

# Epitaxia a capas atómicas de semiconductores II-VI por sublimación isotérmica a distancia cercana

O. de Melo y E. M. Larramendi

Facultad de Física, Universidad de La Habana, [omelo@fisica.uh.cu](mailto:omelo@fisica.uh.cu)

Recibido el 4/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006

**Resumen.** En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en el crecimiento auto-regulado de semiconductores del tipo II-VI usando la sublimación a corta distancia. Lo que distingue el uso de este método es en primer lugar el hecho de que la sublimación ocurre a partir de fuentes elementales a las cuales se expone el substrato alternativamente y en segundo que todo el sistema se encuentra a la misma temperatura. Es esta última condición la que garantiza el mecanismo de autorregulación. En efecto, en condiciones isotérmicas, la fuerza motriz del crecimiento puede ser únicamente la diferencia de composición entre fuente y superficie de crecimiento. Una vez eliminada esta diferencia, el crecimiento se detiene. Con este método se han obtenido capas de los compuestos ZnTe y, CdTe y de las aleaciones  $Zn_xCd_{1-x}Te$ . Se discuten en el trabajo la influencia de los diferentes parámetros en los mecanismos de regulación. Así mismo se analiza la influencia del uso de diferentes gases de transporte. Las capas obtenidas son epitaxiales como se concluye del análisis de los patrones de difracción de electrones y de Rayos X y también de las imágenes de Microscopía Electrónica de Alta Resolución. La razón de crecimiento en término de monocapas por ciclo varía en dependencia de los tiempos de exposición a las fuentes elementales y de otros parámetros de crecimiento. Esta dependencia es discutida ampliamente en el trabajo.

**Abstract.** In this work, the results on the self regulated growth of II- VI semiconductors using the Closed Space Sublimation technique are reported. The main features of the method are: i) the sublimation occurs by exposing the substrate to elemental sources alternately; ii) the whole system is at the same temperature. This last condition warrants the self regulation mechanism. In fact, in isothermal conditions, the driving force for the growth can only be due to the difference in composition between the source and the growth surface. Once that difference is eliminated, the growth stops. With this method, films of ZnTe, CdTe compounds and  $Zn_xCd_{1-x}Te$  alloys have been obtained. The influence of different parameters in the regulation mechanism is discussed, as well as the use of different transport gases. Epitaxial films were obtained as can be concluded from x- Rays and electron diffraction patterns as well as from high resolution electron microscopy images. The growth rate in terms of monolayers per cycle varies depending of the exposure times and other growth parameters. This dependence is discussed in this work.

**Palabras clave.** Semiconductors 61.82.Fk, Adsorption 68.43.-h, Vapor Phase Epitaxy 81.15.Kk, Thin layers 28.45.Mp

## 1 Introducción

Uno de los regímenes adecuados para la obtención de materiales de dimensiones nanométricas es la autorregulación. Es característico de este régimen que en algún momento del proceso de formación de un cristal sólido,

el crecimiento del mismo cesa, aún cuando la superficie de crecimiento se mantenga en presencia del material fuente. De esta manera se puede obtener un control preciso de las dimensiones sin necesidad de mecanismos complicados de control de flujos. Uno de los regímenes de autorregulación es el que se ha dado en llamar Epi-

taxia a Capas Atómicas (ECA). En este caso, una de las dimensiones del material crecido es controlada a partir de la autorregulación y se pueden crecer capas muy delgadas con un control muy preciso del espesor. Diversas técnicas de crecimiento de capas delgadas han sido usadas para obtener el régimen de ECA.<sup>1-9</sup> La más común de estas técnicas es la Epitaxia de Haces Moleculares.<sup>2-5</sup> En ella los materiales a depositar son evaporados en una cámara a muy alto vacío (alrededor de  $10^{-10}$  Torr). En el caso de esta técnica de no equilibrio, el mecanismo de autorregulación es un parámetro cinético llamado coeficiente de pegado.<sup>2</sup> Para un rango dado de temperatura del sustrato, el coeficiente de pegado de un elemento dado es 1 si la superficie no está completamente cubierta con el elemento y 0 si la superficie está cubierta. Fuera de este rango de temperaturas o bien el crecimiento no se produce pues el coeficiente de pegado es 0 para cualquier recubrimiento (a temperaturas elevadas) o bien el elemento crece indefinidamente mientras la superficie esté expuesta a él (a bajas temperaturas). En este trabajo se presentan los resultados del uso de una técnica novedosa, que permite alcanzar regímenes autorregulados del tipo de la epitaxia a capas atómicas.<sup>10-18</sup> La técnica es relativamente económica y fácil de implementar.

## 2 Epitaxia a capas atómica

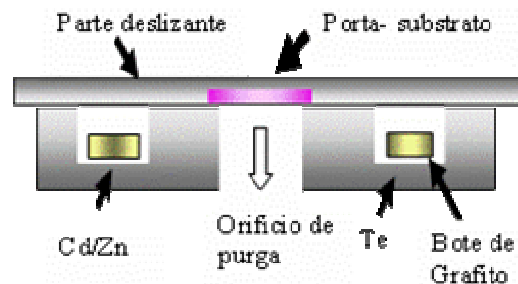
La epitaxia a capas atómicas<sup>2, 19</sup> se basa en la obtención secuencial de estados estables y auto-controlados de la superficie de crecimiento. Esto se logra al aplicar los reactantes de forma seriada, en condiciones donde ocurra una saturación de la reacción superficial entre cada reactante y la superficie de crecimiento. Cada reacción superficial adiciona una capa monoatómica, del reactante en cuestión, sobre la superficie de crecimiento a manera de arreglo cristalino que reproduce la estructura del sustrato. De aquí el nombre del procedimiento. El término epitaxia viene del griego y significa "arreglado sobre". La razón de crecimiento (MC/ciclo) en un régimen de ALE no está sujeta al tiempo de exposición o a la magnitud de los flujos sino que está gobernada por el recubrimiento superficial de los reactantes y, consecuentemente, por la naturaleza de las reconstrucciones superficiales en el rango de temperatura de interés.

