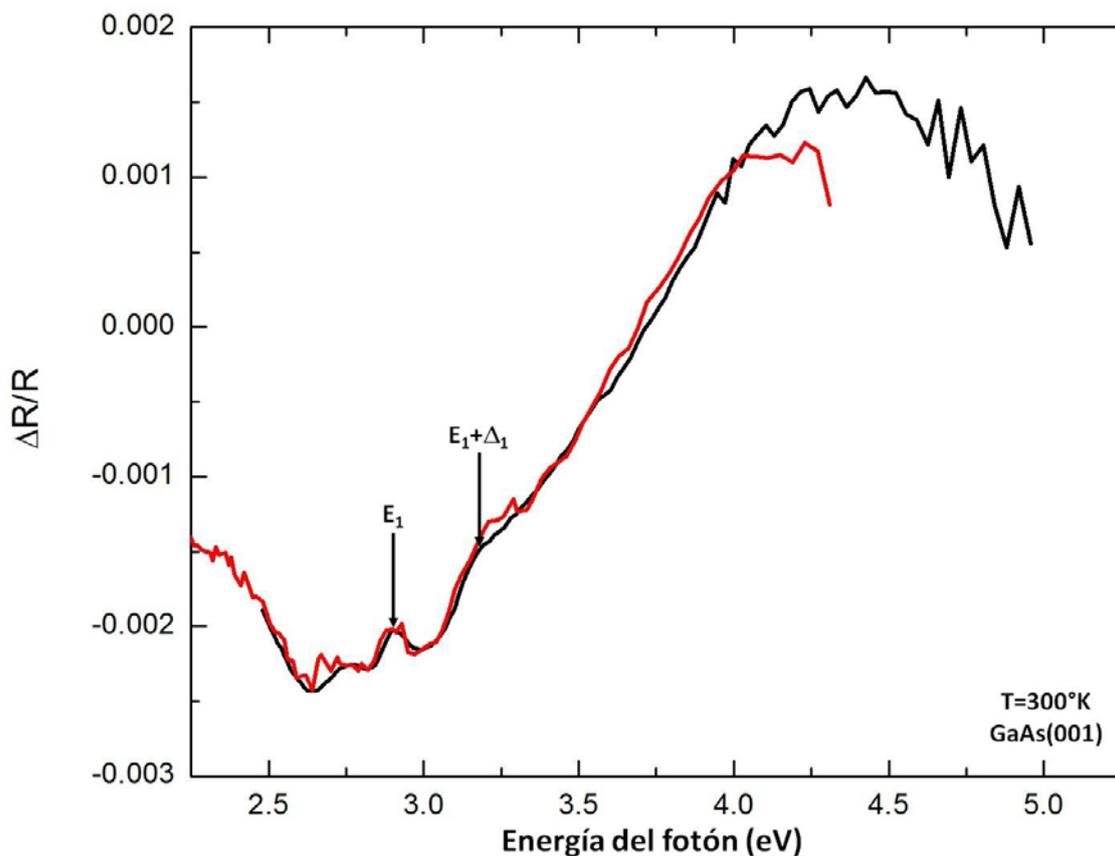


Figura 4.4.- Espectro de referencia (negro), espectro obtenido con el ERRA (rojo).

4.2.2 Determinación del voltaje de cátodo óptimo para el arreglo de fotomultiplicadores

La siguiente serie de pruebas estuvo encaminada a determinar el voltaje de alimentación óptimo para el arreglo de fotomultiplicadores. Para tal propósito se obtuvo una serie de espectros manteniendo las mismas condiciones de prueba modificando únicamente el voltaje de alimentación del arreglo de fotomultiplicadores.

Primeramente, se adquirieron series de 100 espectros variando el voltaje de 380 V hasta 280 V en intervalos de 30 volts (a voltajes menores a 280 V el arreglo de fotomultiplicadores no trabaja de manera adecuada y de ahí el límite bajo del voltaje empleado). La Fig. 4.5 muestra las cuatro series de espectros adquiridos, en donde se puede apreciar que en la medida que disminuye el voltaje, lo hace también el ruido en los espectros.

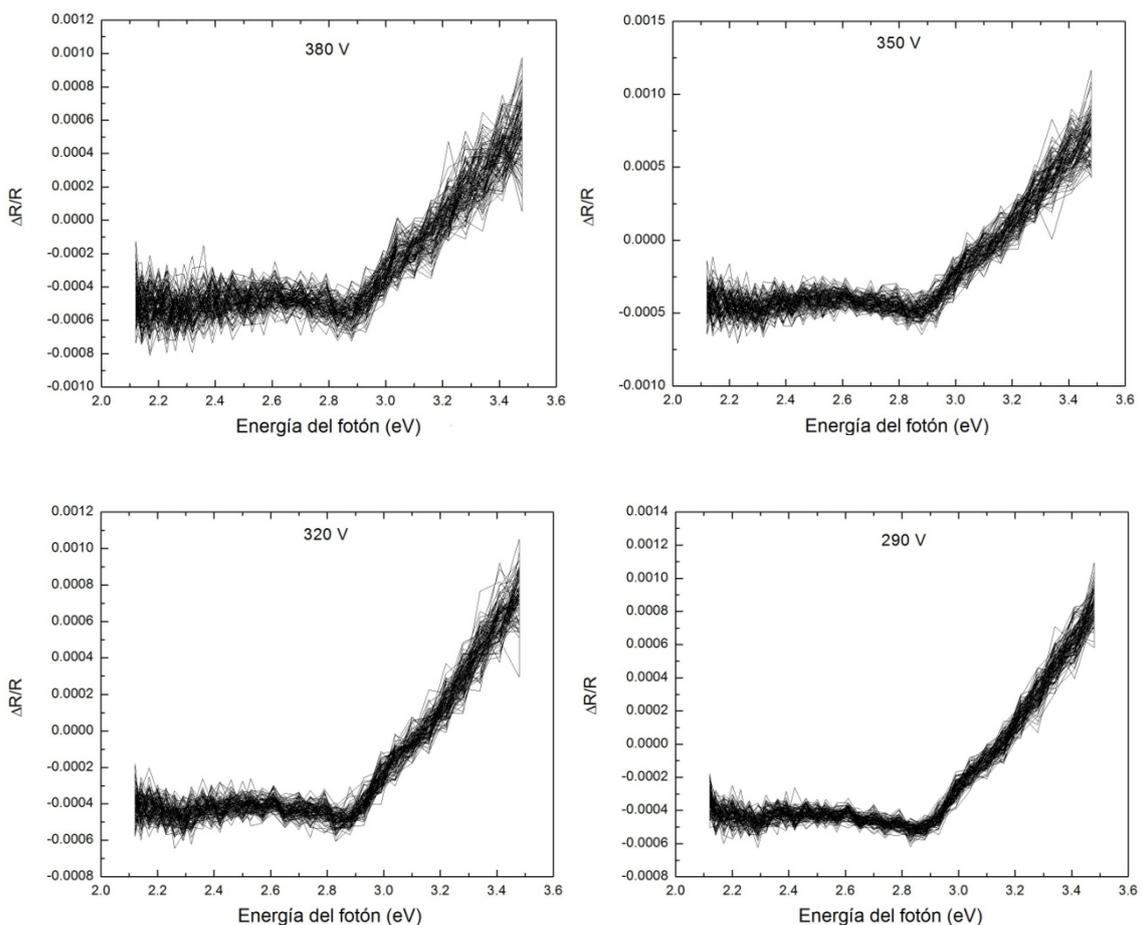


Figura 4.5.- Espectros medidos polarizando el arreglo de fotomultiplicadores con diferentes voltajes.

Dado lo anterior, se obtuvieron 5 series adicionales de 100 espectros variando el voltaje de 320V a 280V en intervalos de 10V. Los espectros medidos se muestran en la Fig. 4.6, en donde se puede observar que los correspondientes a los voltajes de alimentación de 280V y 290V son los que presentan un menor ruido.

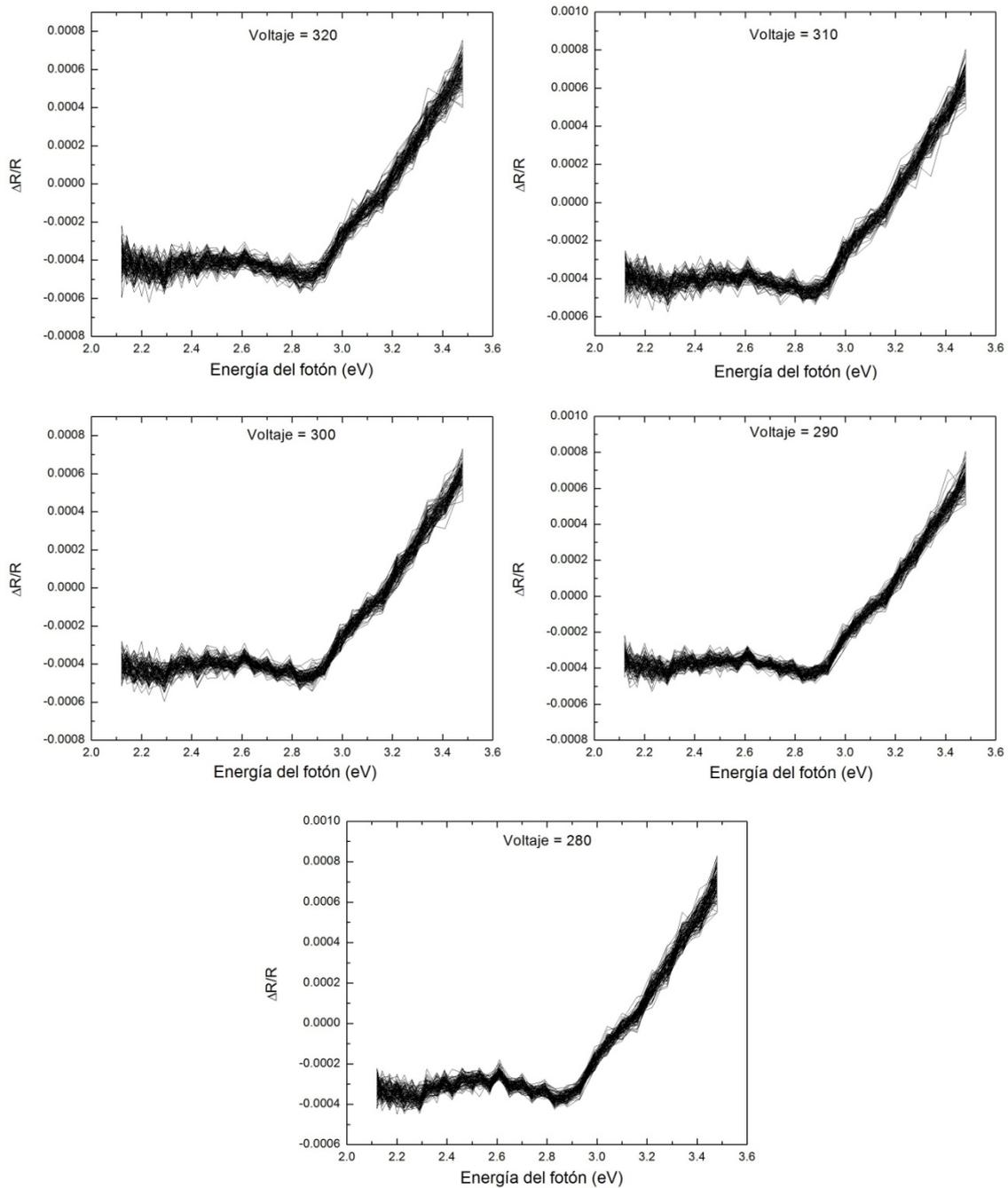


Figura 4.6.- Espectros variando el voltaje en un rango de 320V a 280V.

4.2.3 Pruebas de velocidad de barrido

El siguiente grupo de pruebas fue encaminado a determinar los efectos de la velocidad de barrido sobre el ruido en el espectro. Para esto, se tomaron series de espectros con velocidades de barrido de 1 s, 500 ms, 333 ms y 200 ms; todos ellos alimentando el arreglo de fotomultiplicadores con 290 V.

Como se mencionó anteriormente, cuando se adquiere un espectro cada canal se lee un determinado número de veces y después las lecturas se promedian para determinar el valor correspondiente a la medición. Lo anterior se hace buscando reducir los efectos del ruido. Sin embargo, a medida que se incrementa la velocidad de barrido, el número de lecturas que se puede tomar para cada canal se reduce y por consiguiente, el efecto del ruido se incrementa.

La Fig. 4.7 muestra los espectros obtenidos a las velocidades de barrido mencionadas. Se puede observar que, efectivamente, a mayor velocidad de barrido la cantidad de ruido se incrementa.

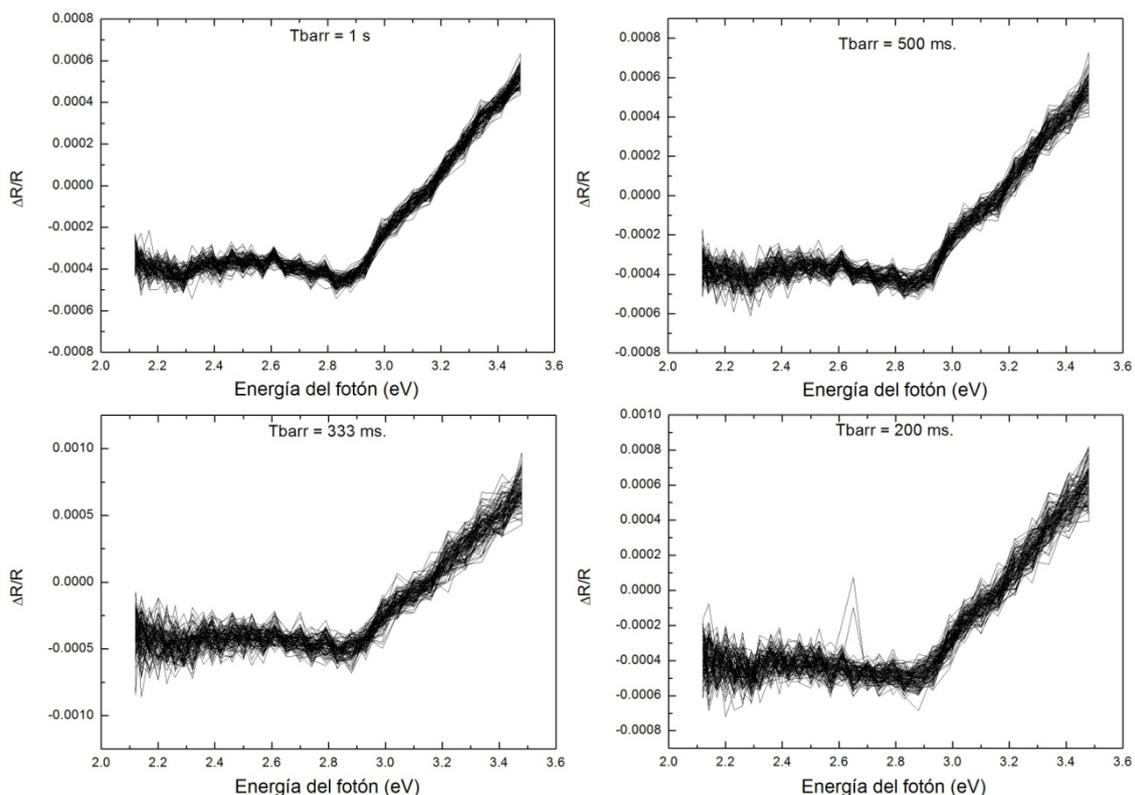


Figura 4.7.- Espectros obtenidos a diferentes velocidades de barrido.

La velocidad de barrido más alta lograda al presente es de 200 ms para un espectro de 32 canales, dado que a velocidades mayores, se presenta un efecto de “zigzag” que afecta considerablemente la calidad del espectro.

4.2.4 Determinación de las mejores condiciones de trabajo del amplificador lock-in de acuerdo a la velocidad de barrido

En base a una serie de pruebas se pudo determinar que los factores que influyen en el nivel de ruido de un espectro son, aparte del voltaje de alimentación del arreglo de fotomultiplicadores y de la velocidad de barrido, algunos parámetros de funcionamiento del amplificador lock-in. Debido a lo anterior se planearon una serie de pruebas para determinar los parámetros que permiten obtener los espectros con menor nivel de ruido. De las pruebas se pudo determinar que dichos parámetros, dependiendo de la velocidad de adquisición, son:

- Sensibilidad
- Reserva dinámica (Dyn Res)
- Filtro de entrada pasabanda (Bandpass)

Sensibilidad

Las señales medidas para los espectros que generalmente se adquieren, tienen una magnitud no mayor a los $6 \mu\text{V}$; por lo tanto se podría pensar que la escala de sensibilidad adecuada es la de $10 \mu\text{V}$. Sin embargo, a medida que la velocidad de barrido se incrementa, el ruido aumenta debido a que los picos que se generan en la conmutación por cambio de canal son mayores y aunque estos picos ocurren dentro del tiempo de espera antes de llevar a cabo la lectura de cada canal, el amplificador lock-in sí los registra y debido a su magnitud se requiere elegir una escala de mayor rango para no sobrepasar la escala de sensibilidad seleccionada. Debido a lo anterior es más adecuado usar una escala de sensibilidad menor para velocidades de barrido altas.

Reserva Dinámica

La “reserva dinámica” de un amplificador lock-in a una entrada de voltaje a escala máxima, es la razón (en dB) de la mayor señal de interferencia al voltaje de entrada, a escala completa. La mayor señal de interferencia se define como la amplitud de la señal a una frecuencia que puede ser aplicada a la entrada antes de que el amplificador lock-in sea incapaz de medir una señal con una determinada precisión. Este parámetro cuenta con tres posiciones posibles de selección: *Bajo*, *Normal* y *Alto*, en donde la reserva dinámica y la estabilidad de salida para cada posición se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1

<u>Posición</u>	<u>Reserva dinámica</u>	<u>Estabilidad de salida(ppm/°C)</u>
Bajo	20 dB	5
Normal	40 dB	50
Alto	60 dB	500

Dado que una Reserva Dinámica alta, resulta en una estabilidad de salida degradada, se debe usar la posición más baja posible, para no sobrecargar el amplificador lock-in.

Filtros de señal de entrada

El amplificador lock-in SR530 cuenta con tres filtros de entrada seleccionables. Un filtro notch para la frecuencia de la línea, otro filtro notch para el doble de la frecuencia de la línea y un filtro pasabanda auto-tracking. Los filtros notch tienen un factor de calidad Q de 10 y una atenuación de por lo menos 50 dB.

El filtro pasa banda tiene un valor de $Q = 5$ y un desbordamiento de 6 dB en cada dirección; por lo tanto, la banda de paso es siempre igual a $1/5$ de la frecuencia central. La frecuencia central es continuamente ajustada para ser igualada con la frecuencia del demodulador.

El filtro pasabanda añade hasta 20 dB a la reserva dinámica para señales de ruido fuera de la banda de paso e incrementa el rechazo de armónicos por lo menos en 13 dB. Si no es necesario mejorar la reserva dinámica o el rechazo de armónicos no se deberá usar dicho filtro.

Pruebas realizadas

Estas pruebas se realizaron para determinar la mejor selección en los parámetros del amplificador lock-in a las velocidades de barrido de 1s, 500 ms, 333 ms, 200 ms, y 100 ms., debido a que son las velocidades más altas y los espectros se ven afectados por los tres parámetros anteriormente explicados.

Para cada velocidad de barrido se midieron espectros manteniendo las mismas condiciones de prueba, solamente cambiando la posición de los controles que determinan los parámetros ya descritos. De esta manera, se tuvieron espectros con diferentes combinaciones de parámetros del amplificador lock-in.

En las Figs. 4.8^a) – f) se muestran espectros de RA obtenidos con tiempos de adquisición de 200 ms, para varias combinaciones de los parámetros del amplificador Lock-in. Podemos ver que, dependiendo de la selección de parámetros, el espectro presenta en mayor o menor proporción el efecto de “zigzagado”, siendo el caso más crítico el del inciso a). Los mejores casos en este sentido son los espectros de los incisos d) y f). Se eligió la combinación del inciso d) como la más adecuada, dado que al adquirir los espectros con la combinación del inciso f), el indicador de sobrecarga del amplificador lock-in se encendía en algunas ocasiones.

A fin de tener una referencia, se midió un espectro con velocidad de barrido de 32 s el cual prácticamente no presenta distorsión por el ruido. Esto se hizo conservando las mismas condiciones de prueba. Dicho espectro (de color rojo) se incluye en cada gráfica en la figuras 4.8.

Igualmente, se hicieron pruebas con una velocidad de barrido de 100 ms, las cuales se muestran en la figura 4.9. Se puede observar en dicha figura que en posición IN, presentan una elevada distorsión por efecto del “zigzagado”.