El mecanismo de autorregulación o control es la característica principal del régimen de epitaxia a capas atómicas. Éste permite esencialmente controlar el espesor de la capa del compuesto a través del número de ciclos y no del tiempo de exposición o de la magnitud de los flujos. Además, la lentitud del proceso permite el acomodamiento de los átomos en las posiciones cristalinas adecuadas y por ende la obtención de materiales epitaxiales e interfaces de gran calidad. Estas ventajas hacen a la ALE muy atractiva para el crecimiento de heteroestructuras complejas, super-redes y aleaciones semiconductoras a capas atómicas. Antes de los experimentos descritos en este trabajo, estas facilidades sólo habían sido explotadas utilizando equipamientos de

altísimo costo como el de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) y la Deposición Química del Vapor asistida con Compuestos Metalorgánicos (MOCVD).

## 3 Epitaxia a capas atómicas por sublimación isoterma a distancia cercana

Algunas de las técnicas de crecimiento de transporte químico de fase vapor emplean la *configuración de sublimación a distancia cercana*. Las capas son depositadas a partir de la sublimación del compuesto que se quiere crecer, en un ambiente cerrado con el menor volumen posible con el objetivo de facilitar el transporte de los vapores entre la fuente y el sustrato. En ocasiones la distancia fuente - sustrato cambia por cuestiones prácticas relacionadas con la obtención de un perfil adecuado de temperatura. En el modo tradicional de esta técnica: La fuente y el sustrato son colocados a una distancia muy pequeña, con la fuente a una temperatura mucho más alta que el sustrato. Generalmente, tanto la fuente como el sustrato son del mismo material y es la diferencia de temperaturas la fuerza motriz del crecimiento. Si se utilizase una configuración de sublimación a corta distancia en condiciones isotérmicas uno podría esperar que, desde el punto de vista termodinámico, el crecimiento no ocurriría. Una o unas pocas capas atómicas del compuesto fuente sobre el sustrato (de otro material) serían suficientes para inhibir el crecimiento, al alcanzarse la igualdad de potenciales químicos (presiones de vapor) entre la fuente y la capa sobre el sustrato. Por lo que se necesita algo más para que el crecimiento ocurra en estas condiciones. Sin embargo, hay reportes de crecimientos de soluciones sólidas de HgCdTe, HgCdSe y HgCdSeTe sobre sustratos de CdTe<sup>20</sup> utilizando esta configuración en condiciones isotérmicas. El crecimiento ocurre, pues conjuntamente con el depósito se produce la interdifusión de la capa con el sustrato, obteniéndose una capa con menor contenido de Hg y mayor contenido de Cd que la fuente y por ende con menor presión de vapor.



**Figura 1.** Esquema simplificado del sistema de crecimiento empleado. Todo el sistema se coloca en un ambiente isotérmico dentro de un horno.

En el procedimiento que se presenta en este trabajo se aprovecha el hecho que los elementos químicos puros tienen mayor presión de vapor que el compuesto químico que conforman. El sistema utilizado se muestra en la

Fig. 1. Los compartimentos separados para las fuentes elementales y el agujero para la purga de vapores fueron diseñados para evitar la impurificación (mezcla) entre las fuentes. La parte deslizante, además de servir como soporte del sustrato, permite su exposición secuencial a las fuentes elementales manteniendo la configuración de distancia cercana sobre las fuentes elementales. Debido a la condición isotérmica del sistema, es de esperar que la única fuerza motriz del crecimiento sea la diferencia de presiones de vapor entre la fuente elemental y la superficie de crecimiento. Diferencia que sólo existe cuando hay una diferencia de composición, o sea cuando la superficie de crecimiento todavía no está cubierta por el elemento en exposición. Una vez que se cubre completamente (al menos por una capa atómica estable del elemento), fuente y superficie de crecimiento son exactamente iguales y desaparece la fuerza motriz, deteniéndose el crecimiento con recubrimiento superficial del elemento estable. Sin embargo, al colocar el sustrato sobre el agujero de purga cambia la configuración de equilibrio termodinámico de la cámara de crecimiento y por ende se ve afectada la estabilidad de la superficie de crecimiento. En estas condiciones la obtención de un nuevo estado superficial estable determinará la presencia de un mecanismo de autorregulación, esencial para la obtención de un régimen de epitaxia a capas atómicas.

El procedimiento de crecimiento se puede realizar de forma aditiva, ya que la exposición del sustrato a las fuentes elementales es secuencial. Un ciclo de crecimiento finaliza una vez que el sustrato es expuesto a todas las fuentes elementales empleadas en secuencia. Repitiendo el ciclo varias veces puede obtenerse una capa del material (compuesto por los elementos utilizados) de espesor proporcional a la cantidad de ciclos efectuados. De este modo el espesor de la capa puede calcularse multiplicando el número de ciclos por el espesor del material incorporado sobre el sustrato en un ciclo. Si la cantidad de material incorporado es independiente del tiempo de exposición a las fuentes elementales y del tiempo de purga, se dice que el crecimiento es auto-regulado y sigue un régimen de epitaxia a capas atómicas. En nuestro caso, el mecanismo de autorregulación esperado está basado en las presiones de vapor de un sistema en cuasi-equilibrio (que determina la incorporación de material a la superficie sobre las fuentes elementales) y a la existencia de estados estables de los recubrimientos de cada elemento a presiones de vapores nulas de los constituyentes (estado que se obtiene por desorción sobre el agujero de purga); y no en el coeficiente de pegado (adsorción) como en el caso de los sistemas de no-equilibrio (MBE y CVD). A este modo de crecimiento se le denominó ICSSE (siglas de su denominación en inglés: "Isothermal Closed Space Sublimation and Epitaxy").

#### 4 Modelo de difusión de los vapores elementales en presencia de un gas inerte

Para evaluar el tiempo necesario para depositar una monocapa de un elemento en un sistema del tipo de sublimación a distancia cercana se puede proceder del siguiente modo.

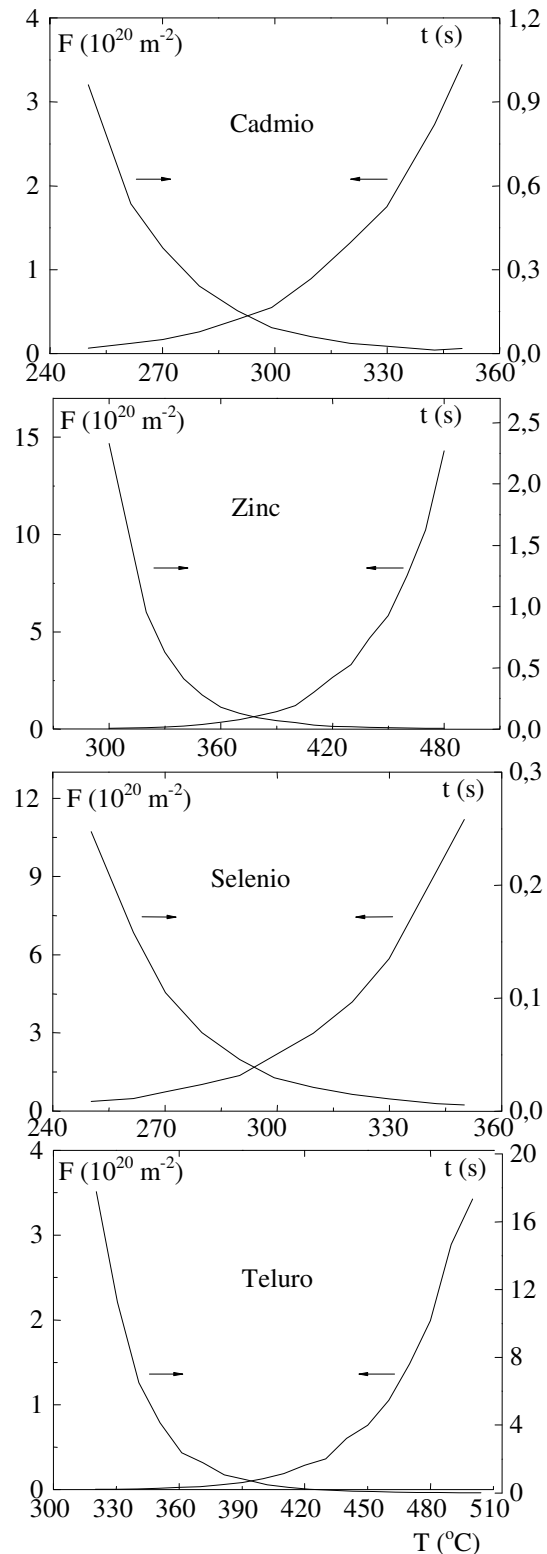


Figura 2. Dependencia del flujo y del tiempo de crecimiento de una monocapa para algunos elementos componentes de los semiconductores II-VI.

El flujo de vapor de la fuente hacia el sustrato puede calcularse según la ley de Fick:

$$F = -D \frac{dN}{dx},$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie a considerar en el gas,  $N$  es la concentración de la especie y  $x$  es la coordenada vertical medida a partir de la superficie de la fuente. Al ser la distancia  $d$  entre fuente y sustrato muy pequeña podemos sustituir la derivada por el cociente de las diferencias:  $\Delta N/d = (N_f - N_s)/d$ . Las concentraciones  $N$  en la fuente ( $N_f$ ) y en la superficie de crecimiento ( $N_s$ ) son las concentraciones de equilibrio. Dado que en la fuente está el elemento puro, mientras que en la superficie de crecimiento el compuesto; podemos despreciar la concentración de equilibrio del elemento en la superficie frente a la del elemento puro en la fuente. O sea,  $N_f \gg N_s$ . Además considerando el vapor como un gas ideal tenemos que  $N_f = P_f/kT$ , donde  $P_f$  es la presión de vapor de equilibrio del elemento puro de la fuente,  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta del sistema. De acuerdo con estas aproximaciones, el flujo puede calcularse sencillamente utilizando la expresión simplificada:

$$F = -D \frac{P_f}{kTd}$$

En esta expresión,  $D$  puede calcularse usando el modelo de esferas rígidas<sup>21</sup>:

$$D_A^{H_2} = \frac{2}{3\pi} \cdot \frac{1}{N_{H_2} + N_A} \cdot \frac{1}{(r_{H_2} + r_A)^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi} \left( \frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_A} \right)}$$