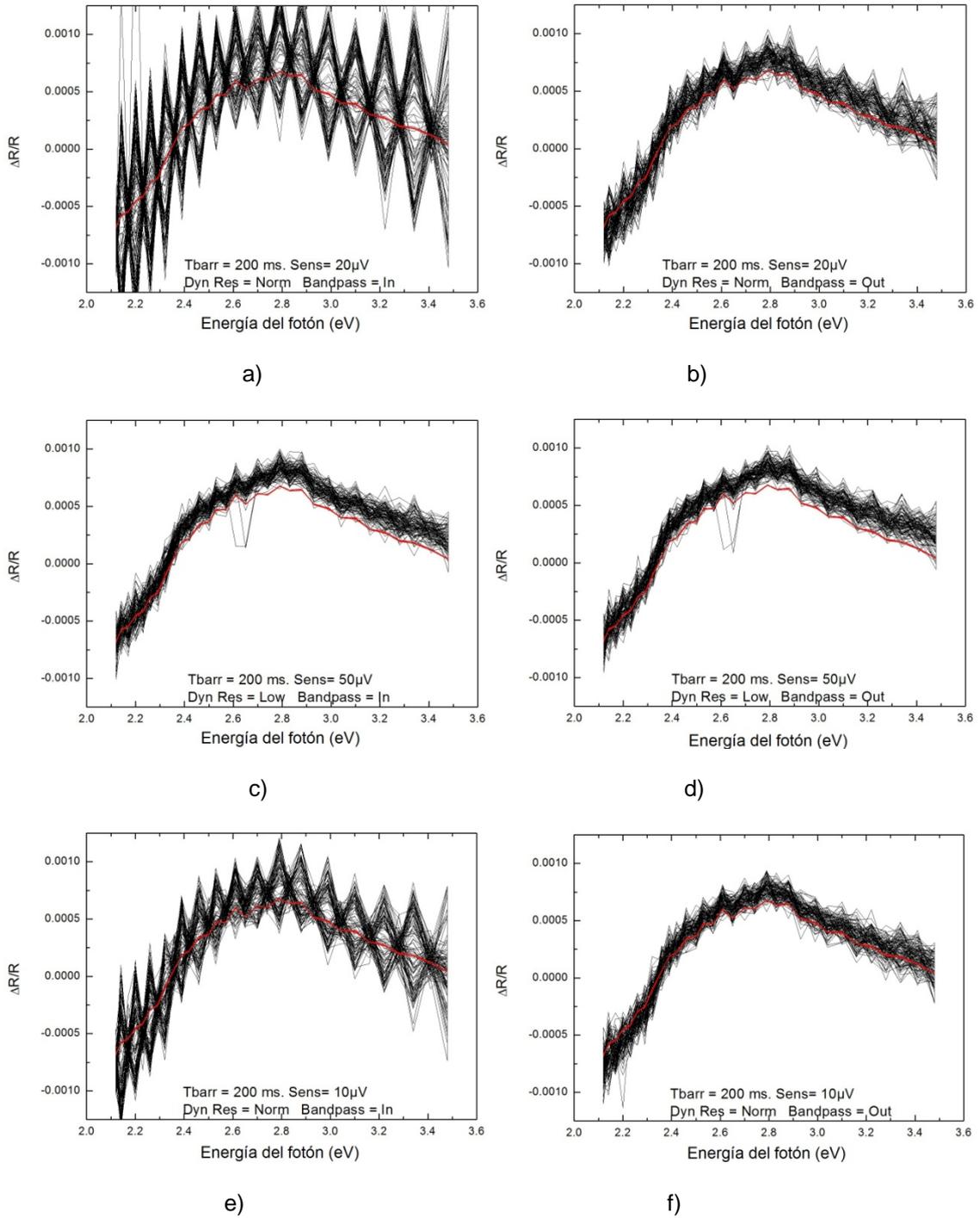


Figura 4.8.- Espectros obtenidos a velocidad de barrido de 200 ms. con diferentes combinaciones de parámetros para el amplificador lock-in.

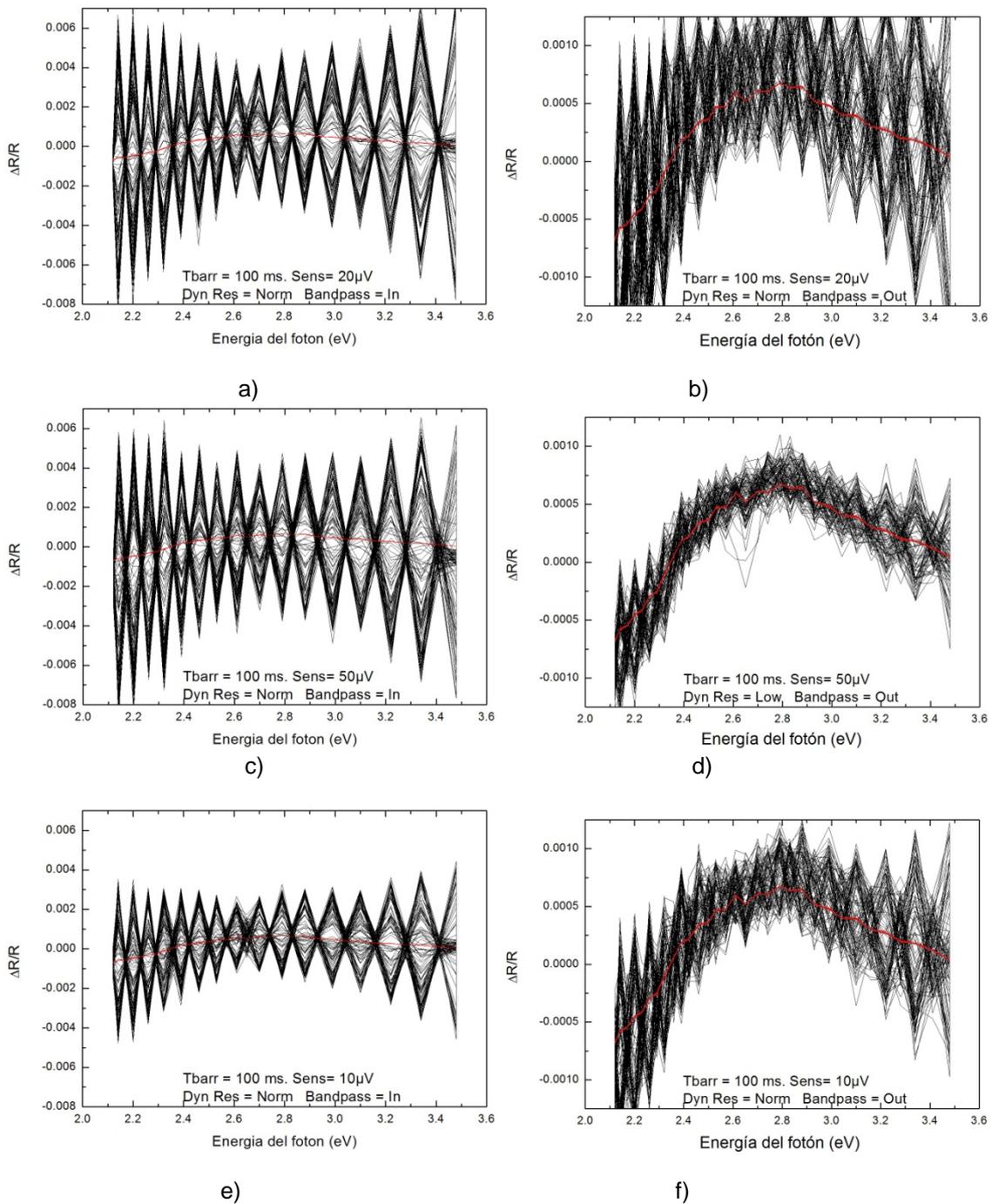


Figura 4.9.- Espectros obtenidos a velocidad de barrido de 100 ms con diferentes combinaciones de parámetros para el amplificador lock-in. Se hace notar que los espectros a), b) y c) están a escala diferente que b), d) y f).

Elijiendo la posición OUT, sin embargo, este efecto se reduce considerablemente, teniendo la mejor respuesta con el selector Dyn Res en

posición LOW. La sensibilidad requerida para esta posición sin que encienda el indicador de sobrecarga es de 50 μV .

De lo anterior se eligió la combinación de la figura 4.9 d) como la mejor para obtener espectros a la velocidad de barrido 100 ms, aunque, como se esperaba, los espectros resultan más ruidosos que aquellos obtenidos con tiempos de barrido de 200 ms. Con una línea roja se muestra en cada caso el espectro medido con una velocidad de barrido de 32 s.

De la serie de pruebas que se realizaron para las diferentes velocidades de adquisición se obtuvo la tabla 4.2 que deberá usarse como referencia para establecer los controles del amplificador lock-in en la posición más adecuada.

Tabla 4.2

Posición	Tiempo de barrido	Sensibilidad	Dyn Res	Bandpass
6	1 s.	10 μV	NORM	IN
7	500 ms.	10 μV	NORM	IN
8	333 ms.	20 μV	NORM	OUT
9	200 ms.	50 μV	LOW	OUT
A	100 ms.	50 μV	LOW	OUT

4.3 Pruebas del ERRA en tiempo real: evolución de la reconstrucción superficial de GaAs(001) por cambio de temperatura

Se llevaron a cabo mediciones de RA modificando la temperatura de la muestra con el fin de cambiar su reconstrucción superficial. Se obtuvieron espectros de RA de una manera consecutiva siguiendo la evolución de la reconstrucción superficial. Como guía se emplearon los espectros reportados por I. Kamiya, *et al.* [22], los cuales se reproducen en la figura 4.10. Dichos espectros fueron obtenidos utilizando un espectrómetro de RA convencional. Como se puede observar en la Fig. 4.10, el espectro de RA se invierte alrededor de 2.67 eV, a una temperatura aproximada de 486°C. Nótese que alrededor de dicha energía se encuentran los puntos críticos E_1 y $E_1 + \Delta_1$.

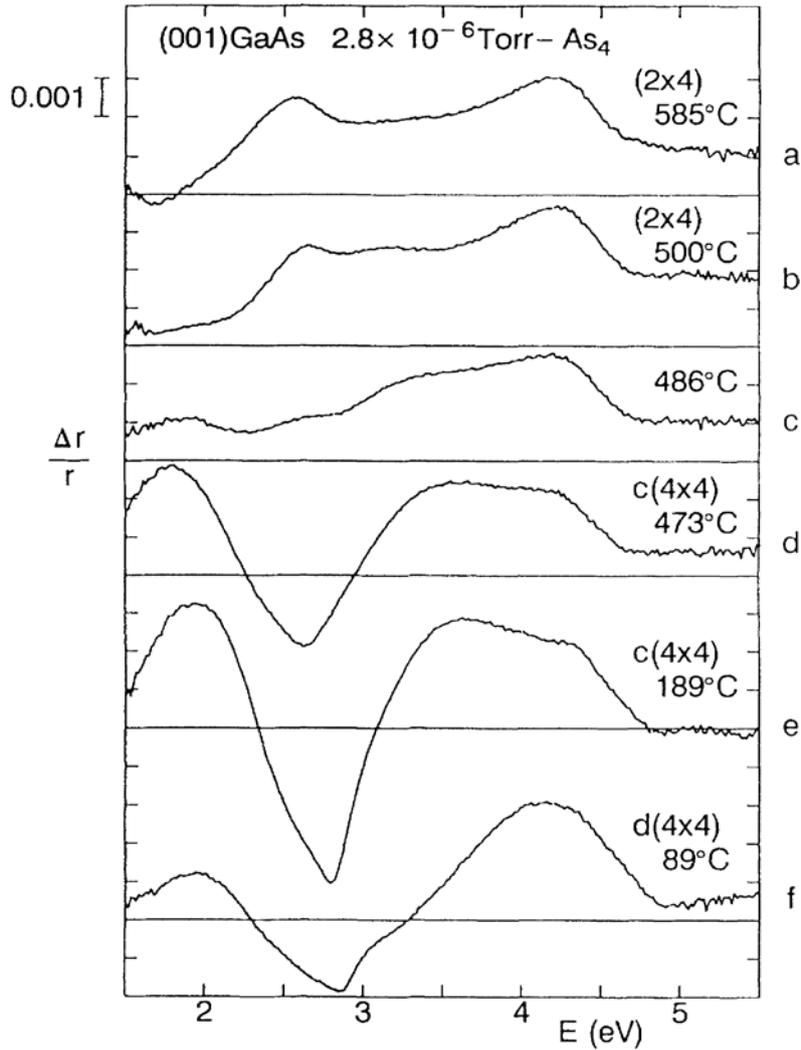


Figura 4.10.- Espectros reportados para diferentes temperaturas [22].

En las dos primeras pruebas realizadas se tomaron espectros de 32 puntos con un tiempo de medición de un segundo. La constante de tiempo seleccionada en el amplificador lock-in fue de 1 ms y la sensibilidad de 50 ms, promediándose 650 muestras por canal. La longitud de onda central en el fotomultiplicador fue de 469 nm y el voltaje de alimentación del arreglo de fotomultiplicadores fue de -310V.

La reconstrucción superficial monitoreada en la primer prueba se llevó a cabo en un sustrato de GaAs, llevando la temperatura del sustrato de 600°C a 500°C. Se tomaron en total 178 espectros en cada prueba realizada. Los resultados se muestran en la figura 4.11. Los espectros en color rojo corresponden a la parte inicial del experimento, antes de la inversión. Los espectros en color verde corresponden a las etapas durante el proceso de inversión, mientras que el color azul corresponde a los espectros al terminar dicha inversión. Nótese que en ambos extremos existe una saturación de la señal indicando que el proceso es térmicamente activo.

En la Fig. 4.12 se muestra una serie de espectros similar a la de la Fig. 4.11, pero obtenida calentando la muestra, en lugar de enfriarla, en el rango 530°C a 600°C. En este caso los primeros espectros están graficados en color azul, los finales en rojo y los intermedios en verde. La evolución de los espectros es esencialmente la misma que en la Fig. 4.11.

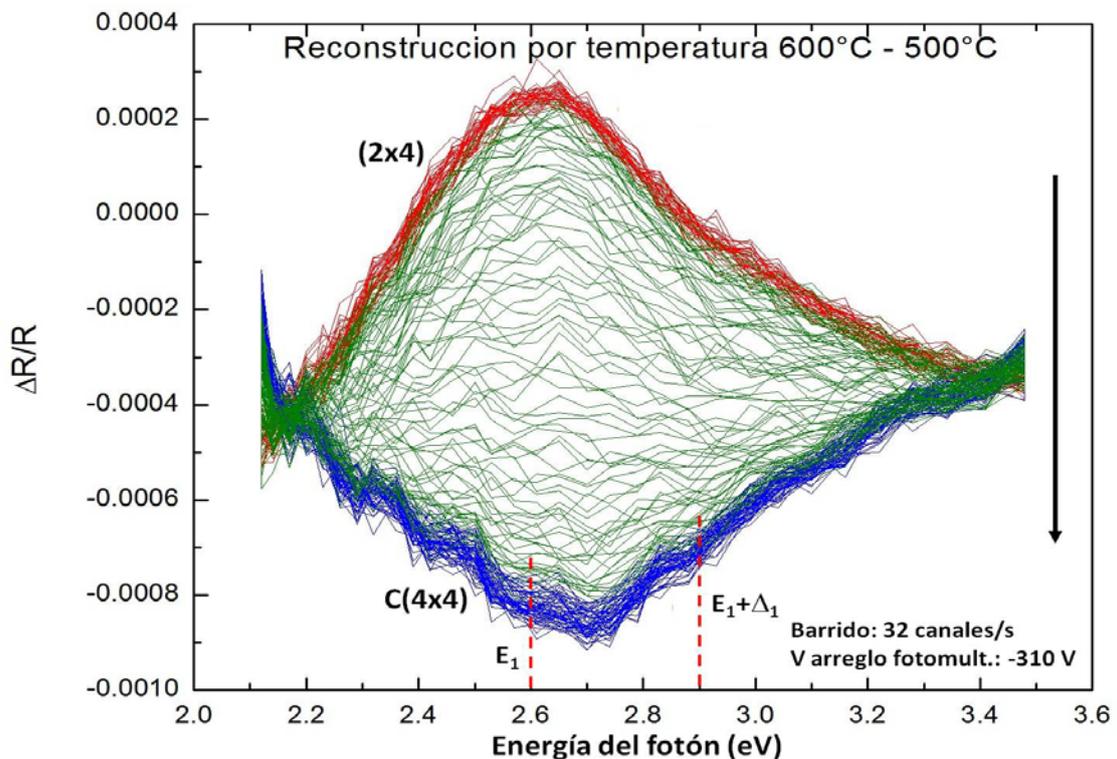


Figura 4.11 Espectro de RA de GaAs (001) en función de la temperatura, en el rango de 600°C a 500°C.

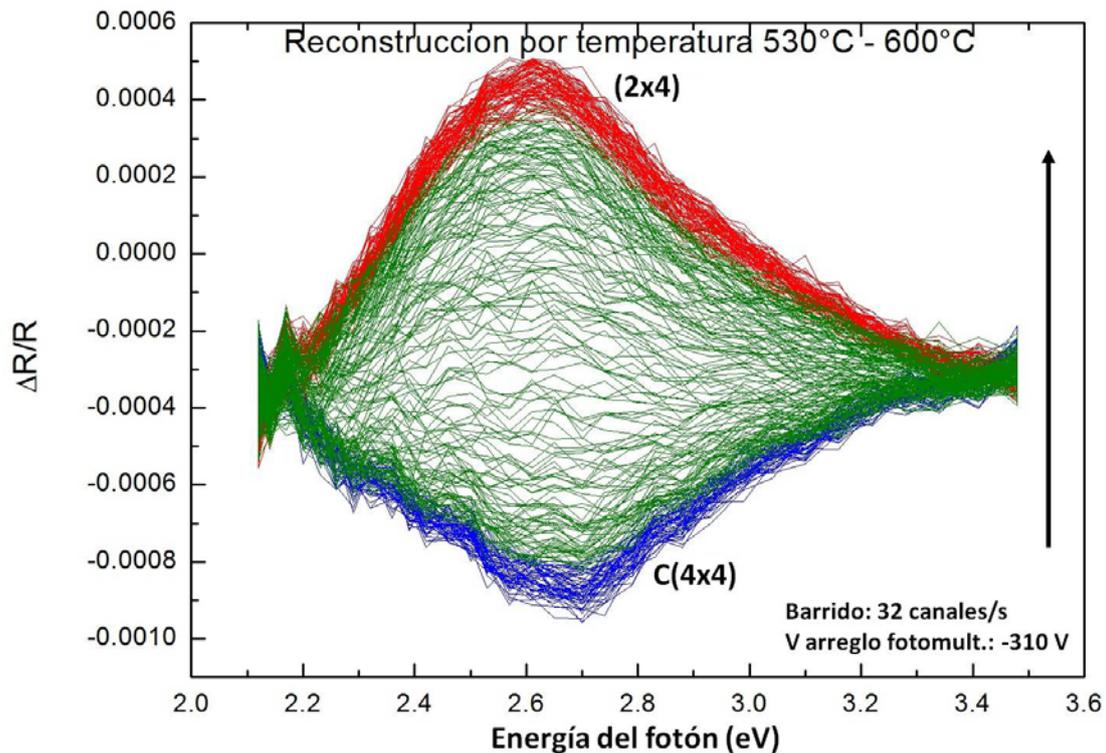


Figura 4.12 Espectro de RA de GaAs (001) en función de la temperatura, en el rango de 530°C a 600°C.

4.4 Homoepitaxia de GaAs

Para hacer una evaluación adicional de las posibilidades del ERRA, se llevaron a cabo experimentos para seguir por ERA el crecimiento homoepitaxial de una película de GaAs sobre un sustrato de GaAs (001). Homoepitaxia se refiere al proceso de depositar una película sobre un sustrato cristalino, con la misma composición química del sustrato y siguiendo su orientación cristalina.

Se llevaron a cabo cinco crecimientos homoepitaxiales en condiciones similares. La figura 4.13 a) muestra en negro el grupo de espectros, que cubren un intervalo de 10 segundos antes de abrir el obturador de Ga. Una vez abierto dicho obturador se mantuvo en esta posición durante 50 segundos.

En la Fig. 4.13 b) se muestra en color una selección de los espectros de la Fig. 4.13 a). Los círculos corresponden a los puntos experimentales, mientras que las líneas continuas son espectros suavizados por medio del filtro Savitsky-Golay usando un algoritmo polinomial de segundo orden y una ventana de 8 puntos [84].

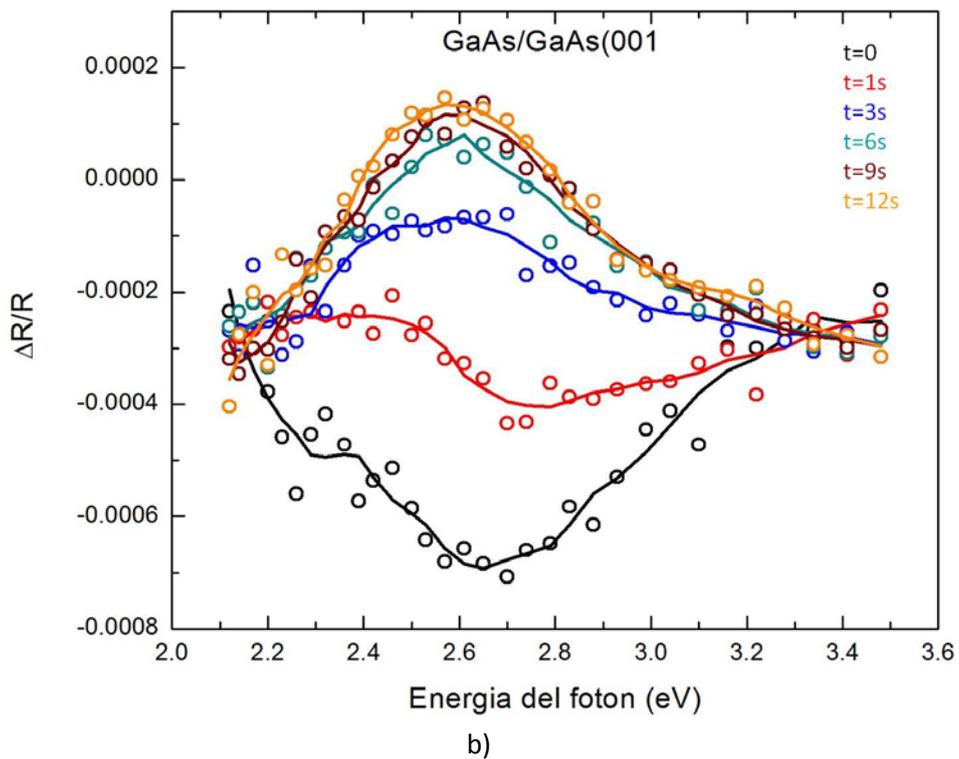
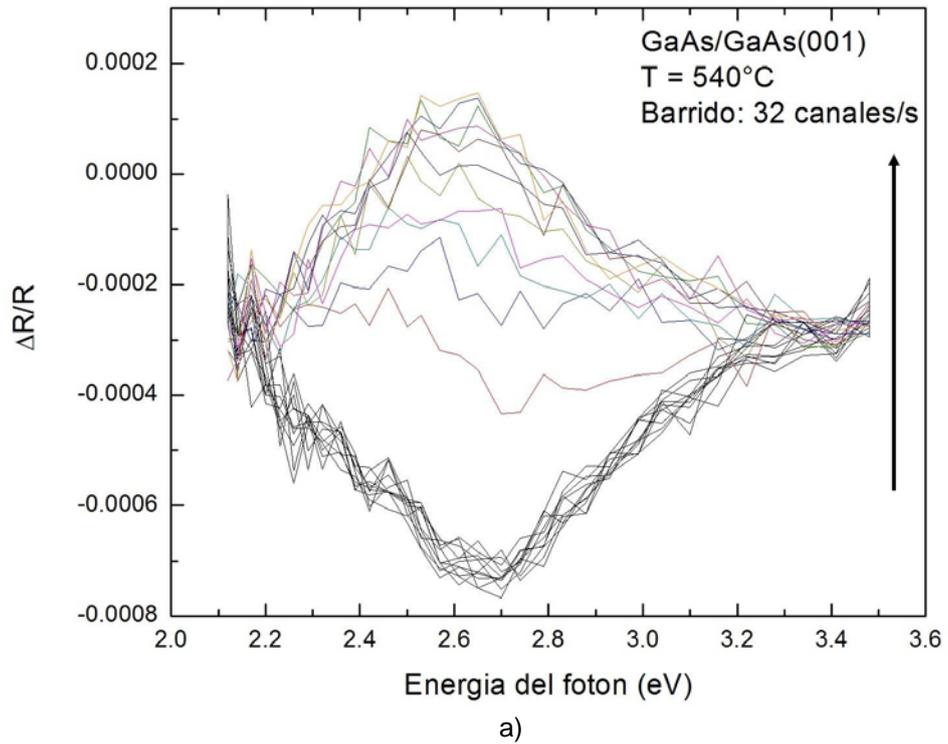


Figura 4.13.- Evolución del espectro de RA de GaAs(001) durante el crecimiento homoepitaxial.

Después de transcurrir los 50 segundos de depósito de Ga, se cerró el obturador, con lo cual se detiene el crecimiento. En la Fig. 4.14 a) se muestra la evolución del espectro de RA en estas condiciones.

Al igual que se hizo anteriormente, en la Fig. 4.14 b) se muestra en color una selección de los espectros de la Fig. 4.14 a). Los círculos corresponden a los puntos experimentales, mientras que las líneas conínuas son espectros suavizados por medio del filtro Savitsky-Golay usando un algoritmo polinomial de segundo orden y una ventana de 8 puntos.

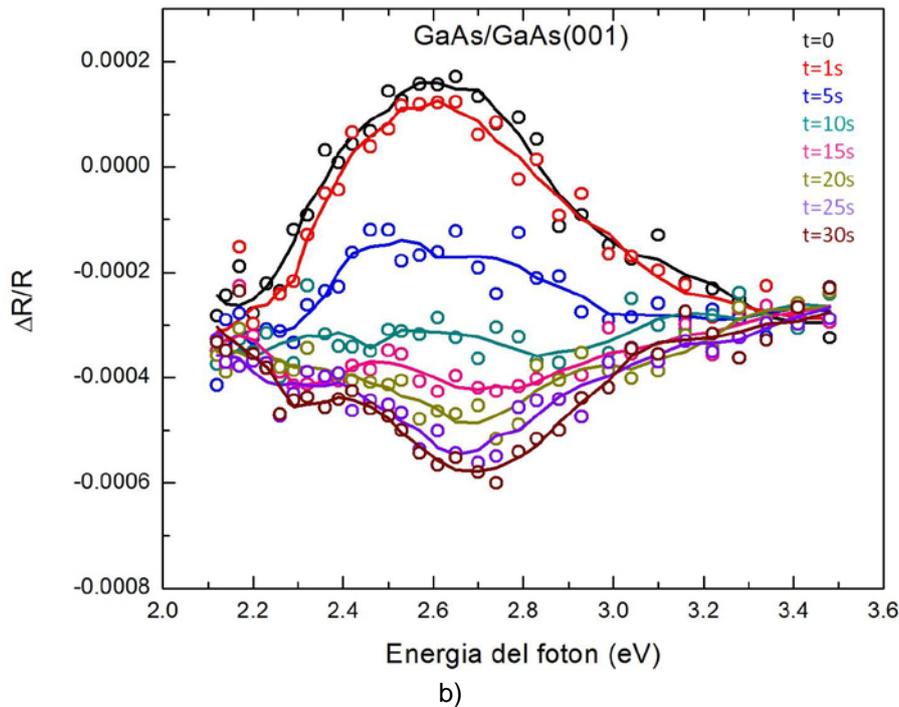
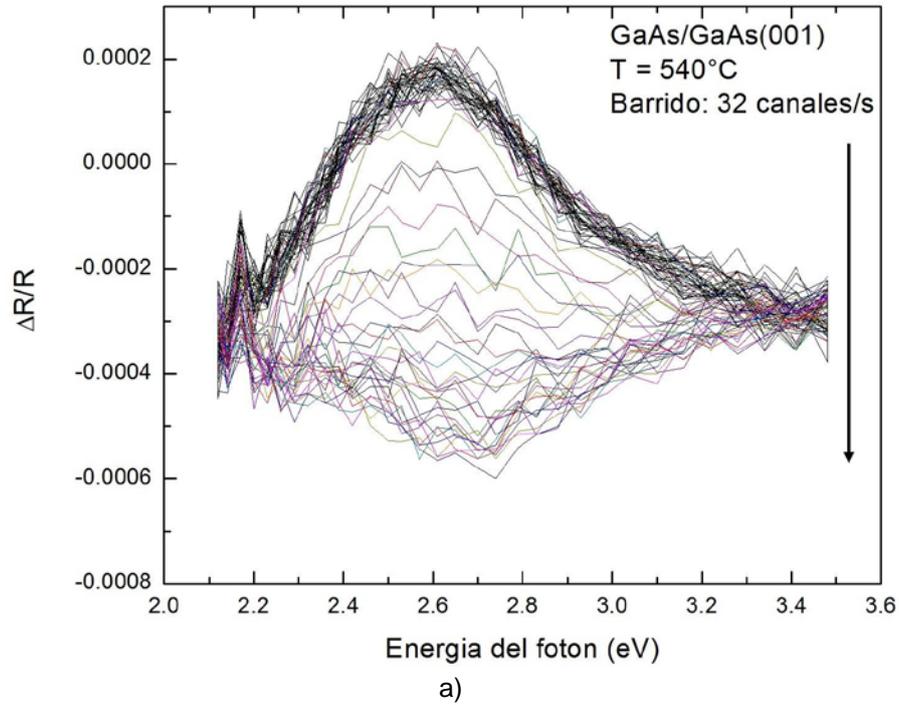


Figura 4.14.- Evolución de los espectros de RA de GaAs(001) a 450°, sin flujo de As después de terminar el crecimiento homoepitaxial.

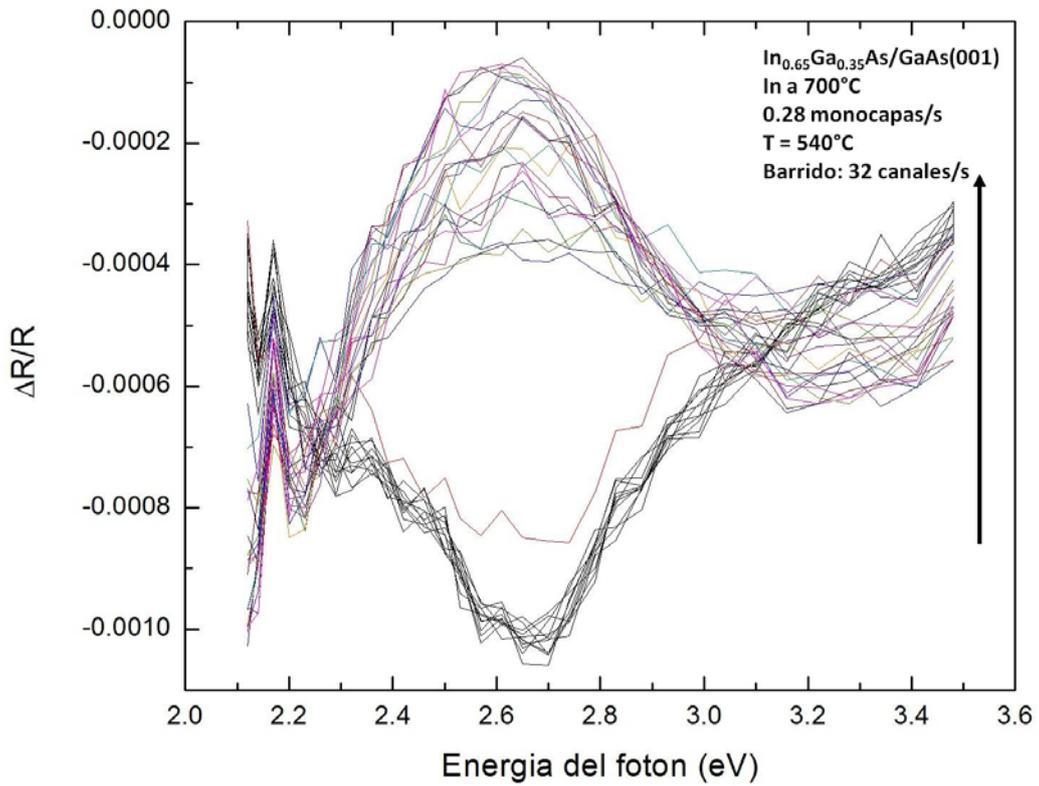
4.5 Heteroepitaxia de InGaAs sobre GaAs(001)

En otra serie de experimentos se siguió en tiempo real la evolución del espectro de RA durante el crecimiento InGaAs sobre una superficie de GaAs(001). El procedimiento seguido fue similar al de los experimentos de homoepitaxia, solo que en este caso se accionaron simultáneamente los obturadores de In y Ga, tanto para la apertura como para el cierre.

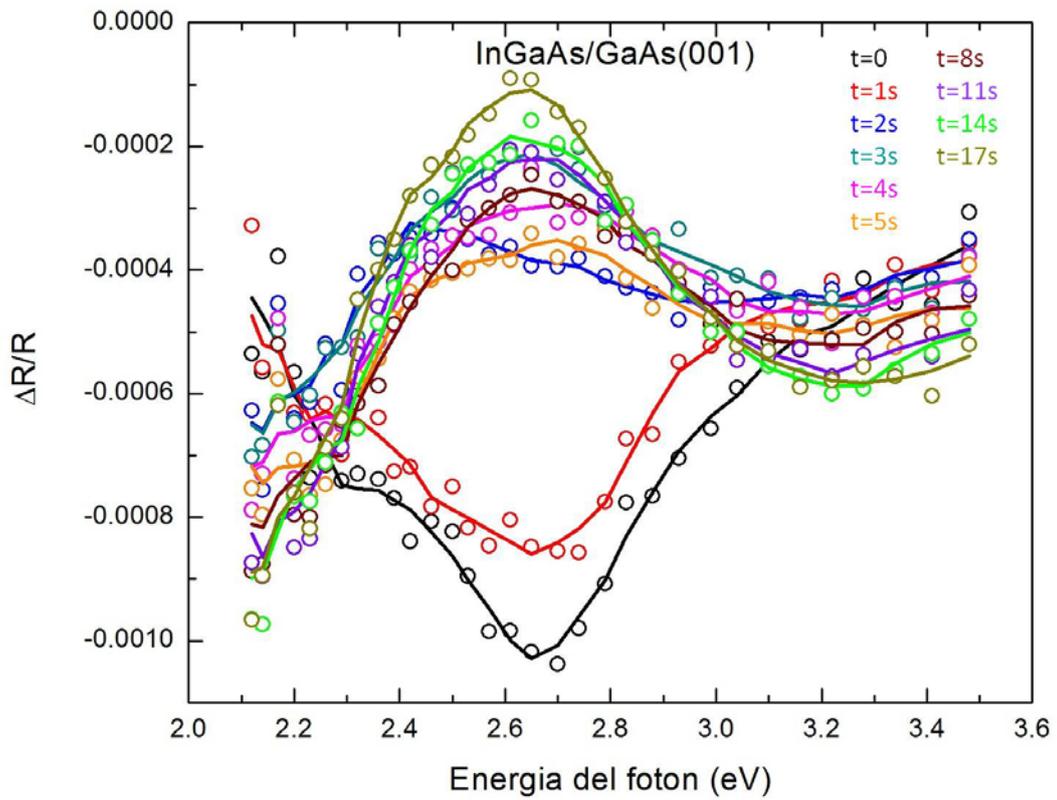
La Fig. 4.15 a) muestra los resultados obtenidos. Los espectros en color negro corresponden a mediciones tomadas durante 10 segundos antes de la apertura de los obturadores. Posterior a la apertura, se inicia la reconstrucción en donde se observa que inicia con una velocidad de cambio bastante alta y posteriormente decrece hasta alcanzar el estado de equilibrio.

En la Fig. 4.15 b) se muestra una selección de los espectros de la Fig. 4.15 a). Al igual que en la Fig. 4.14 b), los círculos corresponden a los espectros experimentales, mientras que las líneas continuas son espectros suavizados mediante el filtro de Savistky-Golay, usando un algoritmo polinomial de segundo orden y una ventana de 8 puntos [84]

Podemos ver en la Fig. 4.14 b) que en este caso la evolución con el tiempo de los espectros de RA es compleja. En efecto, podemos notar que después de una evolución inicial monotónica desde la forma de línea del espectro de GaAs hacia el espectro de InGaAs, hay un retroceso durante el intervalo de tiempo entre los 3 s y 5 s, después de iniciado el crecimiento, para posteriormente continuar la tendencia inicial y alcanzar el estado de equilibrio en aproximadamente 17 s.



a)



b)

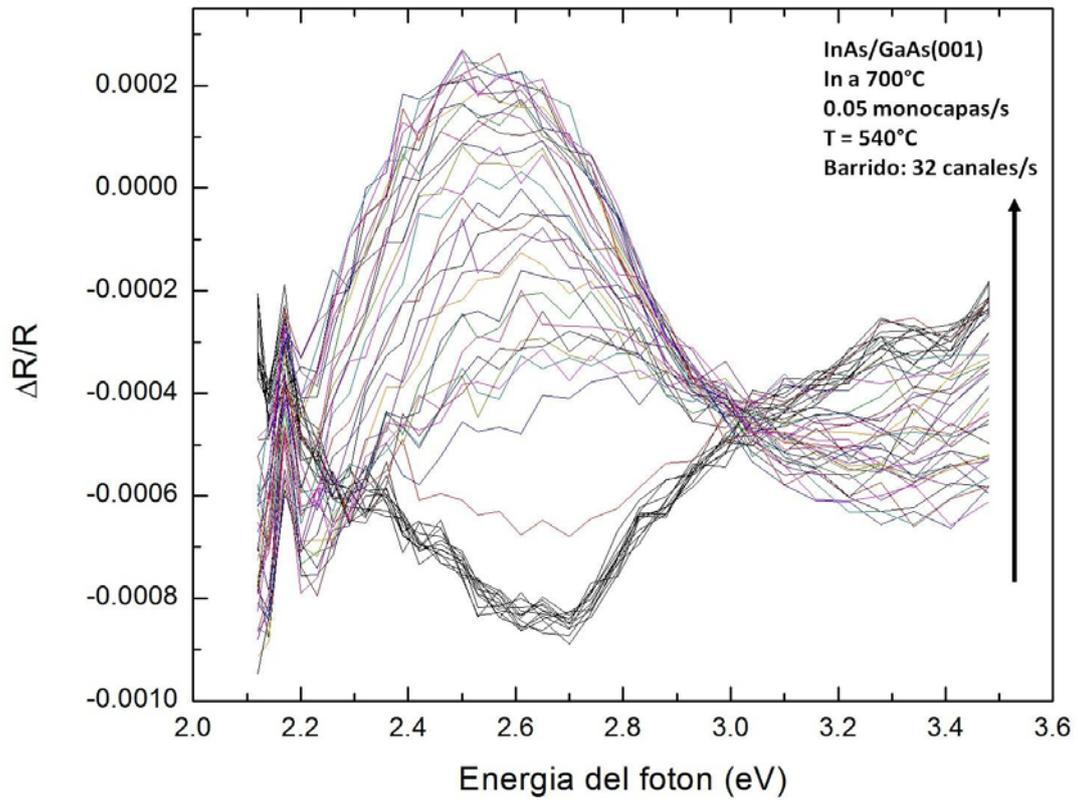
Figura 4.15 Evolución del espectro de RA durante el crecimiento heteroepitaxial de InGaAs sobre GaAs (001). Las líneas continuas son espectros suavizados.

4.6 Heteroepitaxia de InAs sobre GaAs(001)

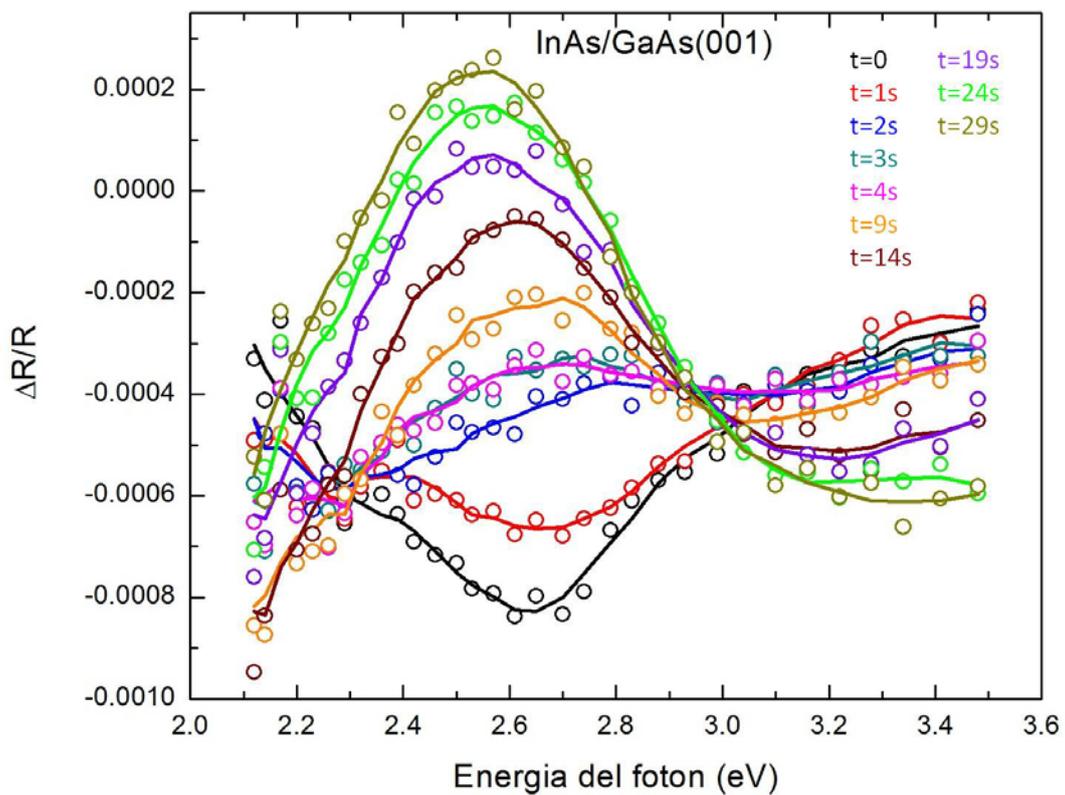
En una tercera serie de experimentos se siguió la evolución del espectro de RA durante el crecimiento heteroepitaxial de InAs sobre un sustrato de GaAs (001), de manera similar a los experimentos descritos en las dos secciones previas.