En esta expresión  $D_A^{H_2}$  representa el coeficiente de difusión del elemento  $A$  en la mezcla de  $H_2$  y el propio elemento  $A$ ;  $m_A$  es la masa del átomo del elemento en cuestión,  $m_{H_2}$  la masa de la molécula de hidrógeno;  $r_A$ ,  $r_{H_2}$  los radios del átomo y de la molécula de  $H_2$  respectivamente y  $N_{H_2}$  y  $N_A$  representan las concentraciones de  $H_2$  y del elemento.

Una vez conocido el flujo a una dada temperatura se puede determinar el tiempo de deposición de una monocapa,  $\tau$ , a partir de conocer la densidad superficial de sitios ( $n_s$ ) en la estructura de que se trate y de la propia definición de flujo:  $F = n_s/\tau$ . En la fig. 2 se observan los flujos y los tiempos de deposición de una monocapa para algunos de los elementos utilizados en este trabajo. Estos resultados representan una guía para estimar los tiempos de exposición y las temperaturas a utilizar para crecer diferentes compuestos II-VI. A partir de estas gráficas y de algunas pruebas preliminares se escogió la temperatura de 380 °C para el de ZnTe. Esta temperatura permitió usar tiempos relativamente cortos de exposición, adecuados para tener una duración razonable de los procesos de crecimiento.

## 5 Crecimiento de capas epitaxiales de ZnTe por ICSSE

Un esquema simplificado del sistema de crecimiento se presenta en la Fig. 1. Para la obtención de las capas se utilizaron fuentes sólidas de Zn y Te de alto grado de pureza, y una oblea (9 x 9 mm) de GaAs(100) como sustrato cristalino. Tanto el sistema (tratamiento térmico a 600 °C) como los materiales necesarios fueron limpiados antes del crecimiento. El procedimiento es el siguiente: el material usado como fuente de Zn se trata químicamente en una solución de  $H_2O : H_2NO_3$  (1:1) durante 90 s y el Te se tritura y raspa cuidadosamente. La oblea de GaAs se trata químicamente en una solución de  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$  (5:1:1) durante 60 s, HF durante 30 s y finalmente es enjuagada en agua bidestilada. El sustrato de GaAs(100), previamente tratado químicamente, se coloca en el porta-sustrato (c, en la Fig. 1). La fuentes elementales se colocan en los orificios (a, en la Fig. 1) de forma separada (en uno el Zn y en el otro el Te). Luego se acoplan todas las piezas del bote de grafito y se colocan en un reactor por donde fluye  $H_2$  previamente purificado (120 burbujas/min). Después del tiempo necesario (~60 min) para la evacuación de gases no deseados y la obtención de un ambiente de  $H_2$  puro, la temperatura del reactor se eleva a la temperatura de crecimiento: 380 °C. El sustrato se mantiene durante el calentamiento sobre el orificio de purga. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de crecimiento el sustrato se desplaza sobre las fuentes elementales, sometiéndolo a sus vapores típicamente durante 3 segundos en cada caso. Este intervalo de tiempo es superior al tiempo necesario para cubrir la superficie de crecimiento con 1 MC del elemento en exposición, según los cálculos esbozados en la sección anterior. Entre las exposiciones a las fuentes elementales, la cavidad del sustrato se purga sobre el orificio pasante (b, en la Fig. 1) en presencia de flujo de  $H_2$  durante 3 s.

En la Fig. 3a se muestra una fotografía de una capa característica de ZnTe obtenida por ICSSE sobre una oblea de GaAs(100). Las capas son especulares, de color homogéneo y tienen bordes definidos. Una imagen de la sección transversal de la heteroestructura ZnTe/GaAs al microscopio electrónico de transmisión se muestra en la Fig. 3b. En la misma se observa claramente que un arreglo periódico de dislocaciones y defectos está presente. El mismo es generado en las vecindades de la interfaz a consecuencia del desacople reticular (~7%). La semejanza de este arreglo a formas de dientes de sierra es característica de estas heteroestructuras.<sup>22</sup> Las líneas oblicuas (bordes de planos), que se extienden desde la intercara hasta la superficie, forman un ángulo de 60 ° con el plano de la intercara, quizás debido a dislocaciones del tipo 60 ° ó 90 °.

La Fig. 3c muestra el patrón de difracción de electrones de una heteroestructura de ZnTe/GaAs. La aparición de los puntos de difracción en pares, el más interno corresponde al ZnTe ( $a = 0.610$  nm, calculado) y el más externo y pequeño al GaAs ( $a = 0.565$  nm, se asume conocido), es indicativo del carácter monocristalino y

completamente relajado de la capa de ZnTe y que todos los planos ZnTe(*hkl*) son paralelos a los planos GaAs(*hkl*). Este hecho demuestra el carácter epitaxial de la capa de ZnTe, con la misma orientación del sustrato. Un resultado similar puede ser deducido y confirmado del patrón de difracción de rayos-x de la heteroestructura ZnTe/GaAs.