En la Fig. 4.16 a) se muestran en color negro los espectros tomados durante los 10 segundos previos a la apertura del obturador de In. En la Fig. 4.16 b) se grafica una selección de los espectros de la Fig. 4.16 a). En esta última figura, al igual que en las dos secciones previas, los círculos corresponden a los espectros experimentales, mientras que las líneas continuas son espectros suavizados mediante el filtro de Savistky-Golay, usando un algoritmo polinomial de segundo orden y una ventana de 8 puntos [84]

En contraste con la evolución del espectro de RA durante el crecimiento heteroepitaxial de InGaAS discutido en la sección anterior, de la Fig. 4.16 b) podemos observar que en este caso la forma de línea del espectro de RA progresa monotónicamente, sin retrocesos, desde el estado inicial al estado final. No obstante, el espectro desacelera su velocidad de cambio inicial, al grado que entre $t = 3$ s y $t = 4$ s se aprecia solamente una pequeña variación. La evolución del espectro alcanza su estado de equilibrio en aproximadamente 29 segundos.



a)



b)

Figura 4.16 Evolución del espectro de RA durante el crecimiento heteroepitaxial de InAs sobre GaAs (001). Las líneas continuas son espectros suavizados.

4.7 Correlación de espectroscopia RD resuelta en el tiempo con difracción de electrones de alta energía

La técnica de Difracción-Reflexión de Electrones de Alta Energía (RHEED), por sus siglas en inglés es usada para caracterizar la superficie de materiales cristalinos. Esta técnica entrega información sólo de la parte superficial de la muestra, lo cual distingue a RHEED de otros métodos de caracterización de materiales que se basan igualmente en la difracción de electrones de alta energía.

Un sistema RHEED requiere básicamente de una fuente de electrones (Electron gun), una pantalla detectora fluorescente y una muestra con una superficie limpia (ver Fig. 4.17), aunque los sistemas RHEED cuentan con partes adicionales para optimizar la técnica. La fuente de electrones genera un haz de electrones que golpean la superficie de la muestra con un ángulo muy pequeño (rasante). Los electrones incidentes se difractan con los átomos en la superficie de la muestra y una pequeña fracción de los electrones difractados interfieren en forma constructiva en ángulos específicos y forman patrones regulares en la pantalla fluorescente. Los electrones interfieren de acuerdo a la posición de los átomos en la superficie de la muestra, de manera que el patrón de difracción en la pantalla fluorescente es una función espacial de dicha superficie.

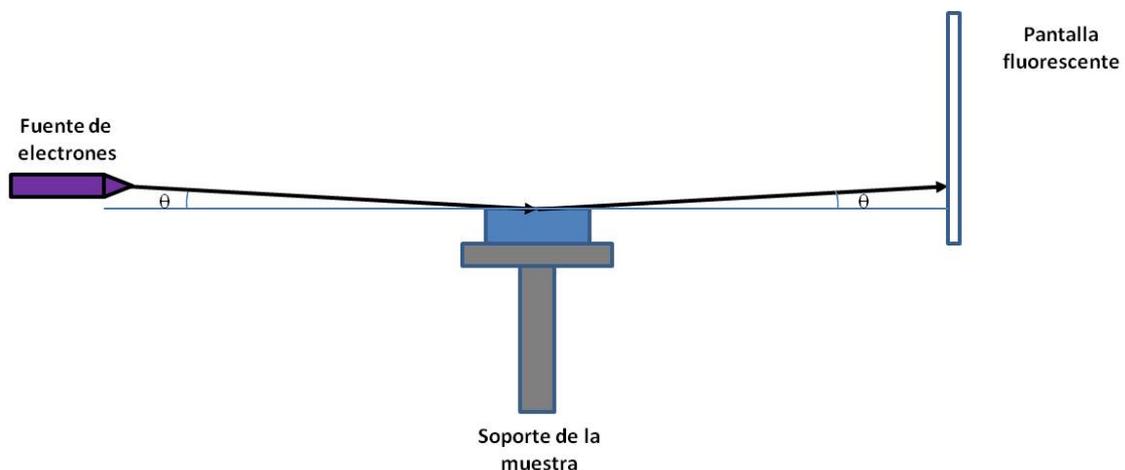


Figura 4.17.- Sistema de Difracción de Electrones de alta energía (RHEED).

Dado que RHEED entrega información de la superficie de la muestra al igual que la técnica de RA, las pruebas de homoepitaxia y heteroepitaxia descritas en las secciones 4.4, 4.5 y 4.6 se llevaron a cabo simultáneamente con mediciones RHEED, a fin de correlacionar ambas mediciones.

En la Fig. 4.18 se comparan las informaciones entregadas por ambas técnicas durante el proceso de homoepitaxia de GaAs sobre GaAs (001). La línea negra muestra la intensidad del punto de difracción especular del patrón RHEED, mientras que las líneas roja y azul corresponden a las amplitudes del espectro de RA para las energías que corresponden a las transiciones E_1 y $E_1+\Delta_1$ de GaAs, de manera respectiva (2.7 y 2.61 e-V).

De la Fig. 4.18 se aprecia que la señales de RHEED y de RA presentan un comportamiento similar, coincidiendo los cambios en el momento de apertura y cierre del obturador. Sin embargo las oscilaciones de RHEED, producto de la formación de mono-capas, no son perceptibles para RA.

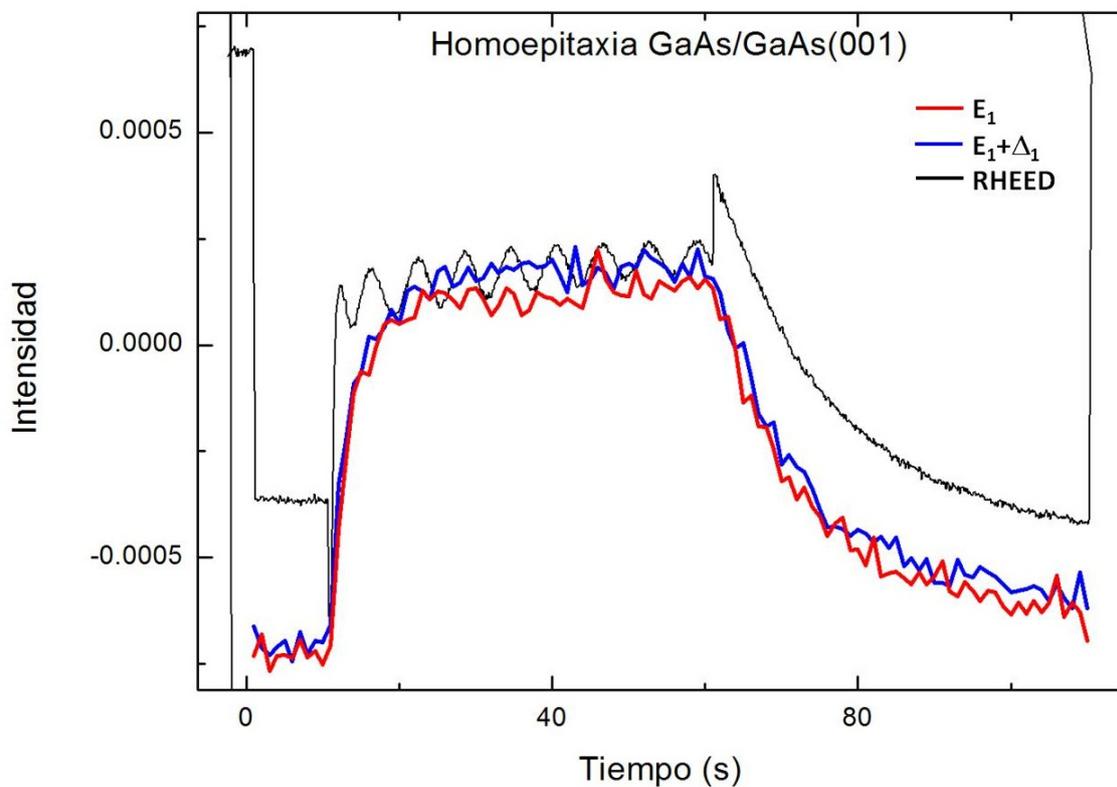


Figura 4.18 Pruebas comparativas de RHEED y RD.

4.8 Análisis de la relación señal – ruido

Un parámetro de primera importancia para el instrumento desarrollado en este trabajo es su relación señal/ruido. En esta sección se describen las pruebas llevadas a cabo para caracterizar esta relación y se muestran los resultados obtenidos.

El ERRA desarrollado en este trabajo se está utilizando como herramienta en el desarrollo en otros trabajos de investigación en el IICO. Dependiendo del trabajo, el espectrómetro se posiciona para la adquisición de espectros en un determinado rango. Hasta el momento se han usado tres posiciones espectrales, con longitudes de onda central de 427 nm, 46 nm, y 507 nm. Dependiendo de la posición elegida, se tiene una mayor o menor cantidad de ruido, debido a que la cantidad de luz que reciben los pixeles del fotomultiplicador dependen de la longitud de onda.

La estimación del ruido se hizo para los tres valores de longitud de onda central mencionados anteriormente y para cada una de ellas, se obtuvieron espectros a las velocidades de barrido: 32 s, 16 s, 8 s, 4 s, 2 s, 1 s, 500 ms, 333 ms, 200 ms, y 100 ms, utilizando la combinación de parámetros para el amplificador lock-in correspondiente a la velocidad, según la tabla 4.2. Para tiempos de barrido mayores o igual a 1 segundo, se usa siempre una misma combinación. Los espectros obtenidos se muestran en las Figs. 4.19, 4.20 y 4.21.

A fin de estimar el nivel de ruido, se obtuvieron 10 espectros para tiempos de barrido mayores a 1 segundo y 100 espectros para tiempos de barrido menores o igual a 1 segundo. Posteriormente se obtuvo la desviación estándar para cada canal y se promediaron dichos valores para tener un valor representativo al ruido de los espectros adquiridos ver Figs. 4.19 – 4.21.

En la figura 4.22 se grafica la desviación estándar de la señal de anisotropía obtenida por el procedimiento descrito en función del número de lecturas por canal, para las tres posiciones del selector mecánico del espectrómetro mencionadas anteriormente.

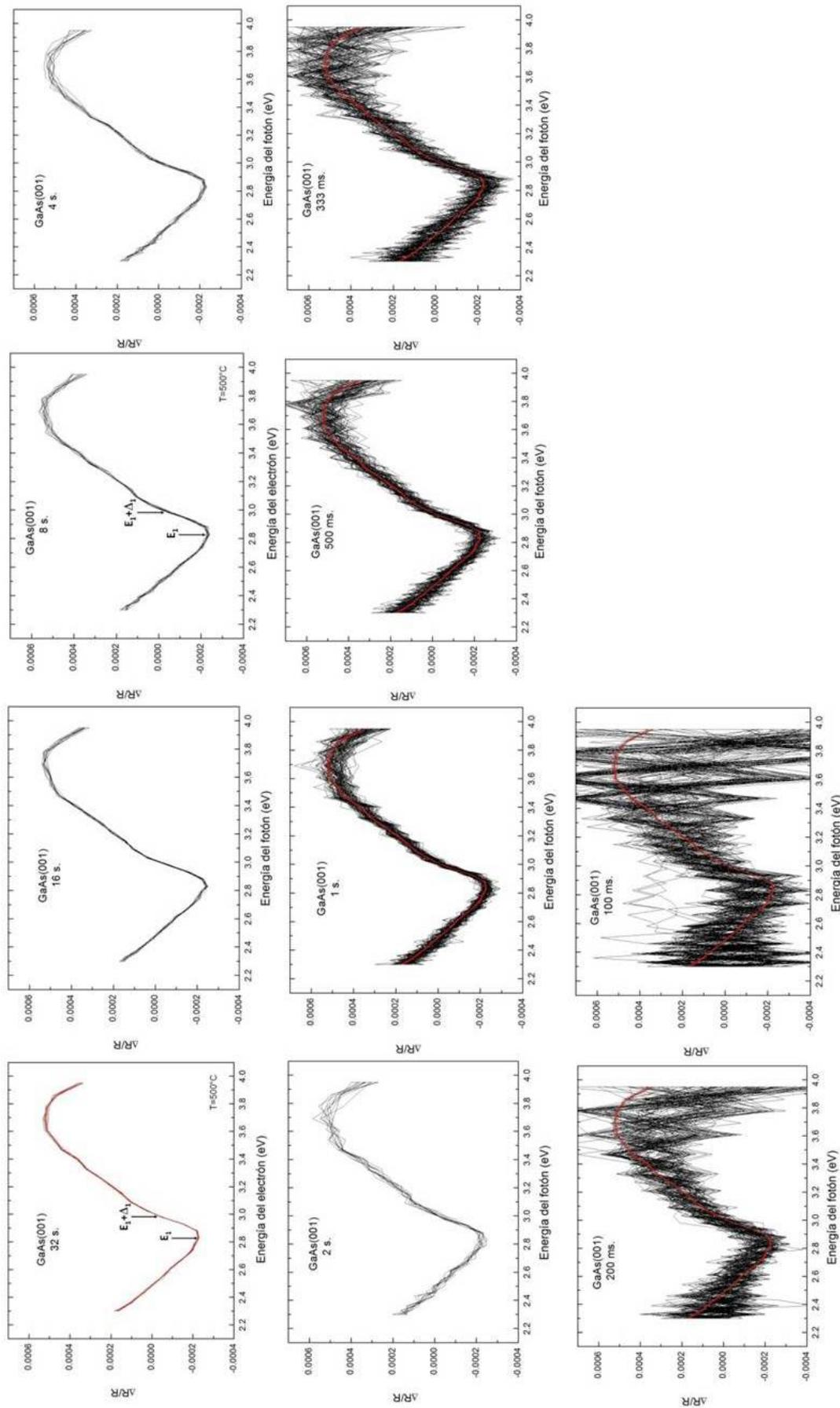


Figura 4.19.- Series de espectros obtenidos a las diferentes velocidades de barrido con longitud de onda central 427 nm.

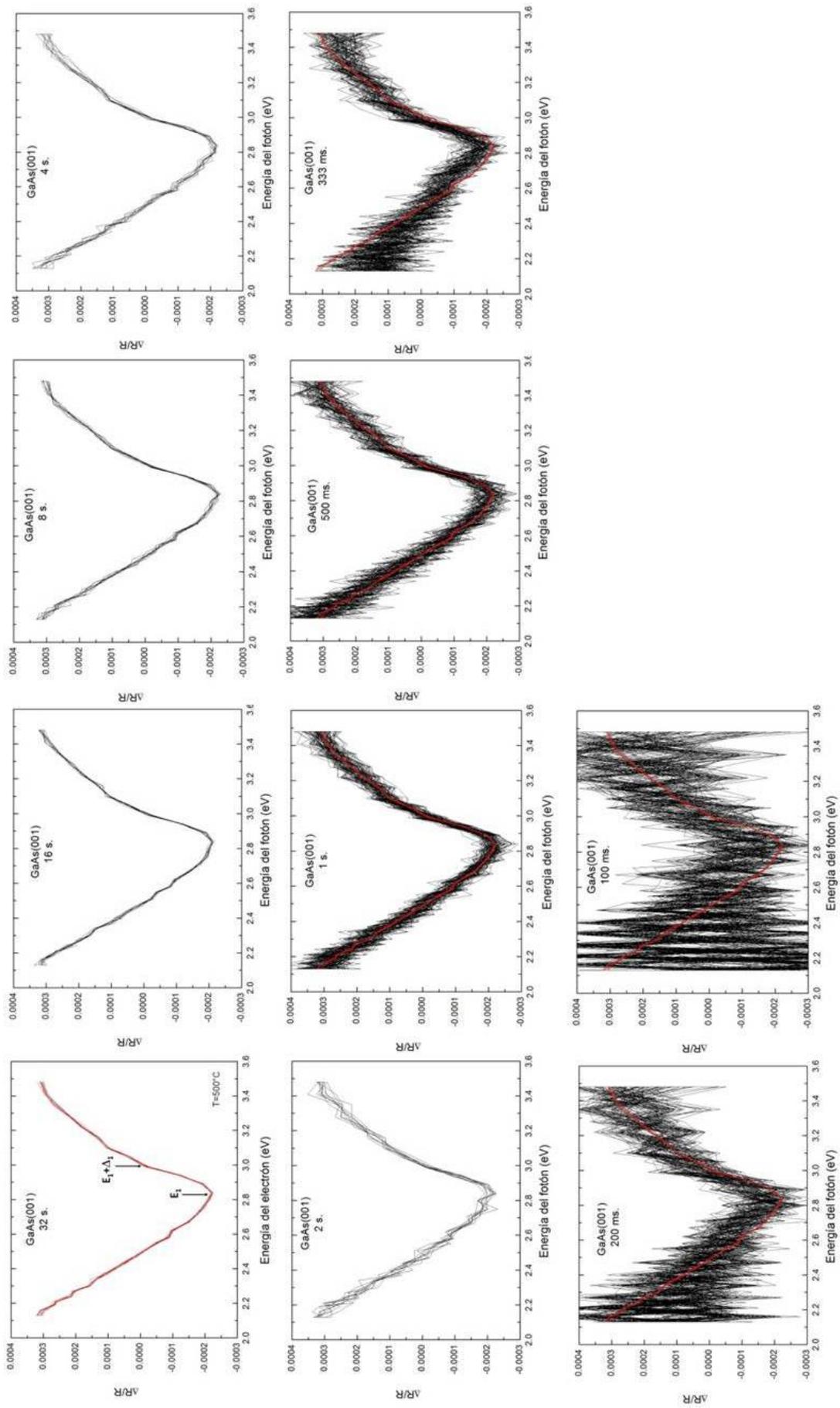


Figura 4.20.- Series de espectros obtenidos a las diferentes velocidades de barrido con longitud de onda central 469 nm.

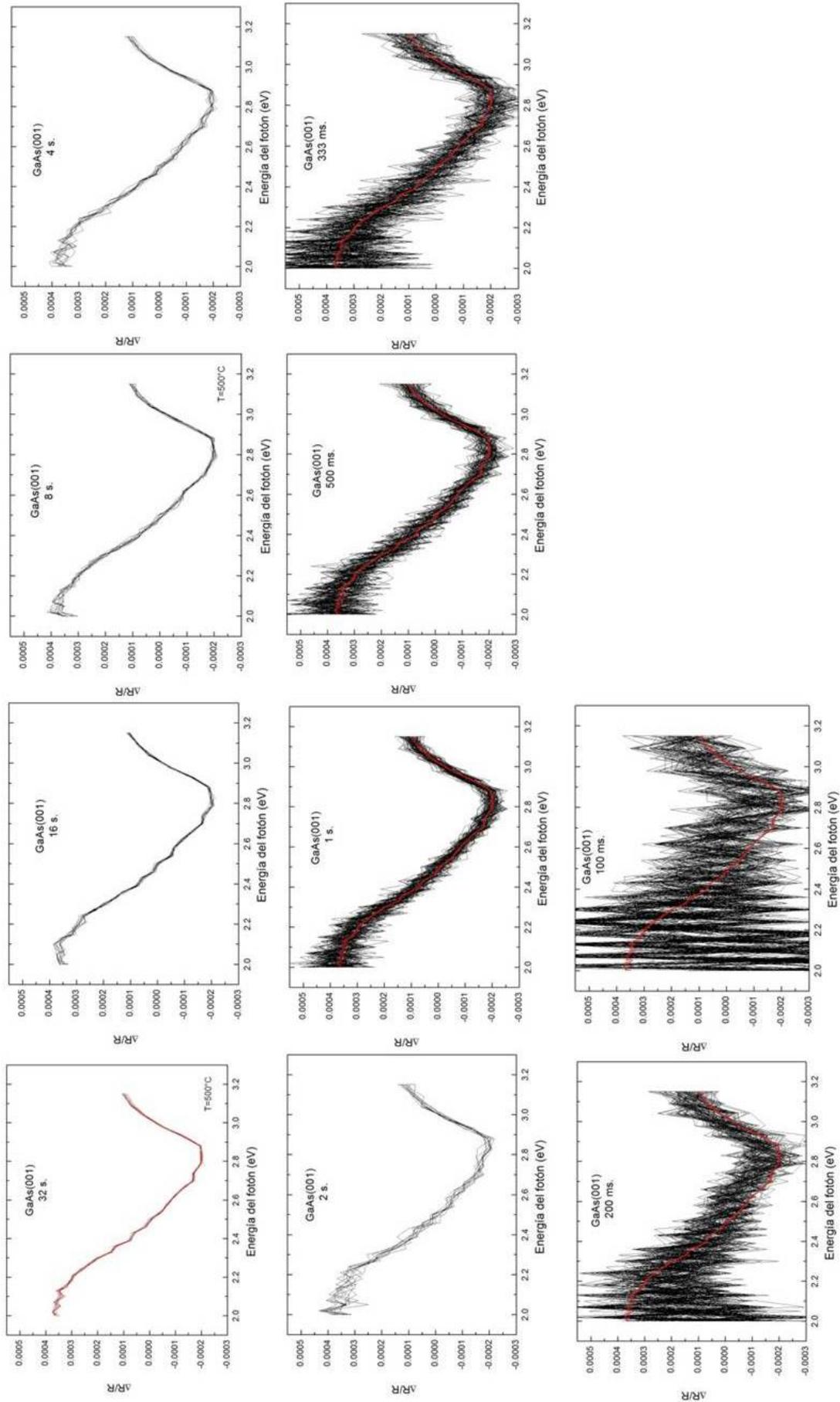


Figura 4.21.- Series de espectros obtenidos a las diferentes velocidades de barrido con longitud de onda central 507 nm.