De la dependencia del espesor de las muestras de ZnTe, obtenidas por este método, en relación con el número de ciclos se verifica que se deposita la misma cantidad de material en cada ciclo de crecimiento igual a 1 MC de ZnTe(100) (0.305 nm). Además se comprueba que este resultado es independientemente de los tiempos de exposición y purga empleados en el crecimiento (considerando pequeñas variaciones). Estos resultados sugieren de forma evidente la autorregulación del crecimiento por ICSSE del ZnTe a razón de 1 MC/ciclo y la presencia de un régimen ALE. Varias muestras crecidas a 385 °C conservaron la misma dependencia. Sin embargo, si se utilizan tiempos de exposición lo suficientemente largos (> 1 min) se observan razones de crecimiento mayores a 1 MC/ciclo. Esto puede deberse a: (i) la evolución de estados estables o metaestables de las superficies con un elevado recubrimiento superficial o, (ii) debido al transporte de material adicional en la cámara de crecimiento. Aunque, los resultados obtenidos con el uso de tiempos de purga largos presuponen la existencia ineludible del primer mecanismo.

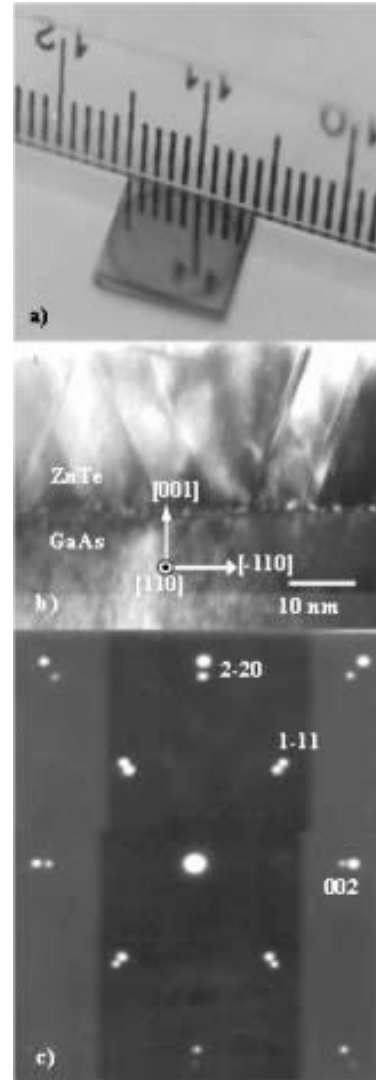
## 6 Crecimiento de capas epitaxiales de CdTe por ICSSE

Para el crecimiento de capas de CdTe por ICSSE<sup>13</sup> se procede experimentalmente de forma similar a la descrita en el epígrafe anterior para el crecimiento de capas de ZnTe. En lugar de Zn se emplea una fuente sólida de Cd de alto grado de pureza, que antes de introducirla al sistema de crecimiento se trata químicamente durante 90 s en una solución de H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (1:1). Los crecimientos se realizan a 385 °C en presencia de un flujo de hidrógeno (120 burbujas/min) purificado a través del paso por una membrana de paladio. Diferentes tiempos de purga (3, 10 y 20 s) y de exposición a las fuentes elementales (3, 6 y 10 s) fueron utilizados. Antes del crecimiento se realiza un tratamiento térmico al sistema a 900 °C. Si éste se realiza a menor temperatura en las capas de CdTe se detecta una contaminación no intencional de Zn, procedente de los restos adsorbidos en el bote de grafito en crecimientos anteriores.

Las capas de CdTe, observadas a los microscopios ópticos y de fuerza atómica, presentan una coloración homogénea y superficie especular. En la Fig. 4 se muestra el patrón de difracción de rayos-x de una muestra característica de CdTe crecida por ICSSE sobre un sustrato de GaAs(100).

Sólo los picos correspondientes a los planos de difracción (200) y (400) del CdTe y GaAs se observan claramente. Resultado que evidencia el crecimiento

epitaxial de las capas de CdTe con la misma orientación del sustrato. Otros picos asociados a fases no deseables no fueron detectados. Además, el análisis de la difracción de rayos-x permitió calcular el parámetro reticular del CdTe, resultando ser  $a = 0.648$  nm La igualdad de este valor con el del CdTe volumétrico sugiere la completa relajación de las capas.



**Figura 3.** Fotografía de la apariencia de una capa de ZnTe (a), imagen de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una heteroestructura de ZnTe/GaAs (b) y patrón de difracción de electrones de la sección transversal de la misma heteroestructura (c).

Después de varios ensayos, observamos que 380 °C fue la temperatura más baja a la que ocurre el crecimiento de las capas de ZnTe y CdTe. Para explicar este comportamiento abrupto de la razón de crecimiento es necesario considerar la presencia de hidrógeno en el reactor. Este gas fue utilizado para evitar oxidación de los materiales dentro del reactor, además de que el H<sub>2</sub> puede ser purificado eficazmente con Pd y así asegurar una atmósfera muy limpia. Sin embargo, no debe descartarse que

el  $H_2$  pudiera actuar como un agente de transporte. Se conoce que ha tenido este papel para el Se a través de la formación de compuesto de  $H_2Se^{23}$ . Si éste fuera el caso, el aumento drástico en la proporción de crecimiento alrededor de  $380^\circ C$  en CdTe y ZnTe indica una reacción activada relacionada a un compuesto de hidrógeno-teluro. Este asunto aún requiere de más investigación. Además, es necesario mencionar que a pesar del método de preparación del sustrato (solamente un tratamiento químico *ex-situ* de la superficie del GaAs) las muestras obtenidas por esta técnica tienen un carácter epitaxial bien definido. Posiblemente, el crecimiento epitaxial de las muestras puede estar favorecido por un tratamiento térmico no intencional de la superficie de GaAs bajo flujo de  $H_2$  antes del crecimiento.