A partir de los datos de la Fig. 4.22 se deduce que el nivel de ruido aumenta de manera proporcional a $N^{-1/2}$, en donde N es el número de lecturas por canal [72,78]. Esto para las velocidades de barrido por espectro entre 32 s a 500 ms. Las tres velocidades más altas, por otro lado, presentan un nivel de ruido por arriba del que se esperaría por la disminución en el número de lecturas, lo cual indica que hay un mecanismo adicional generador de ruido. Este mecanismo está asociado al hecho de que el tiempo de espera t_d no es lo suficientemente grande para disipar totalmente el ruido producido por los cambios de canal.

La primera columna de tabla 4.3 lista las diferentes posiciones que es posible seleccionar en la tarjeta de sincronía. Las siguientes columnas muestran, de manera respectiva los correspondientes: 1) tiempos de barrido para obtener un espectro de 32 puntos, 2) tiempos de espera para iniciar la lectura de cada

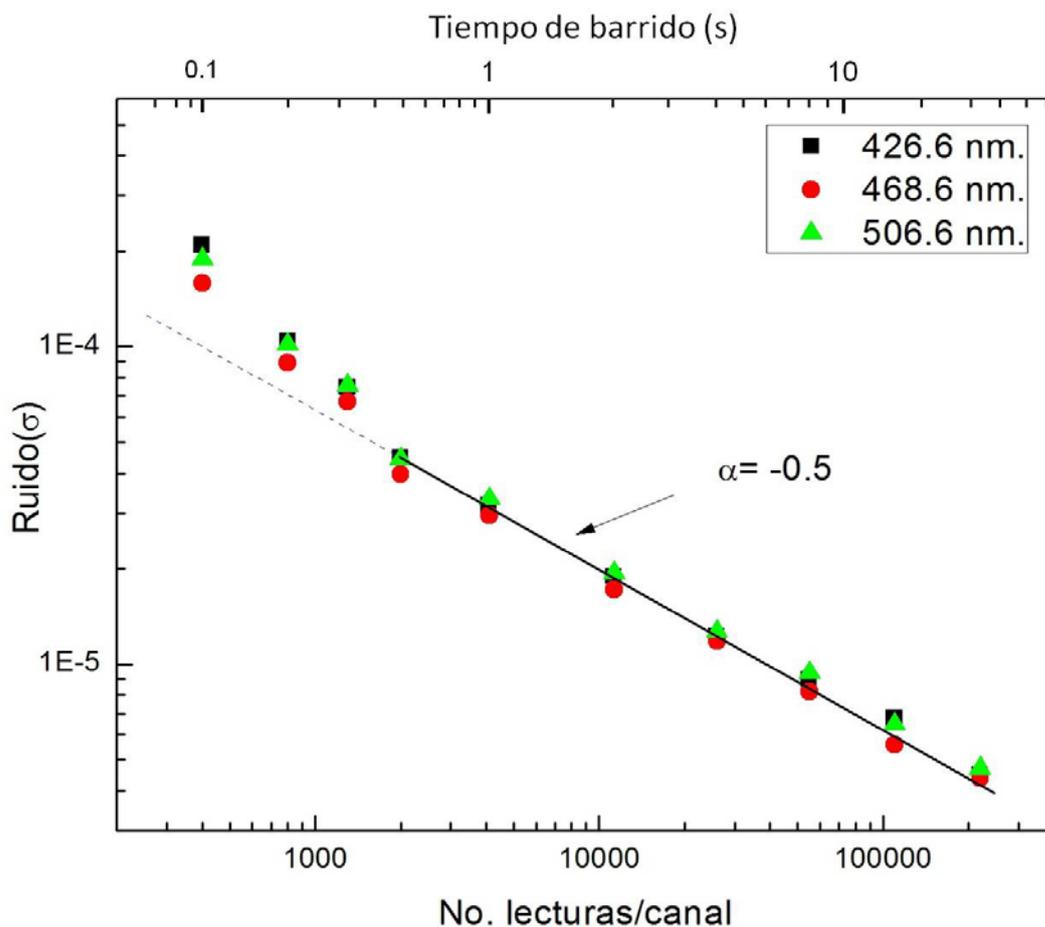


Figura 4.22 Desviación estándar de la señal de anisotropía generada por el ERRa, en función del número de lecturas por punto espectral y para tres posiciones de la rejilla de difracción.

canal y 3) tiempos de lectura. Por otro lado, en la Fig. 3.14 se puede apreciar que el tiempo que tarda en disiparse el transiente producido por un cambio de canal es de 5 ms y éste debe ser el tiempo mínimo que se debe dar al tiempo de espera. De acuerdo con la Tabla 4.3, esto implica una velocidad máxima de adquisición de 500 ms.

De este modo, un tiempo de barrido menor a 500 ms implica empezar a medir antes de la disipación del transiente, con el consecuente incremento en ruido. Al costo de un mayor nivel de ruido, sin embargo, es posible reducir el tiempo de medición hasta los 200 ms y aún así obtener espectros útiles, como lo demuestra la Fig. 4.24 de la sección 4.9.2.

Tabla 4.3

Posición	T barrido	T espera (ms)	T lectura (ms)
1	32 s	13	987
2	16 s	13	487
3	8 s	13	237
4	4 s	13	112
5	2 s	13	49.5
6	1 s	13	18.2
7	500 ms	6.6	9
8	333 ms	4.4	6
9	200 ms	2.25	4
A	100 ms	1.82	1.3

Finalmente, cabe mencionar que la cantidad de ruido en los experimentos no se disminuyó enfriando el arreglo de fotomultiplicadores y por esta razón se excluyó que el factor dominante del ruido observado para tiempos de barrido mayores a 500 ms sea la temperatura.

4.9 Experimentos de validación

En esta sección se presentan dos ejemplos de mediciones de espectros de anisotropías con el espectrómetro desarrollado en este trabajo, con el propósito de demostrar su operación. Dichos ejemplos son: 1) la evolución del espectro de RA de un cristal de GaAs (001) sujeto a una temperatura de 500°C sin sobrepresión de As y 2) la evolución del espectro de RA durante las primeras etapas del crecimiento heteroepitaxial de InAs sobre un sustrato de GaAs (001).

4.9.1 Espectro de reconstrucción por agotamiento de As

Este experimento se llevó a cabo de la siguiente manera. Inicialmente, la muestra de GaAs (001) fue mantenida bajo un flujo de As equivalente a una presión de 10^{-6} Torr, de tal modo que mantuvo una reconstrucción típica $c(4 \times 4)$. En $t=0$ se interrumpió el flujo de As y se midieron secuencialmente los espectros de RA con un tiempo de adquisición de 500 ms. En la Fig. 4.23 se muestra una selección del total de 250 espectros grabados. Los espectros se escogieron a determinados tiempos a fin de que fueran representativos del conjunto total de espectros, pero, fuera de esto, fueron escogidos al azar. De este modo, muestran un nivel típico de ruido.

El tiempo de medición de los espectros fue cercano a los 16 ms en todos los casos, dividido en 6.6 ms de tiempo de espera y 9 ms de tiempo de medición. Para evitar una posible confusión entre espectros, éstos se muestran de manera alternada con puntos o círculos. Adicionalmente, los espectros fueron desplazados verticalmente para mayor claridad, con el cero de cada espectro como se muestra en la figura. Adicionalmente, en cada espectro se indica el tiempo transcurrido desde que fue cerrado el obturador de As.

El experimento se llevó simultáneamente con RHEED y RA. Las imágenes de RHEED obtenidas se muestran en la Fig. 4.24.

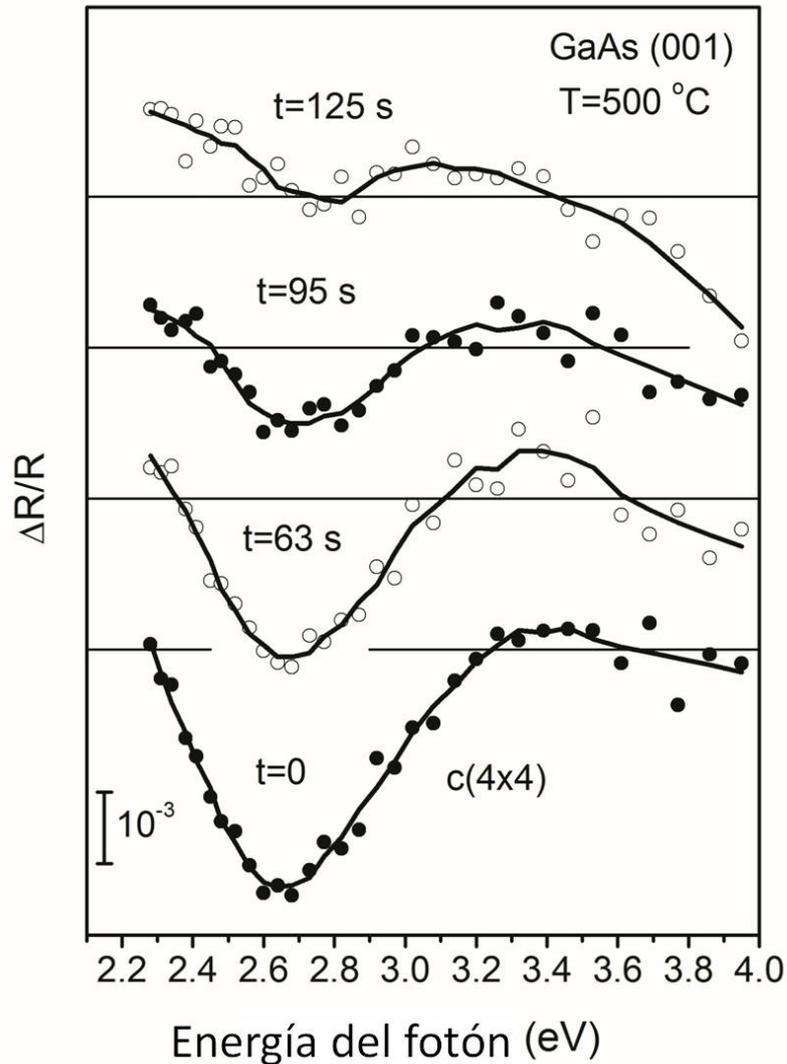


Figura 4.23 Curva inferior: espectro de GaAs (001) a 500 °C bajo un flujo de As de 5×10^{-6} Torr. Tres curvas superiores: evolución temporal del espectro de RA de GaAs (001) a 500 °C en una presión residual de As de 5×10^{-6} Torr. El tiempo transcurrido desde que se cerró el obturador de As se muestra en cada caso. El tiempo de adquisición de cada espectro fue de 500 ms. Para todos los espectros, el ciclo de medición involucró un tiempo de espera $t_d = 6.6$ ms y un tiempo de medición de 9 ms.

Como una guía visual en la Fig. 4.23 se muestran con líneas continuas espectros experimentales suavizados empleando el filtro Savitsky-Golay [84]. Para el suavizado se utilizó un algoritmo polinomial de segundo orden y una ventana de 8 puntos. Es sabido que el filtrado Savitsky-Golay tiende a preservar la altura y el ancho de las bandas espectrales cuando la ventana de datos no es muy grande [85]. Éste resulta ser el caso de los espectros de la Fig. 4.23.

El espectro inferior de la Fig. 4.23, que fue medido con un flujo de As de 5×10^{-6} Torr, muestra la forma típica que corresponde a una reconstrucción superficial $c(4 \times 4)$, la cual se caracteriza por tener un mínimo alrededor de 2.6-2.7 eV. Después de que el As se cierra, el mínimo profundo del espectro en 2.6-2.7 eV gradualmente se desvanece y después de aproximadamente dos minutos, casi desaparece. Al mismo tiempo, la superficie emigra de una fase menos rica en As hacia la reconstrucción (2×4) . Hay que hacer notar, sin embargo, que no se observa una conversión de reconstrucción $c(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$ completa, la cual se obtendría con tiempos de calentamiento mayores.

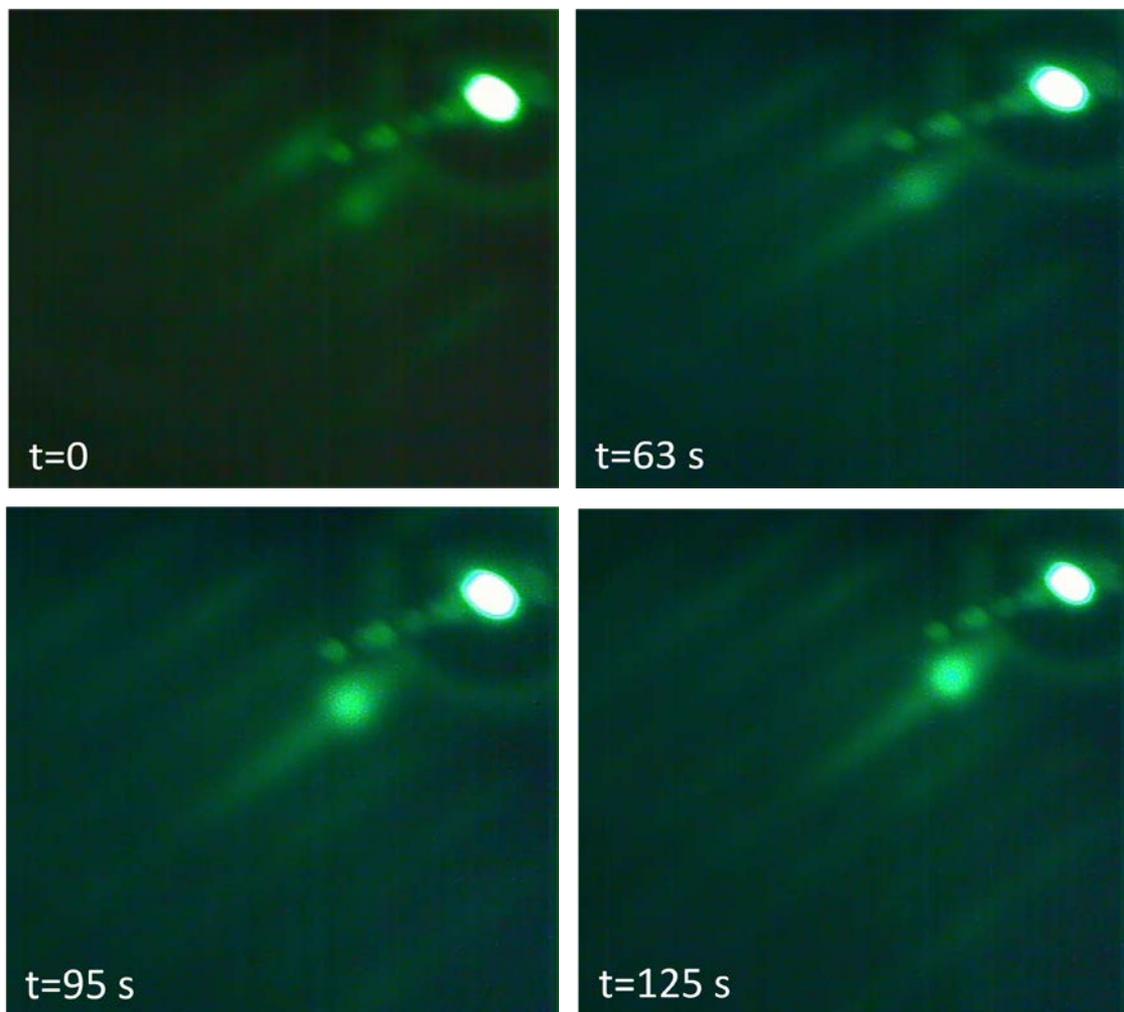


Figura 4.24 Imágenes RHEED obtenidas simultáneamente con los espectros de la Fig. 4.23.

4.9.2 ERA durante la heteroepitaxia de InGaAs sobre GaAs (001)

Con la finalidad de demostrar la capacidad del ERA para adquirir espectros de RA en tiempos de 200 ms, en la Fig. 4.25 se muestra la evolución del espectro RA durante los primeros estados de crecimiento epitaxial de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ a 500 °C sobre un sustrato GaAs(001).

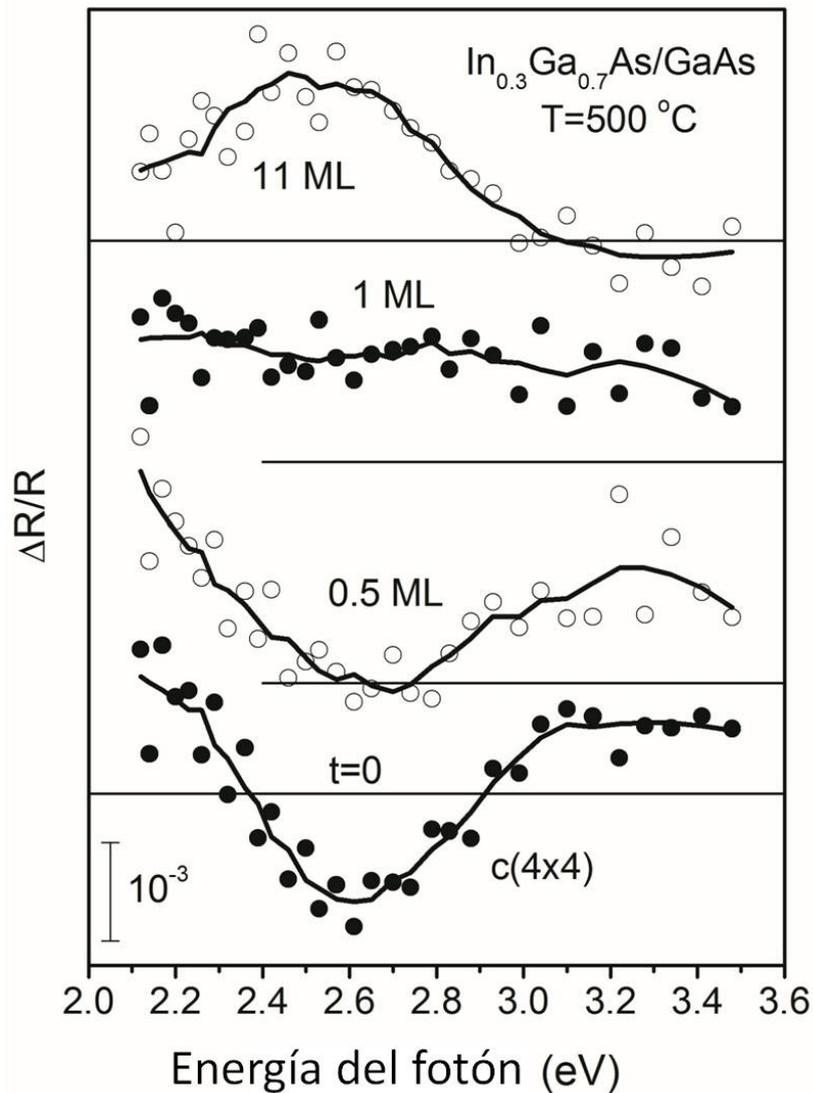


Figura 4.25 Curva inferior: espectro de RA de GaAs (001) a una temperatura de 500 °C bajo un flujo de As de 5×10^{-6} Torr. Tres curvas superiores: evolución temporal del espectro de RA durante el depósito de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Las monocapas de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ depositadas se indican en cada caso. El tiempo de medición de cada espectro fue 200 ms. Para todos los espectros el tiempo de retraso fue $t_d = 2.25$ ms y el tiempo de medición fue de 4 ms.

Los puntos experimentales en la Fig. 4.25 se muestran con círculos llenos y vacíos para evitar confusión entre espectros. El ciclo de medición del espectro en todos los casos contienen un tiempo de retardo $t_d = 2.25$ ms y un intervalo de tiempo de lectura de 4 ms. El espectro inferior corresponde a la superficie del sustrato de GaAs (001) bajo una presión de As de 5×10^{-6} Torr, y muestra la forma de línea correspondiente a la reconstrucción $c(4 \times 4)$. Al abrir los obturadores de Ga e In, el espectro RA muestra un cambio gradual y su estructura casi desaparece después de la deposición de una monocapa (ML) de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Más allá de este punto, el espectro RA gradualmente desarrolla un máximo alrededor de 2.5 e-V.

Las figuras 4.24 y 4.25 demuestran que el espectrómetro desarrollado en este trabajo es capaz de medir espectros de RA con sensibilidades en el rango alto de 10^{-4} y tiempos de adquisición de 200 ms.

Conclusiones

Las figuras 4.23 y 4.25 demuestran que el espectrómetro RA desarrollado en el presente trabajo permite la medición de espectros de RA de 32 puntos con tiempos de adquisición menores a 1 segundo.

El mínimo tiempo de adquisición hasta ahora posible es de 100 ms. Para tiempos de adquisición menores a 500 ms, sin embargo, se encuentra que hay un incremento en el ruido más allá del que se esperaría solamente en términos de reducción del intervalo de tiempo de medición.

En este sentido, encontramos que se genera una señal parásita al realizar cada cambio de canal en el multiplexor y que deben tomarse medidas para evitar que interfiera con la señal de RA a medir. Para este propósito se integró al sistema una tarjeta basada en un micro-controlador que genera una señal de sincronía que permite introducir un tiempo de retardo t_d antes de llevar a cabo las lecturas del canal como se muestra en el diagrama de tiempos de la Fig. 3.15. El tiempo de retardo t_d debe ser al menos de 5 ms para que se desvanezca la señal parásita, estabilizándose en su valor mínimo para la adquisición del dato correspondiente al espectro. Una vez que dicha tarjeta fue integrada al espectrómetro permitió la adquisición de espectros en tiempos menores a un segundo logrando así cumplir con uno de los objetivos del proyecto.

Los espectrómetros de RA en operación más exitosos siguen el diseño original de Aspnes [17] que evita piezas ópticas rotantes y en su lugar emplea un modulador fotoelástico para modular la polarización de la luz y un amplificador lock-in para procesar la señal ΔR . En el espectrómetro implementado en este trabajo extendemos este diseño agregando un multiplexor analógico y un espectrómetro multicanal para permitir una operación rápida.

Un problema presente en este arreglo se relaciona con la fase de retardo del modulador fotoelástico que debe ser independiente de la longitud de onda a fin de que la forma de línea no se vea distorsionada. En un espectrómetro RA de un solo canal el retardo en la fase del modulador fotoelástico se ajusta a cada

longitud de onda. En un espectrómetro rápido esto no es posible debido a la velocidad a la que opera. Con la finalidad de dar solución a este problema, se pensó en implementar en el programa un factor de corrección de la forma de línea. Para determinar este factor se llevaron a cabo mediciones RA a baja velocidad para poder hacer el ajuste de retardo en la fase en cada longitud de onda del espectro. Posteriormente se hicieron las mismas mediciones sin llevar a cabo el ajuste del retardo. Se encontró, sin embargo, que, debido al rango de longitud de onda relativamente corto que abarca el espectrómetro RA reportado en esta tesis, no hay diferencias significativas entre ambos espectros.

Como se muestra en la figura 4.25, a una velocidad de adquisición de 200 ms el espectrómetro puede adquirir espectros de RA con amplitudes en el rango bajo de 10^{-3} . Por otro lado, con un tiempo de adquisición de 500 ms, la sensibilidad del espectrómetro se incrementa en el rango alto de 10^{-4} .

La integración del ERRA a la cámara de crecimiento por MBE del IICO, ha permitido dar seguimiento *in situ* y en tiempo real a diversos procesos de crecimiento. Actualmente, el instrumento está siendo aplicado en el seguimiento de procesos epitaxiales en semiconductores, particularmente la dinámica del crecimiento. El ERRA es la base de trabajos de tesis de maestría y doctorado que tienen como tema el estudio del crecimiento por MBE de GaAs, AIAs e InAs sobre substratos GaAs(001).

El análisis de señal al ruido llevado a cabo en la sección 4.9, permitió caracterizar el nivel de ruido del instrumento en función del número de lecturas por canal. Se observa que a mayor velocidad de barrido el ruido se incrementa como consecuencia del menor número de lecturas para promediar. Lo anterior se aprecia principalmente para tiempos de barrido de 32 s. a 500 ms. Las velocidades con tiempos de barrido de 333 ms, 200 ms y 100 ms muestran un incremento adicional en el ruido debido a que el tiempo de espera t_d es menor al tiempo requerido para disipar en su totalidad el pico generado por el cambio de canal. Sin embargo, a pesar de lo anterior, la forma del espectro se conserva y pueden adquirirse espectros de una calidad aceptable a estas velocidades, como quedó demostrado en la sección 4.9.

Pareciera ser que el tiempo que tarda en disiparse el ruido inducido por el multiplexado (5 ms aproximadamente) es un limitante para lograr velocidades de barrido mayores a los 200 ms. En un futuro, no obstante, se pretende enfrentar este problema buscando hacer el cambio de canal de forma gradual a fin de evitar la generación de armónicos con frecuencias alrededor de 100 kHz que aparezcan como ruido en la salida del amplificador lock in.

Otra forma de enfrentar este problema es buscar la manera de drenar a tierra el transiente al momento de hacer el cambio de canal, mediante otro interruptor analógico en serie con un capacitor conectado a tierra.

Una posible manera adicional de solucionar el problema es mediante el procesamiento de la señal de RA en forma paralela de los 32 canales mediante procesadores digitales de señales multinúcleo y de esta forma prescindir del multiplexor analógico que resulta la principal fuente de ruido.

Como conclusión general, se ha desarrollado un espectrómetro RA de 32 canales (ERRA) con tiempos de adquisición de 200 ms y sensibilidad $\Delta R/R$ en el rango 10^{-4} - 10^{-3} . Estas especificaciones hacen que el instrumento sea adecuado para la investigación en tiempo real de dinámicas de crecimiento en cristales semiconductores. El ERRA constituye una extensión del exitoso diseño de Aspnes, basado en un PEM para modulación de la polarización de la luz y un amplificador lock-in para el procesamiento de las señales. La operación multicanal es llevada a cabo multiplexando las 32 salidas del espectrómetro hacia la entrada del amplificador lock-in. Por lo tanto, se evitan elementos ópticos rotantes y el requerimiento de equipo de análisis de armónicos. Como trabajo a futuro se propone la reducción del ruido inducido por el multiplexado con la finalidad de extender la operación a tiempos de adquisición menores a 200 ms, posiblemente empleando un amplificador lock-in con un rango de frecuencia de operación de MHz.

Bibliografía

1. "Growth and material properties of ZnTe on GaAs, InP, InAs and GaSb (001) substrates for electronic and optoelectronic device applications", Fan J., Ouyang L., Liu X., *et al.*, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol, **323** , pp. 27-131, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.164 (2011).
2. "Focus on advanced semiconductor heterostructures for optoelectronics", Amann Markus C., Capasso Federico, Larsson Anders, *et al.* NEW JOURNAL OF PHYSICS Vol. **11**, 125012, DOI: 10.1088/1367-2630/11/12/125012 (2009).
3. "InGaN channel high electron mobility transistor structures grown by metal organic chemical vapor deposition", Laboutin O., Cao Y., Johnson W., *et al.* APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. **100**, 121909, DOI: 10.1063/1.3697415 (2012).
4. "STM and MBE: one of the best combinations", Jia Jin-Feng, Ma Xucun, Chen Xi, *et al.*, JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS Vol. **44**, 464007, DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464007 (2011).
5. "Formation of pyramids and mounds in molecular beam epitaxy", Siegert M, PHYSICAL REVIEW E Vol. **53**, DOI: 10.1103 (1996).
6. "GaP(1 0 0) and InP(1 0 0) surface structures during preparation in a nitrogen ambient", Doescher Henning, Moeller Kristof, Hannappel Thomas, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol, **318**, DOI: 10.1016 (2011).
7. "Reaction Kinetics in the Rapid Oxide Growth on Si(001)-(2x1) Probed with Reflectance Difference Spectroscopy", Ohno Shin-ya, Ochiai Toshiyuki, Morimoto Masahiro, *et al.*, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. **49**, 055702, DOI: 10.1143/JJAP.49.055702 (2010).
8. "In-situ monitoring and analysis of GaSb(100) substrate deoxidation", Moller, K, Toben, L, Kollonitsch, Z; *et al.*, APPLIED SURFACE SCIENCE Vol. **242**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.006 (2005).
9. Application of reflectance anisotropy spectroscopy to laser-diode growth in MOVPE", Zorn M, Weyers M, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol.

276, DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2004.10.164 (2005).

10. "Real time monitoring of layer growth on planetary reactor(R) by reflectance-anisotropy-spectroscopy", Habets N., Schmitt T., Deufel M., Lunenburger M., Heuken M., Juergensen H. *Thin Solid Films*, Vol. **409(1)**, pp. 43-45 (2002).
11. "In situ reflectance difference spectroscopy of p-type ZnTe : N grown by MBE", Stifter D, Bonanni A, Garcia-Rocha M, et al., *THIN SOLID FILMS* Vol. **373**, DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01089-0 (2000).
12. "Dynamic process of two-dimensional InAs growth in Stranski-Krastanov mode", Kita T, Yamashita K, Tango H, et al., *PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES* Vol. **7**, DOI: 10.1016/S1386-9477(00)00083-7 (2000).
13. "Real-time optical techniques and QMS to characterize growth in a modified commercial OMVPE reactor", Bell KA, Ebert M, Yoo SD, et al. *JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS* Vol. **29** Issue: 1, DOI: 10.1007/s11664-000-0104-6 (2000).
14. "In situ reflectance difference spectroscopy of II-VI compounds: A real time study of N plasma doping during molecular beam epitaxy", Stifter D, Schmid M, Hingerl K, et al.. *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B* Vol. **17**, DOI: 10.1116/1.590811 (1999).
15. "In situ reflectance difference spectroscopy of N-plasma doped ZnTe grown by molecular beam epitaxy", Stifter D, Schmid M, Hingerl K, et al. *APPLIED PHYSICS LETTERS* Vol. **73**, DOI: 10.1063/1.122916 (1998).
16. "Reflection anisotropy spectroscopy", Weightman P, Martin DS, Cole RJ, et al., *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS* Vol. **68**, DOI: 10.1088/0034-4885/68/6/R01 2(005).
17. "APPLICATION OF REFLECTANCE DIFFERENCE SPECTROSCOPY TO MOLECULAR-BEAM EPITAXY GROWTH OF GAAS AND ALAS", ASPNES DE, HARBISON JP, STUDNA AA, et al., *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A*, Vol. **6**, DOI: 10.1116/1.575694 (1988).
18. "A rapid reflectance anisotropy spectrometer", Harrison P, Farrell T, Maunder A, et al., *MEASUREMENT SCIENCE & TECHNOLOGY* Vol. **12**, DOI: 10.1088/0957-0233/12/12/321 (2001).

19. "A rotating-compensator based reflectance difference spectrometer for fast spectroscopic measurements", Hu C. G., Sun L. D., Flores-Camacho J. M., et al., REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS Vol. **81**, DOI: 10.1063/1.3379289 (2010).
20. "A fast reflectance anisotropy spectrometer for in situ growth monitoring ", Kaspari C, Pristovsek M, Richter W, PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS Vol. **242**, DOI: 10.1002/pssb.200541143 (2005).
21. "Solid State Physics", Giuseppe Grosso Giuseppe Pastori, Parravicini, Academic Press; 1 edition (2000).
22. "REFLECTANCE-DIFFERENCE SPECTROSCOPY OF (001) GAAS-SURFACES IN ULTRAHIGH-VACUUM", KAMIYA I, ASPNES DE, FLOREZ LT, et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **46** DOI:10.1103/PhysRevB.46.15894 (1992).
23. "Structures of the as-deficient phase on GaAs(001)-(2X4)", Ohtake Akihiro, PHYSICAL REVIEW B Vol. **74**, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.165322 (2006).
24. "In situ monitoring of the 2D-3D growth-mode transition in In_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs(001) by reflectance-difference spectroscopy", Medel-Ruiz CI, Lastras-Martinez A, Balderas-Navarro RE, et al., APPLIED SURFACE SCIENCE Vol. **22**, DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00957-7 (2004).
25. "In situ determination of in-plane strain anisotropy in ZnSe(001)/GaAs layers using reflectance difference spectroscopy", Hingerl K, Yasuda T, Hanada T, et al., JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B Vol. **16**, DOI: 10.1116/1.590172 (1998).
26. "In situ observation of stress relaxation in CdTe/ZnTe heterostructures by reflectance-difference spectroscopy", Balderas-Navarro RE, Hingerl K, Bonanni A, et al., APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. **78**, DOI: 10.1063/1.1378050 (2001).
27. "Polishing-related optical anisotropy of semi-insulating GaAs studied by reflectance difference spectroscopy", Chen YH, Wang ZG, Qian JJ, et al., JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. **88**, DOI: 10.1063/1.373874 (2000).
28. "Model for the linear electro-optic reflectance-difference spectrum of GaAs(001) around E-1 and E-1+Delta(1)", Lastras-Martinez A, Balderas-

Navarro RE, Lastras-Martinez LF, et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **59**, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.10234 (1999).

29. "Linear electro-optic photoreflectance spectra of GaAs and CdTe around E₁ and E₁+Δ₁", Lastras-Martinez A, Balderas-Navarro RE, Cantu-Alejandro P, et al., PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH Vol. **175**, DOI:10.1002/(SICI)1521-396X(199909)175:1<45::AID-PSSA45>3.0.CO;2-X (1999).
30. "Reflection anisotropy spectroscopy study of the near surface electric field in low-temperature grown GaAs (001)", Holden T, Pollak FH, Freeouf JL, et al., APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. **70** Issue: 9, DOI: 10.1063/1.118499 (1997).
31. "In situ monitored MOVPE growth of undoped and p-doped GaSb(100)", Kollonitsch Z, Moller K, Schimper HJ, et al., JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol. **261**, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.019 (2004).
32. "MOVPE preparation of InGaAs(100) surface reconstructions employing transient in-situ RDS", Seidel U., Hannappel T., JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol. **310**, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.012 (2008).
33. "Revealing the buried interface: para-sexiphenyl thin films grown on TiO₂(110)", Sun Lidong, Berkebile Stephen, Weidlinger Guenther, et al. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS Vol. **12**, DOI: 10.1039/b922285e (2010).
34. "Stranski-Krastanov growth of para-sexiphenyl on Cu(110)-(2x1)O revealed by optical spectroscopy", Sun Lidong, Weidlinger Guenther, Denk Mariella, et al., PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS Vol. **12**, DOI: 10.1039/c0cp00443j (2010).
35. "Vacuum-ultraviolet reflectance difference spectroscopy for characterizing dielectrics-semiconductor interfaces", Ogata Shoichi, Ohno Shinya, Tanaka Masatoshi, et al., THIN SOLID FILMS Vol. **519**, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.088 (2011).
36. "Optical characterization of methanol adsorption on the bare and oxygen precovered Cu(110) surface", Sun L. D., Demirci E., Balderas-Navarro R. E., et al., Surface Science (2010).
37. "Enhanced optical sensitivity to adsorption due to depolarization of anisotropic surface states", Sun LD, Hohage M, Zeppenfeld P, et al.

38. "Oxygen-induced reconstructions of Cu(110) studied by reflectance difference spectroscopy", Sun LD, Hohage M, Zeppenfeld P, PHYSICAL REVIEW B Vol. **69**, DOI: 10.1103/PhysRevB.69.045407 (2004).
39. "Estimating the range of influence of point defects on Cu (110) surface states", Isted G. E., Lane P. D., Cole R. J., et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **83**. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.155403 (2011).
40. "MOVPE growth of InGaAs/GaAsP-MQWs for high-power laser diodes studied by reflectance anisotropy spectroscopy", Bugge F., Zorn M., Zeimer U., et al., JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol. **311** DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.12.031 (2009).
41. "Controlling the formation of a monolayer of cytochrome P450 reductase onto Au surfaces", Convery J. H., Smith C. I., Khara B., et al., PHYSICAL REVIEW E Vol. **86**, DOI: 10.1103/PhysRevE.86.011903 (2012).
42. "RHEED transients during InAs quantum dot growth by MBE", Shimomura K., Shirasaka T., Tex D. M., et al., JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B Vol. **30**, DOI: 10.1116/1.3694019 (2012).
43. "Smoothness and cleanliness of the GaAs (100) surface after thermal desorption of the native oxide for the synthesis of high mobility structures using molecular beam epitaxy", Lee J. J. D., West K. W., Baldwin K. W., et al., JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH Vol. **356**, DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.07.006 (2012).
44. "Analysis of reflectometers for surface anisotropy", Salvati A, Chiaradia P, APPLIED OPTICS Vol. **39**, DOI: 10.1364/AO.39.005820 (2000).
45. "Polarized, Light in Optics and Spectroscopy", Kligler D. S., Lewis J. W., Randall C. E. Source, Academic Press-Harcourt Brace Jovanovich; New York. (1990)
46. "Surface strain contributions to the lineshapes of reflectance difference spectra for one-electron and discrete-exciton transitions", L. F. Lastras-Martínez, J. Ortega-Gallegos, R. E. Balderas-Navarro, J. M. Flores-Camacho, M. E. Chavira-Rodríguez, A. Lastras-Martínez and M. Cardona, Phys. Status Solidi C, Vol. **5**, DOI: 10.1002/pssc.200779112, (2008).

47. "First-principles study of GaAs(001)-beta 2(2 x 4) surface oxidation" Wang Weichao, Lee Geunsik, Huang Min, et al., MICROELECTRONIC ENGINEERING Vol. **88**, DOI: 10.1016/j.mee.2009.11.006 (2011).
48. "COMPENSATING SURFACE-DEFECTS INDUCED BY SI DOPING OF GAAS", PASHLEY MD, HABERERN KW, PHYSICAL REVIEW LETTERS Vol. **67**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.2697 (1991).
49. "Band offsets and band bending at heterovalent semiconductor interfaces", Frey A., Bass U., Mahapatra S., et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **82**, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195318 (2010).
50. "MEASUREMENTS OF ABOVE-BANDGAP OPTICAL ANISOTROPIES IN THE (001) SURFACE OF GAAS", ACOSTAORTIZ SE, LASTRAS MARTINEZ A, SOLID STATE COMMUNICATIONS Vol. **64**, DOI: 10.1016/0038-1098(87)90706-X (1987).
51. "Model for the linear electro-optic reflectance-difference spectrum of GaAs(001) around E-1 and E-1+Delta(1)", Lastras-Martinez A, Balderas-Navarro RE, Lastras-Martinez LF, et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **59**, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.10234 (1999).
52. "Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors", Bir, G. L.; Pikus, G. E., pp 295; Wiley (1974).
53. "Reflectance difference spectroscopy of GaAs(001) under a [110] uniaxial stress", Lastras-Martinez LF, Chavira-Rodriguez M, Balderas-Navarro RE; et al., PHYSICAL REVIEW B Vol, **70**. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.035306 (2004).
54. "In situ observation of stress relaxation in CdTe/ZnTe heterostructures by reflectance-difference spectroscopy", Balderas-Navarro RE, Hingerl K, Bonanni A, et al., APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. **78** DOI: 10.1063/1.1378050 (2001).
55. "GAAS(100) (2 X 4) SURFACE STUDY BY MOLECULAR-BEAM EPITAXY AND FIELD-ION-SCANNING-TUNNELING-MICROSCOPY", XU HW, HASHIZUME T, SAKURAI T, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, DOI: 10.1143/JJAP.32.1511 (1993).
56. "Submonolayer structure of an abrupt Al/GaAs{001}-(2x4) interface", Burnham JS, Sanders DE, Xu C, et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **53**, DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9901 (1996).