El espesor de las capas fue calculado a partir del espectro de reflectancia, sobre las bases de un modelo simplificado de transiciones de bandas (modelo de la función dieléctrica) incluyendo la interferencia. Los detalles de este procedimiento se presentan en ref. 24. Diferentes tipos de combinaciones de tiempos de purga y exposición fueron empleados para estudiar su influencia en la velocidad de crecimiento de las capas de CdTe. La Fig. 5 muestra la dependencia del espesor de las capas epitaxiales de CdTe con el número de ciclos para varias combinaciones de tiempos de purga y exposición. Tres velocidades de crecimientos fueron calculadas: 5.5, 3.5 y 2.0 MC/ciclo (1 MC de CdTe(100) = 0.324 nm). De la Fig. 5, se puede apreciar que las muestras con la combinación 10-3-10 (en segundos: tiempo de exposición a Cd - tiempo de purga - tiempo de exposición a Te), con los tiempos de exposición más grandes y el tiempo de purga más pequeño, exhiben la mayor velocidad de crecimiento (5.5 MC/ciclo). Las combinaciones 6-3-6 y 10-10-10 representan combinaciones intermedias, donde el tiempo de exposición (purga) fue reducido (incrementado) con respecto a la combinación 10-3-10. Nótese que ambos efectos tienden a disminuir la velocidad de crecimiento a 3.5 MC/ciclo. Las combinaciones donde la relación entre el tiempo de purga y exposición a Cd es grande (3-10-3, 3-10-10 y 10-20-10) mostraron la menor velocidad de 2.0 MC/ciclo, sin que la variación de tiempo de exposición a Te influyera en el resultado.

Las razones de crecimiento mayores a 2.0 MC/ciclo pueden ser atribuidas a la existencia de una superficie no estable entre las exposiciones de Cd y Te, debida al efecto combinado de: i) recubrimientos no regulados de Cd superiores a 2 MC durante la exposición al Cd; y ii) la no consumación de la desorción de una superficie inestable de Cd durante el tiempo de purga. Si el tiempo de purga es lo suficiente grande como para que la desorción cese en una superficie estable de Cd, estaríamos en presencia de un mecanismo de autorregulación para el crecimiento de CdTe.

Casualmente, esta condición parece cumplirse para las combinaciones de tiempo donde la relación entre el tiempo de purga y el de exposición a Cd es grande. La correspondencia en entre la razón de crecimiento de varias muestras con diferentes combinaciones de tiempos

de exposición y purga (independientemente del tiempo de exposición a Te) y la ausencia de razones de crecimientos inferiores a 2 MC/ciclo, parece indicar que un recubrimiento de 2 MC de Cd a  $385^\circ C$  es estable bajo flujo de hidrógeno. Luego, tiempos largos de purga y de exposición razonablemente cortos permiten la autorregulación del crecimiento de CdTe y la obtención de un régimen ALE a 2 MC/ciclo. A diferencia de las técnicas tradicionales de crecimiento de no equilibrio como MBE y CVD, en ICSSE la condición de autorregulación se obtiene por desorción y no por adsorción. Esto puede deberse a la variación de la configuración de equilibrio isotérmico de la cámara de crecimiento (o del sustrato) durante el crecimiento.

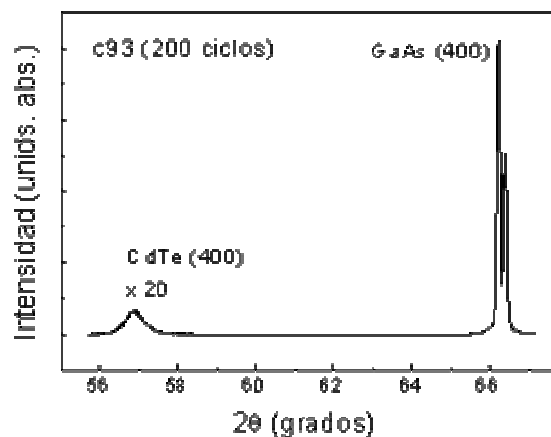


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-x de una muestra característica de CdTe crecida por ICSSE.