57. "SURFACE BAND-STRUCTURE OF MBE-GROWN GAAS(001)-2X4", LARSEN PK, VANDERVEEN JD, JOURNAL OF PHYSICS C-SOLID STATE PHYSICS Vol. **15**, DOI: 10.1088/0022-3719/15/13/010 (1982).
58. "GAAS(001)-C (4X4) - A CHEMISORBED STRUCTURE", LARSEN PK, NEAVE JH, VANDERVEEN JF, et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **27**, DOI: 10.1103/PhysRevB.27.4966 (1983).
59. "ENERGETICS OF GAAS(100)-(2X4) AND GAAS(100)-(4X2) RECONSTRUCTIONS", NORTHROP JE, FROYEN, PHYSICAL REVIEW LETTERS Vol. **71**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.2276 (1993).
60. "ARSENIC CAP LAYER DESORPTION AND THE FORMATION OF GAAS(001)C(4X4) SURFACES", KARPOV I, VENKATESWARAN N, BRATINA G, et al., JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B Vol. **13**, DOI: 10.1116/1.588130 (1995).
61. "Ga-As dimer structure for the GaAs(001)-c(4x4) surface", Ohtake A, Nakamura J, Koguchi N, et al., SURFACE SCIENCE Vol. **566** DOI:10.1016/j.susc.2004.05.022 (2004).
62. "Kinetics in surface reconstructions on GaAs(001)", Ohtake A, Kocan P, Nakamura J, et al., PHYSICAL REVIEW LETTERS Vol. **92**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.236105 (2004).
63. "Two types of structures for the GaAs(001)-c(4x4) surface", Ohtake A, Koguchi N, APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. **83**, DOI: 10.1063/1.1635078 (2003).
64. "Measurement of the surface strain induced by reconstructed surfaces of GaAs(001) using photoreflectance and reflectance-difference spectroscopies", Lastras-Martinez LF, Flores-Camacho JM, Lastras-Martinez A, et al., PHYSICAL REVIEW LETTERS Vol. **96**, Number: 047402 (2006).
65. "Adsorbate-induced modification of the surface electronic structure at GaAs(001) surfaces", Bruhn Thomas, Fimland Bjorn-Ove, Kneissl Michael, et al., PHYSICAL REVIEW B Vol. **83**, DOI: 10.1103/PhysRevB.83.045307 (2011).
66. "New Ga-enriched reconstructions on the GaAs(001) surface", Tereshchenko O. E., Toropetskii K. V., Ereemeev S. V., et al., JETP LETTERS Vol. **89**, DOI:10.1134/S0021364009040055 (2009).

67. "Evolution of the GaAs(001) surface structure during the transition from the As-rich (2x4) to the Ga-rich (4x2) reconstruction", Chizhov I, Lee G, Willis RF, et al., SURFACE SCIENCE Vol. **419** DOI:10.1016/S0039-6028(98)00634-7 (1998).
68. "STM study of MBE grown III-V semiconductors", Kiyama H, Xue QK, Sakurai T, JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY Vol. **31**, Pages: S13-S15 (1997).
69. "Critical size of self-propelled motion of droplets on GaAs (100) surface", Wu Jiang, Wang Zhiming M., Li Alvason Z., et al., JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. **112**, DOI: 10.1063/1.4749401 (2012).
70. "Asymmetric coalescence of reactively wetting droplets", Zheng C. X., Tang W. X., Jesson D. E., APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. **100** DOI: 10.1063/1.3684616 (2012).
71. "To the understanding of the formation of the III-V based droplet epitaxial nanorings", Nemcsics Akos, Stemmann Andrea, Takacs Jenó, MICROELECTRONICS RELIABILITY Vol. **52**, DOI: 10.1016/j.microrel.2011.09.022 (2012).
72. "Fundamental sensitivity limit imposed by dark 1/f noise in the low optical signal detection regime", Emily J. McDowell, Jian Ren and Changhui Yang, 12 May 2008 / Vol. **16**, No. 10 / OPTICS EXPRESS 6832., S. O. Flyckt and C. Marmonier, Photomultiplier tubes: Principles and applications (Photonis, 2002).
73. "A New Fast Silicon Photomultiplier Photometer", Meddi F., Ambrosino F., Nesci R., et al., PUBLICATIONS OF THE ASTRONOMICAL SOCIETY OF THE PACIFIC Vol. **124915**, DOI: 10.1086/665925 (2012).
74. Véase, por ejemplo, www.hamamatsu.com.
75. "PHOTOELASTIC MODULATOR FOR POLARIMETRY AND ELLIPSOMETRY", CANIT JC, BADOZ J, APPLIED OPTICS Vol. **23** Issue: 17 Pages: 2861-2862 (1984).
76. "Fourier transform approach in modulation technique of experimental measurements", M. V. Khazimullina and Yu. A. Lebedev, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 81, 043110 2010.
77. Hinds Instruments User Manual en <http://www.hindsinstruments.com>

78. "A generalized noise variance analysis model and its application to the characterization of 1/f noise", E. J. McDowell, X. Cui, Y. Yaqoob, and C. Yang, Opt. Express 15, (2007).
79. Micro HR Imaging Spectrograph/Monocromator User's Manual, HORIBA JOBIN YVON.
80. PIC16F8X 18-pin Flash/EEPROM 8-Bit Microcontrollers, Data Sheet., Microchip.
81. MAX306/MAX307 Precision 16-Channel/Dual 8-Channel, High-Performance, CMOS Analog Multiplexers, Data Sheet., MAXIM.
82. Ver, por ejemplo, en <http://www.astrosurf.com/buil/us/spe2/hresol4.htm>
83. LabView for Engineers, Ronald W. Larsen, Prentice Hall (2011).
84. "A rapid reflectance-difference spectrometer for real-time semiconductor growth monitoring with sub-second time resolution", O. Núñez-Olvera, R.E. Balderas-Navarro, J. Ortega-Gallegos, L.E. Guevara-Macías, A. Armenta-Franco, M.A. Lastras-Montaña, L.F. Lastras-Martínez, and A. Lastras-Martínez, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 83, DOI: 10.1063/1.4760252
85. "Analytical Chemistry", A. Savitsky and M.J.E. Golay, 36, 1627 (1964).

Anexos

Anexo A

```
.*****
;
; Programa que sincroniza tiempos de espera y lectura con la señal del
; Modulador Fotoelástico (PEM).
.*****
;

list    p=16F84A                ; Indica el modelo de PIC que se usa

#include <p16F84A.inc>          ; Definición de registros del microcont.

;**** DEFINICION DE VARIABLES

DELL    EQU    0x20
DELH    EQU    0x22
CONTA1L EQU    0x23
CONTA1H EQU    0x24
CONTA2L EQU    0x25
CONTA2H EQU    0x26
TECLAH  EQU    0x27
TECLAL  EQU    0x28
CONTADOR EQU    0x29

.*****
;
ORG     0x00                    ; vector de reset
goto    main                    ; salta al inicio del programa

ORG     0x05

.*****
;
;INICIALIZA PUERTOS, VARIABLES Y REGISTROS

INICIALIZA    bsf    STATUS,RP0    ; Selecciona banco 1
              bcf    STATUS,RP1
              movlw  0x00          ; Programa puertos A y B
              movwf  TRISA

              movlw  0x09
              movwf  TRISB

              bcf    STATUS,RP0    ; Selecciona banco 1

              bcf    PORTA,2      ; A2 = OFF
              clrf   CONTADOR     ; Inicializa contador a cero

              movlw  0x03          ; Inicializa contador de pulsos 1 s.
              movwf  CONTA1H      ; tiempo de espera

              movlw  0x87
              movwf  CONTA1L
```

```

        movlw 0xC1                ; Inicializa contador de pulsos
        movwf CONTA2H            ; tiempo de lectura de datos

        movlw 0x90
        movwf CONTA2L

        movlw 0x10                ; Inicializa en posición 1
        movwf PORTB              ; (Tbarr. = 1s)

        return

;*****
;
;RETARDO DE TIEMPO PARA LECTURA DE TECLAS

DELAY    movlw 0x80                ; Retardo 20 ms. aprox.
         movwf TECLAH
lazo2    movlw 0xFF
         movwf TECLAL
lazo1    decfsz TECLAL,f
         goto lazo1
         decfsz TECLAH,f
         goto lazo2
         return

;*****
;
;PROGRAMA PRINCIPAL

main     call    INICIALIZA

LOOP2    btfsc  PORTB,0            ; Verifica si S1 presionada
         goto  LOOP1

         call    DELAY

         btfsc  PORTB,0
         goto  LOOP1

         incf   CONTADOR,F        ; Incrementa contador selector
                                     ; de velocidad de barrido

         movlw 0x0A
         subwf  CONTADOR,W
         btfsc  STATUS,Z          ; Si CONTADOR = 0Ah
         clrf   CONTADOR         ; reinicia CONTADOR a cero

LOOP3    btfss  PORTB,0            ; Verifica si tecla S1 presionada
         goto  LOOP3

         movf  CONTADOR,W        ; CONTADOR = 00 ?
         sublw 0x00
         btfss STATUS,Z          ; T barrido 32 s.
         goto  COND1

         movlw 0x03                ; Inicializa contador tiempo de
         movwf CONTA1H            ; espera 1 s. (13 ms)

         movlw 0x87
         movwf CONTA1L

         movlw 0xC1                ; Inicializa contador tiempo de

```

```

movwf CONTA2H           ; lectura 1 s. (987 ms.)

movlw 0x90
movwf CONTA2L

movlw 0x10
movwf PORTB

goto LOOP

COND1  movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 01 ?
        sublw 0x01
        btfss STATUS,Z           ; T barrido 16 s.
        goto  COND2

        movlw 0x03                 ; Inicializa contador tiempo de
        movwf CONTA1H             ; espera 500 ms. (13 ms.)

        movlw 0x87
        movwf CONTA1L

        movlw 0x5F                 ; Inicializa contador de pulsos
        movwf CONTA2H             ; lectura 500 ms. (487 ms.)

        movlw 0x08
        movwf CONTA2L

        movlw 0x20
        movwf PORTB

        goto LOOP

COND2  movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 02 ?
        sublw 0x02
        btfss STATUS,Z           ; T barrido 8 s.
        goto  COND

        movlw 0x03                 ; Inicializa contador tiempo de
        movwf CONTA1H             ; espera 250 ms. (13 ms.)

        movlw 0x87
        movwf CONTA1L

        movlw 0x2F                 ; Inicializa contador de pulsos
        movwf CONTA2H             ; lectura 250 ms. (237 ms.)

        movlw 0xE4
        movwf CONTA2L

        movlw 0x30
        movwf PORTB

        goto LOOP

COND3  movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 03 ?
        sublw 0x03
        btfss STATUS,Z           ; T barrido 4 s.
        goto  COND4

        movlw 0x03                 ; Inicializa contador tiempo de

```

```

movwf CONTA1H           ; espera 125 ms. (13 ms.)

movlw 0x87
movwf CONTA1L

movlw 0x16
movwf CONTA2H           ; Inicializa contador tiempo de
                        ; lectura 125 ms. (112 ms.)

movlw 0xC2
movwf CONTA2L

movlw 0x40
movwf PORTB

goto LOOP

COND4 movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 04 ?
      sublw 0x04
      btfss STATUS,Z           ; T barrido 2 s.
      goto  COND5

      movlw 0x03
      movwf CONTA1H           ; Inicializa contador tiempo de
                        ; espera 62.5 ms. (13 ms.)

      movlw 0x87
      movwf CONTA1L           ; 0x87

      movlw 0x0A
      movwf CONTA2H           ; Inicializa contador tiempo de
                        ; lectura 62.5 ms. (49.5 ms.)
      movlw 0xB0
      movwf CONTA2L

      movlw 0x50
      movwf PORTB

      goto LOOP

COND5 movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 05 ?
      sublw 0x05
      btfss STATUS,Z           ; T barrido 1 s.
      goto  COND6

      movlw 0x03
      movwf CONTA1H           ; Inicializa contador tiempo de
                        ; espera 31.25 ms. (13 ms.)

      movlw 0x87
      movwf CONTA1L

      movlw 0x04
      movwf CONTA2H           ; Inicializa contador tiempo de
                        ; lectura 31.25 ms. (18.2 ms.)

      movlw 0x95
      movwf CONTA2L

      movlw 0x60
      movwf PORTB

      goto LOOP

COND6 movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 06 ?

```

```

sublw 0x06
btfss STATUS,Z           ; T barrido 500 ms.
goto  COND7

movlw 0x02                ; Inicializa contador tiempo de
movwf CONTA1H            ; espera 15.6 ms. (6.6 ms.)
movlw 0x4A
movwf CONTA1L

movlw 0x02                ; Inicializa contador tiempo de
movwf CONTA2H            ; lectura 15.6 ms. (9 ms.)

movlw 0xC5
movwf CONTA2L

movlw 0x70
movwf PORTB

goto  LOOP

COND7  movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 07 ?
sublw 0x07
btfss STATUS,Z           ; T barrido 333 ms.
goto  COND8

movlw 0x01                ; Inicializa contador tiempo de
movwf CONTA1H            ; espera 10.4 ms. (4.4 ms.)

movlw 0xDA
movwf CONTA1L

movlw 0x02                ; Inicializa contador tiempo de
movwf CONTA2H            ; lectura 10.4 ms. (6 ms.)

movlw 0x30
movwf CONTA2L

movlw 0x80
movwf PORTB

goto  LOOP

COND8  movf  CONTADOR,W           ; CONTADOR = 08 ?
sublw 0x08
btfss STATUS,Z           ; T barrido 200 ms.
goto  COND9

movlw 0x01                ; Inicializa contador tiempo de
movwf CONTA1H            ; espera 6.26 ms. (2.25 ms.)

movlw 0x70
movwf CONTA1L

movlw 0x01                ; Inicializa contador tiempo de
movwf CONTA2H            ; lectura 6.25 ms. (4 ms.)

movlw 0xC8
movwf CONTA2L

movlw 0x90

```

```

movwf PORTB

goto LOOP

COND9    movf  CONTADOR,W      ; CONTADOR = 09 ?
         sublw 0x09
         btfss STATUS,Z      ; T barrido 100 ms.
         goto  LOOP

         movlw 0x01          ; Inicializa contador tiempo de
         movwf CONTA1H      ; espera 3.12 ms. (1.82 ms.)

         movlw 0x5B
         movwf CONTA1L

         movlw 0x01          ; Inicializa contador tiempo de
         movwf CONTA2H      ; lectura 3.12 ms. (1.3 ms.)

         movlw 0x41
         movwf CONTA2L

         movlw 0xA0
         movwf PORTB

LOOP     movf  CONTA1H,W      ; Inicializa contadores para
         movwf DELH          ; tiempo de espera (H)

         movf  CONTA1L,W
         movwf DELL

LOOP1    btfss PORTB,3      ; Espera mientras RB3 = 0
         goto  LOOP1

         bsf   PORTA,3      ; Cambia estado de pulso por RA3

         decfsz DELL,F      ; Decrementa contador
         goto  CONT
         decfsz DELH,F
         goto  CONT

SIGUE    btfsc PORTA,2      ; Verifica estado de RA2
         goto  BAJA

         bsf   PORTA,2

         movf  CONTA1H,W      ; Inicializa contador para H
         movwf DELH

         movf  CONTA1L,W      ; Inicializa contadores para
         movwf DELL          ; tiempo de espera (H)

         goto  CONT

BAJA     bcf   PORTA,2

         movf  CONTA2H,W      ; Inicializa contadores para
         movwf DELH          ; tiempo de lectura (L)

         movf  CONTA2L,W
         movwf DELL

```

```
CONT      btfsc  PORTB,3      ; Espera mientras RB3 = 1
          goto   CONT
          bcf   PORTA,3     ; Cambia estado de pulso por A3
          goto  LOOP2
          END               ; directiva 'fin del programa'
```

Anexo B

Archivo de lecturas resultante de un experimento

12/06/2012 07:12:17 p.m.

Canal	AR	AR/R	R	Hora
3.48	5.026250E-7	3.441655E-4	1.460417E-3	07:12:17 p.m.
3.41	5.581574E-7	3.436717E-4	1.624101E-3	07:12:17 p.m.
3.34	5.074384E-7	2.936338E-4	1.728133E-3	07:12:17 p.m.
3.28	5.154715E-7	2.652276E-4	1.943506E-3	07:12:17 p.m.
3.22	6.358232E-7	3.077233E-4	2.066218E-3	07:12:17 p.m.
3.16	5.335045E-7	2.355565E-4	2.264868E-3	07:12:17 p.m.
3.10	3.692644E-7	1.486112E-4	2.484768E-3	07:12:17 p.m.
3.04	2.854058E-7	1.130174E-4	2.525325E-3	07:12:17 p.m.
2.99	1.604529E-7	6.109354E-5	2.626348E-3	07:12:17 p.m.
2.93	1.408556E-7	5.390408E-5	2.613079E-3	07:12:17 p.m.
2.88	2.266532E-8	8.484879E-6	2.671260E-3	07:12:17 p.m.
2.83	-1.270062E-7	-4.651656E-5	2.730344E-3	07:12:17 p.m.
2.79	-3.393465E-7	-1.162545E-4	2.918998E-3	07:12:17 p.m.
2.74	-3.027466E-7	-9.722272E-5	3.113949E-3	07:12:17 p.m.
2.70	-4.812418E-7	-1.458614E-4	3.299310E-3	07:12:17 p.m.
2.65	-5.163691E-7	-1.413967E-4	3.651917E-3	07:12:17 p.m.
2.61	-3.664684E-7	-1.081869E-4	3.387363E-3	07:12:17 p.m.
2.57	-5.307934E-7	-1.827578E-4	2.904354E-3	07:12:17 p.m.
2.53	-4.148187E-7	-1.512888E-4	2.741900E-3	07:12:17 p.m.
2.50	-5.883797E-7	-2.322624E-4	2.533254E-3	07:12:17 p.m.
2.46	-3.063741E-7	-1.311366E-4	2.336297E-3	07:12:17 p.m.
2.42	-4.940546E-7	-2.265179E-4	2.181084E-3	07:12:17 p.m.
2.39	-4.337666E-7	-1.969794E-4	2.202091E-3	07:12:18 p.m.
2.36	-4.839252E-7	-2.305007E-4	2.099452E-3	07:12:18 p.m.
2.32	-4.241644E-7	-2.136839E-4	1.985009E-3	07:12:18 p.m.
2.29	-4.064144E-7	-2.265023E-4	1.794306E-3	07:12:18 p.m.
2.26	-3.474794E-7	-2.027354E-4	1.713955E-3	07:12:18 p.m.
2.23	-3.931329E-7	-2.426896E-4	1.619900E-3	07:12:18 p.m.
2.20	-4.737409E-7	-3.014948E-4	1.571307E-3	07:12:18 p.m.
2.17	-3.452383E-7	-2.368616E-4	1.457553E-3	07:12:18 p.m.
2.14	-3.249011E-7	-2.320661E-4	1.400037E-3	07:12:18 p.m.
2.12	-3.708835E-7	-2.683446E-4	1.382117E-3	07:12:18 p.m.
2.12	-1.790942E-7	-1.295796E-4	1.382117E-3	07:12:18 p.m.
2.14	-2.454306E-7	-1.753029E-4	1.400037E-3	07:12:18 p.m.
2.17	-2.921545E-7	-2.004418E-4	1.457553E-3	07:12:18 p.m.
2.20	-2.909231E-7	-1.851472E-4	1.571307E-3	07:12:18 p.m.
2.23	-4.527769E-7	-2.795092E-4	1.619900E-3	07:12:18 p.m.
2.26	-3.605428E-7	-2.103572E-4	1.713955E-3	07:12:18 p.m.
2.29	-4.223808E-7	-2.354006E-4	1.794306E-3	07:12:18 p.m.
2.32	-3.995409E-7	-2.012792E-4	1.985009E-3	07:12:18 p.m.
2.36	-3.782843E-7	-1.801824E-4	2.099452E-3	07:12:18 p.m.
2.39	-4.970381E-7	-2.257119E-4	2.202091E-3	07:12:18 p.m.
2.42	-4.150861E-7	-1.903118E-4	2.181084E-3	07:12:18 p.m.
2.46	-4.256877E-7	-1.822062E-4	2.336297E-3	07:12:18 p.m.
2.50	-4.701151E-7	-1.855776E-4	2.533254E-3	07:12:18 p.m.
2.53	-6.232386E-7	-2.273017E-4	2.741900E-3	07:12:18 p.m.
2.57	-4.245199E-7	-1.461667E-4	2.904354E-3	07:12:18 p.m.
2.61	-4.477419E-7	-1.321800E-4	3.387363E-3	07:12:18 p.m.

Anexo C

Artículo concerniente a este trabajo publicado en la revista "Review of scientific instruments [84]"

REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS **83**, 103109 (2012)

A rapid reflectance-difference spectrometer for real-time semiconductor growth monitoring with sub-second time resolution

O. Núñez-Olvera, R. E. Balderas-Navarro, J. Ortega-Gallegos, L. E. Guevara-Macías, A. Armenta-Franco, M. A. Lastras-Montaño,^{a)} L. F. Lastras-Martínez, and A. Lastras-Martínez^{b)}

Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, San Luis Potosí 78216, Mexico

(Received 20 August 2012; accepted 3 October 2012; published online 25 October 2012)

We report on a rapid, 32-channel reflectance-difference (RD) spectrometer with sub-second spectra acquisition times and $\Delta R/R$ sensitivity in the upper 10^{-4} range. The spectrometer is based on a 50 kHz photo-elastic modulator for light polarization modulation and on a lock-in amplifier for signal harmonic analysis. Multichannel operation is allowed by multiplexing the 32 outputs of the spectrometer into the input of the lock-in amplifier. The spectrometer spans a wavelength range of 230 nm that can be tuned to cover E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions for a number of III-V semiconductors at epitaxial growth temperatures, including GaAs, InAs, AlAs, and their alloys. We present two examples of real-time measurements to demonstrate the performance of the RD spectrometer, namely, the evolution of the RD spectrum of GaAs (001) annealed at 500°C and the time-dependent RD spectrum during the first stages of the epitaxial growth of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ on GaAs (001) substrates. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4760252>]

I. INTRODUCTION

Reflectance difference spectroscopy (RDS),^{1,2} constitutes a powerful tool for the surface characterization of cubic semiconductors. RDS relies on the measurement of the difference of surface optical reflectance for two mutually orthogonal linear polarizations that arises due to the breakdown of the cubic symmetry in the near-surface region. RDS is a polarization-contrast, surface-specific technique that enhances surface spectral features against the dominant isotropic bulk reflectance component.³⁻⁵

Its surface specificity makes RDS particularly well suited for the *in situ* characterization of the epitaxial growth dynamics of cubic semiconductors in, both, ultra high vacuum⁶ and vapor-phase growth systems.⁷ Recently, RDS has been also applied to monitor the deposition of organic films.⁸ The measurement of the time-resolved reflectance-difference (RD) spectra, nevertheless, poses some challenges. For one thing, the typical magnitude for the $\Delta R/R$ RDS signal lies in the range from 10^{-4} to 10^{-2} . For another, the characterization of the epitaxial growth dynamics demands sub-second spectra acquisition times that rules out the use of scanning spectrometers. RD spectrometers intended for the study of epitaxial growth dynamics of cubic semiconductors thus rely on multichannel spectra acquisition.

The first rapid RD multichannel spectrometer was reported by Harrison *et al.*⁹ It was based on a photo-elastic modulator (PEM) to modulate the polarization of the probing light and on a 16-channel silicon photodiode array to detect

light. Signal harmonic analysis was carried out by fast Fourier transform techniques. The 16 outputs of the photodiode array were fed to the input of the spectrum analyzer through a scanning multiplexer to allow for multichannel operation. To demonstrate the operation of their spectrometer, Harrison *et al.* applied it to the measurement of dynamic RD spectra of Cu removal from Au (110). Reported $\Delta R/R$ spectra had amplitudes in the 10^{-2} range and a spectral time resolution of 200 ms. The spectrometer of Harrison *et al.* has been recently upgraded to 32 channels operation and applied to the study of the formation of organic films on Au (110) surfaces.¹⁰

Recently, Hu *et al.*¹¹ described a multichannel RD spectrometer based on a rotating compensator as a polarization modulator. In contrast to PEM-based RD spectrometers that typically operate at 50–100 kHz, the spectrometer of Hu *et al.* operates at low frequencies allowing for the use of CCD linear array detectors or photodiode linear arrays operating in the intensity integrating mode at low frequencies, achieving higher spectral resolutions. Hu *et al.* applied their spectrometer to monitor the growth of an organic film on a Cu (110) substrate, showing that the instrument allowed for the measurement of 128-point RD spectra with amplitudes in the 10^{-2} range and a time resolution of 11.2 s.¹¹

A third rapid RD spectrometer version is the 8-channel instrument reported by Kaspari *et al.*¹² In contrast to the instruments described in Refs. 9 and 11, the spectrometer of Ref. 12 carried out the RD signal processing in a true parallel mode by incorporating a lock-in amplifier to each one of the 8 signal channels. While this design may constitute the optimum solution in terms of signal-to-noise ratio, it has the drawback of requiring of signal processing equipment that grows linearly with the number of channels with the associated linear growth in cost, thus hindering the enhancement of the spectral resolution.

^{a)}Present address: Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, Santa Barbara, Santa Barbara, California 93106, USA.

^{b)}Electronic addresses: alastras@cactus.iico.uaslp.mx and alastras@gmail.com.

In this paper we report on the development of a rapid 32-channel RD spectrometer for application to the *in situ* real-time monitoring of the first stages of the epitaxial growth of semiconductors. We decided to base the new spectrometer on the successful Aspnes design¹³ that employs a PEM to modulate the polarization of the probing radiation (thus avoiding mechanical rotating optics) and a lock-in amplifier to process the RD signal. To allow for multichannel operation we substituted the single-channel light detector for a 32-element photomultiplier (PM) and added a 32-channel multiplexer. We further decided to limit the spectrometer wavelength span to 230 nm in order to enhance spectral resolution. This wavelength interval is large enough to include E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions for a number of III-V semiconductors. As it is known, RD spectra are particularly sensitive to surface stoichiometry changes in the energy region around such transitions.

The spectrometer described here allows for the measurement of RD spectra with sub-second acquisition times and sensitivities in the range from 10^{-4} to 10^{-3} . The minimum possible acquisition time for a 32-point spectrum is 200 ms with sensitivity in the lower 10^{-3} range. The 230 nm wavelength range of the spectrometer can be tuned to cover E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions for GaAs, InAs, AlAs, and their alloys at epitaxial growth temperatures. The instrument reported in this paper has both the speed and the sensitivity necessary for the study of semiconductor epitaxial processes. Yet, it constitutes an extension of the conventional single-channel RD spectrometer based on a lock-in amplifier for signal harmonic analysis and results relatively simple to implement, not requiring of either rotating optics or extensive signal processing equipment as demanded by previously reported RD multichannel spectrometers.

II. INSTRUMENT DESCRIPTION

Figure 1 shows the optical layout of the RD spectrometer reported in this paper, which follows the design of Aspnes.¹³ The instrument is attached to the growth chamber of a molecular beam epitaxy system (Riber 32P) equipped with Ga, Al, In, and As solid sources. A stress-free 1.5-in. quartz window provides a perpendicular, unobstructed view of the epitaxial substrate in growth position. For RD measurements, light from a 75 W Xe arc lamp is first linearly polarized with a Glan-Thomson prism. The light polarization vector is set in an orientation perpendicular to the optical plane of the spectrometer. Polarized light enters the epitaxial chamber through

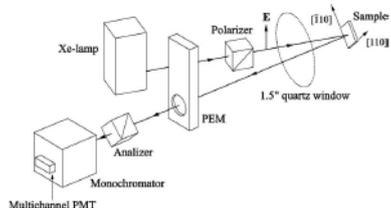


FIG. 1. Optical layout of the multichannel RD spectrometer. Single-channel operation is allowed by a second (not shown) scanning monochromator.

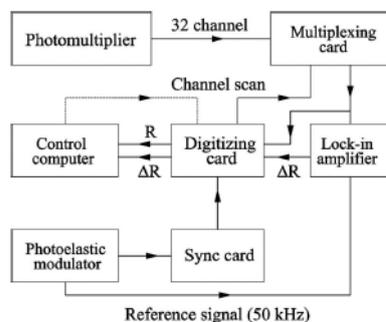


FIG. 2. Electrical block diagram of the RD multichannel spectrometer.

the optical window and is focused on sample surface. Upon nearly-normal reflection, light exits the chamber through the same optical window and is passed through the PEM and the analyzer prism. Finally, light is focused at the entrance slit of a 140 mm focal length monochromator (Jobin-Ivon MicroHR) with a 900 l/mm diffraction grating. Dispersed light is collected by the sensitive area of a 32-channel photomultiplier (Hamamatsu H7260). The spectrometer spans a 230 nm wavelength range that can be tuned at a photon energy around 2.7 eV. Besides the multichannel monochromator, the spectrometer is equipped with a scanning monochromator for single-channel operation (not shown in Fig. 1). The setup allows for the simultaneous measurement of RD spectra and reflectance high energy electron diffraction (RHEED) oscillations during epitaxial growth.

In Figure 2 we show the electrical block diagram of the RD multichannel spectrometer. For signal processing, the 32 outputs of the PM array are multiplexed into the input of a lock-in amplifier (Stanford Research SR530) tuned to 100 kHz, twice the frequency of operation of the PEM. Channel multiplexing is carried out with an arrangement comprising two 16-channel analog multiplexers (MAXIM MAX306CPI). Both the analog input (R) and the analog output (ΔR) of the lock-in amplifier are digitized by a 16-bit data acquisition card (National Instruments NI-PCI 6221).

To compute the RD spectrum both ΔR and R signals are needed. To maximize signal-to-noise ratio the R spectrum is measured only once at the beginning of each run and is assumed to remain unchanged thereafter. If needed, nevertheless, spectrum R can be measured for each individual RD spectra. The sequence of steps followed to measure an individual spectrum is shown in the timing diagram of Fig. 3. The process is under the command of a home-made synchronization card based on the PIC16F84A-20 micro-controller (see Fig. 4). The micro-controller employs the PEM reference signal (50 kHz) for timing. The synchronization card sets the time T for the measurement of each spectrum point and thus fixes the spectrum scanning speed. It further provides to the data acquisition board, via the control computer, a synchronization signal to trigger the data reading.

As shown in Fig. 3, before data reading we introduce a delay time t_d . This time is essential to minimize the noise

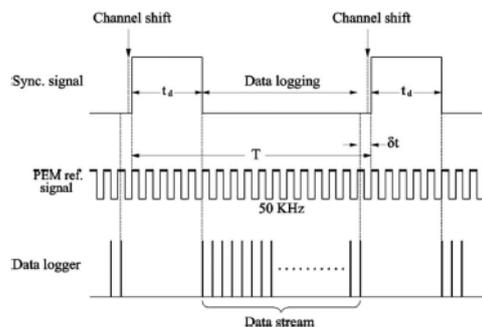


FIG. 3. Timing diagram for spectra acquisition.

generated at each multiplexer channel shift as discussed in Sec. IV. What fraction of total time T is chosen for t_d depends on the scanning speed selected. It should be as short as possible in order to maximize data logging time. It could not be, nevertheless, shorter than the time it takes for the channel shift noise to fade out.

The number N of data readings at each spectral point is set up by the control program. Once data reading for a given spectral point is finished, the control computer commands the multiplexer to shift to the next channel. We note that the change of channel should take place before the synchronization card sets the onset of next data reading cycle. In this regards, to account for the jitter observed in the signal provided by the control computer to trigger channel change, a buffer time δt is introduced between the end of the data reading interval and the beginning of next reading cycle (see Fig. 3). During runs, RD spectra are displayed in real-time along with RHEED oscillations and RHEED patterns.

III. RESULTS

To demonstrate the operation of the multichannel spectrometer we carried out two series of *in situ* real-time RD measurements of GaAs (001) surfaces under various conditions. In a first experiment we monitored the evolution of the RD line shape for a GaAs crystal annealed at 500°C in As-depleted conditions (5×10^{-9} Torr). Initially, the sample sur-

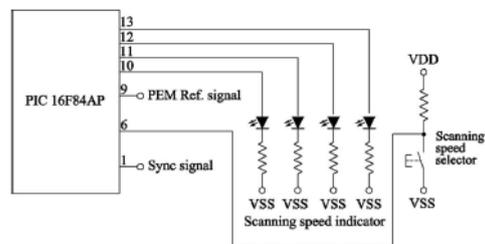


FIG. 4. Electrical diagram of the synchronizing card.

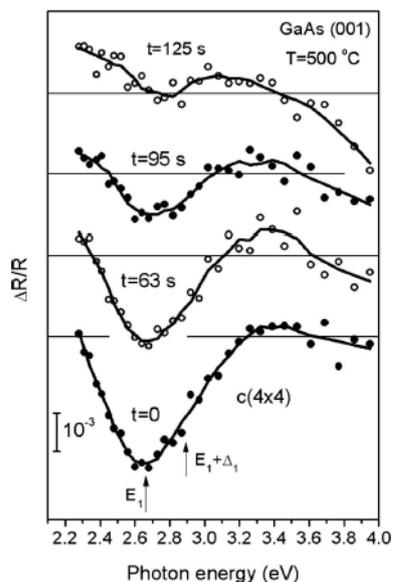


FIG. 5. Lowermost curve: GaAs (001) RD spectrum at 500°C under an As flux of 5×10^{-6} Torr. Three upper curves: Time evolution of the RD line shape of GaAs (001) annealed at 500°C in a residual As pressure of 5×10^{-9} Torr. The time elapsed after the As flux was shut off is as indicated. Individual spectra acquisition time was 500 ms. For all spectra the measuring cycle involved a delay time $t_d = 6.6$ ms and a data logging time interval of 9 ms.

face was kept under an As flux equivalent to 5×10^{-6} Torr, showing a typical $c(4 \times 4)$ reconstruction. At $t = 0$ we interrupted the As flux and recorded the evolution of the RD spectrum with a spectrum acquisition time of 500 ms. In Fig. 5 we show some spectra of the whole resulting series (250 spectra). Spectra in Fig. 5 are shown at some convenient times in order to illustrate their time-evolution, but are otherwise random selected. The spectra measuring cycle in all cases involved a delay time $t_d = 6.6$ ms and a data logging time interval of 9 ms. To avoid confusion between adjacent spectra, experimental points are alternatively shown with filled and open circles. Further, spectra have been displaced vertically for the sake of clarity, with zero levels as shown. At each spectrum we indicate the time elapsed after the As flux was shut off.

As a guide to the eye, with continuous lines we show in Fig. 5 smoothed experimental spectra employing the Savitsky-Golay filter.¹⁴ For the smoothing we used a second-order fitting polynomial and a window of 8 points. It is known that Savitsky-Golay filtering tends to preserve both height and width of spectral bands provided the window is not too large.¹⁴ Smoothed spectra of Fig. 6 show that this condition is fulfilled in our case.

The lowermost spectrum of Fig. 5, taken under an As flux of 5×10^{-6} Torr shows the typical line shape corresponding to a $c(4 \times 4)$ surface reconstruction,¹⁵ which is

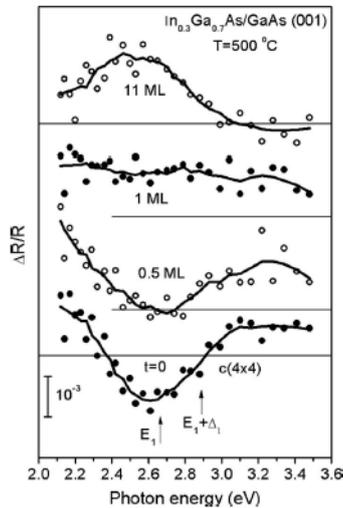


FIG. 6. Lowermost curve: GaAs (001) RD spectrum at 500°C under an As flux of 5×10^{-6} Torr. Three upper curves: Real time evolution of the RD line shape during epitaxial deposition of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. We indicate the amount of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ monolayers corresponding to each spectrum. Individual spectra acquisition time was 200 ms. For all spectra the measuring cycle involved a delay time $t_d = 2.25$ s and a data logging time interval of 4 ms.

characterized by a deep minimum around 2.6–2.7 eV. After As is shut off, the deep minimum gradually faded out and after about 2 min it almost disappeared. At the same time, the surface migrated into less As-rich phases, toward the (2×4) reconstruction. We note, nevertheless, that we did not observe the full $c(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$ reconstruction conversion that would be obtained with longer annealing times.

To demonstrate the operation of the multichannel RD spectrometer for spectra acquisition times down to 200 ms, in Fig. 6 we show the evolution of the RD spectra during the first stages of the epitaxial growth of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ at 500°C on a GaAs (001) substrate. Experimental points in Fig. 6 are shown with either open or filled circles to avoid confusion between spectra. The spectra measurement cycle in all cases involved a delay time $t_d = 2.25$ ms and a data logging time interval of 4 ms. Under an As flux of 5×10^{-6} Torr, the RD spectrum (lowermost curve) shows the line shape corresponding to the $c(4 \times 4)$ reconstruction. Upon opening the Ga and In shutters, the RD spectrum shows a gradual change and almost flattens out after the deposition of 1 mono layer of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Beyond this point, the RD spectrum gradually develops a maximum around 2.5 eV.

IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Figures 5 and 6 show that the multichannel RD spectrometer described in this work allows for the measurement of 32-point RD spectra with sub-second acquisition times. The minimum achievable acquisition time was found to be 200 ms. Spectrum acquisition times of 100 ms are possible but at the

expense of an increase in noise beyond to that expected solely in terms of the reduction in data measuring time interval.

To make sure, we found that a parasitic signal is produced at each multiplexer channel shift which has to be prevented from interfering with the RD signal.

For this purpose, we introduce a delay t_d before the data logging onset as shown in the timing diagram of Fig. 4. This time delay should be of 2–3 ms for the parasitic signal to fade out, thus establishing a minimum for the permitted spectra acquisition time.

Most successful RD spectrometers follow the successful Aspnes design¹³ that avoids rotating optics and employs a PEM to modulate light polarization and a lock-in amplifier to process the ΔR signal. In the spectrometer described here we extend this design, adding a multiplexer and a multichannel monochromator to allow for fast operation. A problem that arises with this setup relates to the PEM phase retardation which has to be wavelength independent in order for the RD line shape not to be distorted. While in single-channel RD spectrometers the PEM phase retardation is adjusted at each wavelength, this is not possible for multichannel spectrometers and some sort of line shape correction factor must be included. To determine this factor we carried out RD measurements at a low enough speed to allow for phase retardation adjustment at each wavelength and then compared the resulting RD spectrum with the measured at high speed with no phase retardation adjusting. We found that, due to the limited wavelength span of the RD spectrometer, there are no significant differences between both spectra.

As shown in Fig. 6, at 200 ms the spectrometer can resolve RD spectral structure in the lower 10^{-3} range. With a spectrum acquisition time of 500 ms, the spectrometer sensitivity is enhanced to the upper 10^{-4} range.

Further, the instrument may be operated in both single-channel and multichannel modes by simply redirecting light to the appropriate monochromator with a rotating mirror. Thus, the spectrometer reported here may be applied to the study of semiconductor epitaxial processes, allowing for multichannel operation to study the dynamics of growth, as well as scanning wavelength, single-channel operation to characterize static surfaces with a higher spectral resolution. The RD spectrometer is presently being used to study the first stages of the MBE growth of GaAs, AlAs, and InAs on GaAs (001) substrates.

In conclusion, we have developed a rapid, 32-channel RD spectrometer, with spectra acquisition times of 200 ms and $\Delta R/R$ sensitivity in the range from 10^{-4} to 10^{-3} . These specifications make the instrument suitable for the real-time investigation of the dynamics of crystal growth of semiconductors. The spectrometer constitutes an extension of the successful Aspnes¹³ design, based on a PEM for light polarization modulation and on a lock-in amplifier for signal processing. Multichannel operation is allowed by multiplexing the 32 outputs of the spectrometer into the input of the lock-in amplifier. Thus, both the rotating optics and the extensive signal harmonic analysis equipment employed in previous designs are avoided. Presently, we are working on the reduction of the multiplexing induced noise in order to extend the spectrometer operation to spectra acquisition times below 200 ms.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank L. Lastras for critical reading of the manuscript. The authors are indebted to E. Ontiveros, F. Ramírez-Jacobo, and I. Lara-Velázquez for their skillful technical assistance. This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología through Grant Nos. 130009, 79635, and 81316. We also thank Maxim Integrated Products, Inc., for partial support.

- ¹D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1956 (1985).
²D. E. Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1498 (1985).
³Z. Sobiesierski, D. I. Westwood, and C. C. Matthai, *J. Phys.* **C10**, 1 (1998).
⁴P. Weightman, D. S. Martin, R. J. Cole, and T. Farrell, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1251 (2005).
⁵L. F. Lastras-Martínez, R. E. Balderas-Navarro, A. Lastras-Martínez, and K. Hingerl, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 35 (2004).
⁶A. Ohtake, T. Yasuda, and N. Miyata, *Surf. Sci.* **603**, 826 (2009); F. Schippan, A. Trampert, L. Daweritz, and K. H. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1716 (1999).
⁷E. Barrigon, B. Galiana, and I. Rey-Stollea, *J. Cryst. Growth* **315**, 22 (2011); V. Hoffmann, F. Pöser, C. Kaspari, S. Weeke, M. Pristovsek, and W. Richter, *ibid.* **272**, 30 (2004); J. T. Zettler, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **35**, 27 (1997).
⁸G. Bussetti, C. Goletti, P. Chiaradia, A. Sassella, M. Campione, S. Tavazzi, and A. Borghesi, *Surf. Sci.* **601**, 4488 (2007).
⁹P. Harrison, T. Farrell, A. Maunder, C. I. Smith, and P. Weightman, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 2185 (2001).
¹⁰J. H. Convery, C. I. Smith, B. Khara, N. S. Scrutton, P. Harrison, T. Farrell, D. S. Martin, and P. Weightman, *Phys. Rev. E* **86**, 011903 (2012).
¹¹C. G. Hu, L. D. Sun, J. M. Flores-Camacho, M. Hohage, C. Y. Liu, T. Hu, and P. Zeppenfeld, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 043108 (2010).
¹²C. Kaspari, M. Pristovsek, and W. Richter, *Phys. Status Solidi B* **242**, 2561 (2005).
¹³D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, and L. T. Florez, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1327 (1988).
¹⁴A. Savitsky and M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964).
¹⁵I. Kamiya, D. E. Aspnes, L. T. Florez, and J. P. Harbison, *Phys. Rev. B* **46**, 15894 (1992); A. Ohtake, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 295 (2008).