La adsorción no-regulada del Cd durante la exposición al Cd, a pesar de la condición isotérmica de todo el sistema, puede ser explicada del siguiente modo. Al ser la temperatura de crecimiento ( $385^\circ C$ ) mayor que la temperatura de fusión del Cd ( $321^\circ C$ ), el Cd puro permanece en estado líquido durante el crecimiento y por tanto ocurre la evaporación en lugar de la sublimación de la fuente. Un estado estable de la superficie sobre la fuente de Cd se obtiene con el equilibrio termodinámico entre la fuente líquida, los vapores y el Cd adsorbido sobre la superficie de crecimiento. Este estado sólo se alcanza cuando la presión de vapor del Cd adsorbido en la superficie de crecimiento se iguala a la presión de vapor de equilibrio, que en este caso está determinada por la presión de vapor del Cd líquido. Por consiguiente, la estabilidad superficial se logra con un recubrimiento de Cd líquido sobre la superficie. Sin embargo, no se detectó ninguna evidencia de la presencia de líquido en la formación de las capas. Es de esperar que debido a la gran diferencia de presión de vapor entre el Cd adsorbido en la superficie y la fuente de Cd líquido, ocurra la adsorción de varias monocapas de Cd. La adsorción de multicapas en presencia de vapores del elemento ha sido un hecho muy estudiado y actualmente muy entendido con el desarrollo de la teoría de la isoterma BET (Brunauer Emmett y Teller) de adsorción<sup>25</sup>. Es conocido que

cuando la presión de vapor tiende a la presión de saturación, la velocidad de adsorción y condensación de los vapores sobre la superficie es muy grande e indeterminada. A este fenómeno se le conoce como condensación volumétrica, el cual es el causante de que la adsorción de Cd no ocurra de manera regulada durante la exposición de la superficie en crecimiento a la fuente de este elemento, y que el recubrimiento superficial está determinado principalmente por el tiempo de exposición. En las técnicas tradicionales de crecimiento de no-equilibrio como MBE y CVD, la condensación volumétrica de una especie sobre la superficie de crecimiento nunca ocurre, incluso con la fuente en fase líquida. En tales técnicas la presión de vapor en la cámara de crecimiento nunca alcanza el valor de la presión de vapor de equilibrio de la fuente.

Al colocar la superficie sobre el agujero de purga, después de la exposición a Cd, el estado termodinámico del sistema cambia y la estabilidad de la superficie se ve afectada. En estas condiciones parte del Cd adsorbido (cuya presión de vapor es muy similar a la del Cd líquido) se desorbe por evaporación hasta que la estabilidad superficial se restablece o cese el tiempo de purga. Sobre la fuente de Te, la mayoría del Cd superficial se incorpora a la capa. La fuente de Te sublima a la temperatura del crecimiento (385 °C) y se espera que la adsorción de este elemento sea regulada o controlada por la igualdad entre las presiones de vapor de la superficie en crecimiento y la fuente sólida. Por tanto, es el estado de la superficie (recubrimiento de Cd) al exponer a Te el que determinará el régimen y la razón de crecimiento. De aquí que el principal parámetro para precisar el régimen del crecimiento es la relación entre el tiempo de purga y de exposición a Cd. Crecimientos ALE con velocidades mayores a 1 MC/ciclo para el CdTe han sido detectados en experimentos de MBE, pero han sido asociados a recubrimientos grandes de Te.<sup>26</sup>

Los crecimientos no autorregulados del CdTe son muy sensibles a los cambios de los parámetros cinéticos durante el crecimiento, debido a que la superficie de crecimiento no alcanza un estado estable o auto-controlado entre las exposiciones al Cd y Te. Se conoce que la razón de desorción (adsorción) depende de la configuración y morfología de la superficie. De hecho, la tensión de la red reduce la incorporación de cationes por la disminución de la barrera potencial de la desorción.<sup>27</sup> Luego, se puede esperar que la razón de crecimiento no sea una constante durante el crecimiento de heteroestructuras, sino que ésta varíe en dependencia de como evolucione el estado de la superficie. De la Fig. 5 se puede observar que las muestras, crecidas con la combinación de tiempos 10-3-10, se ajustan a una dependencia lineal (~ 6.2 MC/ciclo) que no intercepta al eje de tiempo en cero. Esto puede deberse a afectaciones en la razón de crecimiento (a razones menores de crecimiento) principalmente debidas a la tensión en los estados iniciales del crecimiento de la heteroestructura. De aquí que la razón de crecimiento en régimen no autorregulado no sólo estará determinada por la combinación de los tiempos,

sino además por el estado de la superficie (asociado a los parámetros cinéticos). Nótese que para las muestras con una razón de crecimiento de 2 MC/ciclo el ajuste lineal pasa por cero, como corresponde a un régimen autorregulado.

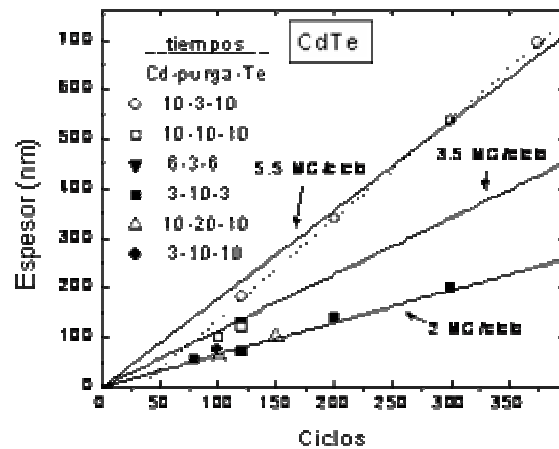


Fig. 5. Dependencia del espesor con el número de ciclos de las capas epitaxiales de CdTe obtenidas por ICSSE bajo diferentes condiciones de crecimiento. Las combinaciones de tiempos están dadas en el siguiente orden: exposición a Cd - purga - exposición a Zn.

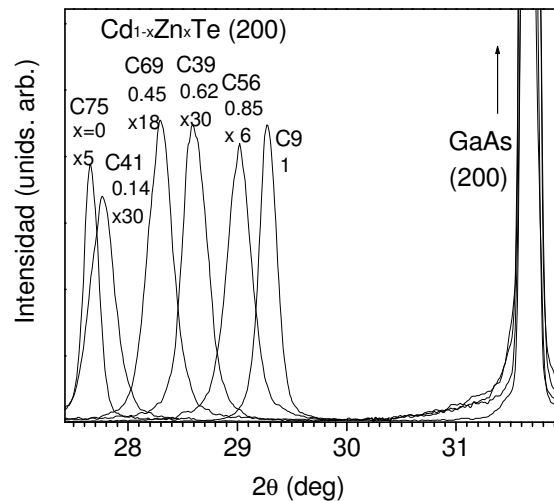


Fig. 6. Patrones de difracción de rayos x de varias capas epitaxiales de CdZnTe obtenidas por ICSSE. Se muestra la región correspondiente a los planos (200).

## 7 Crecimiento de capas epitaxiales de CdZnTe por ICSSE

El crecimiento de las aleaciones de CdZnTe<sup>14-17</sup> se realizó alternando ciclos de ZnTe y CdTe en 9 secuencias diferentes 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 2:2, 2:3, 3:1, 3:2, 3:3 (ZnTe:CdTe). Se utilizó un bote de 5 orificios. En todos los casos la secuencia se repitió hasta completar 120 ciclos simples (ciclos de ZnTe + ciclos de CdTe). La preparación del sistema y los pasos a seguir son muy similares a los ya descritos para el crecimiento de los compuestos binarios. En este caso se utilizan tres agujero-

ros para fuentes elementales y dos de purga. La fuente de Te se coloca en el agujero central para facilitar la realización de las secuencias. La temperatura de todo el sistema fue de 385 °C, el tiempo de exposición a cada fuente elemental fue de 10 s y el de purga 3 s.

Las capas de aleación mostraron una apariencia especular al igual que los compuestos binarios. La Fig. 6 muestra los patrones de difracción de rayos-x para seis muestras. Por conveniencia sólo se muestra la región correspondiente a los picos (200) del GaAs y CdZnTe. Fases indeseables no fueron detectadas. El análisis de la difracción de los rayos-x permitió calcular el parámetro reticular y con la ley de Vegard:

$$a(x) = 6.103x + 6.842(1 - x) \quad (\text{en } \text{Å})$$

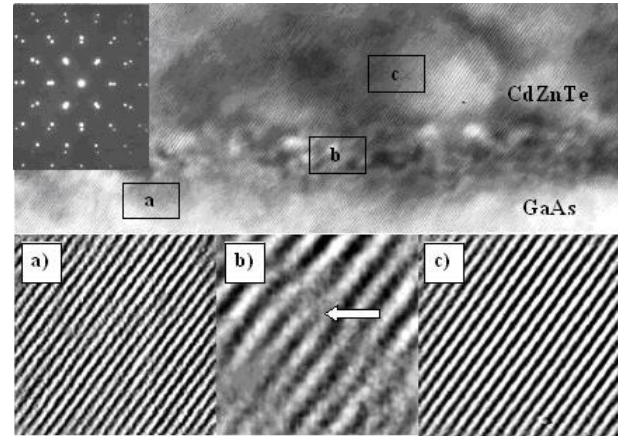
se calculó la fracción molar de Zn,  $x$ , para cada aleación.

El patrón difracción de electrones por transmisión (TED, "Transmission electron diffraction") de la sección transversal de una muestra de aleación (crecida con la secuencia 1:3) se muestra en la parte superior izquierda de la Fig. 7. Los puntos de difracción ocurren en pares y sin la evidencia de ningún punto adicional que pueda relacionarse con la existencia de fases ordenadas de la aleación de CdZnTe. El punto más interno corresponde al ZnTe ( $a = 0.610$  nm), y el más externo y pequeño al GaAs ( $a = 0.565$  nm). Este patrón TED indica la relación en orientación epitaxial entre la capa de CdZnTe y el sustrato de GaAs en la orientación cristalina de este último, y el estado monocristalino y relajado de las capas de CdZnTe. Una imagen de alta resolución del microscopio de electrones por transmisión correspondiente a la sección transversal de la región interfacial de la heteroestructura CdZnTe/GaAs, que exhibe los planos (111), se muestra en la Fig. 7. En la parte inferior de la Fig. 7, se muestran tres regiones diferentes de la imagen han sido ampliadas. Las regiones (a) y (c) corresponden al GaAs y al CdZnTe, respectivamente. La distancia interplanar de ambos materiales fue usada para calcular la composición de esta muestra, considerando el parámetro reticular del GaAs conocido. La composición concuerda muy bien con la calculada del patrón TED (usando la distancia entre los puntos de difracción) y la calculada de la difracción de rayos-x. La ampliación de la región (b), Fig. 7b, muestra una dislocación en la intercara CdZnTe/GaAs.

La tabla I muestra los resultados de las mediciones de la fracción molar de Zn (rayos-x) y el espesor de las aleaciones (reflectancia). Un simple análisis de los resultados de la fracción molar muestra que la incorporación de Zn es mayor que la de Cd en las aleaciones (C20, C39 y C33), a pesar de que la razón de crecimiento para el CdTe es mayor que la de ZnTe. Esto puede ser apreciado más claramente si calculamos un estimado de la composición de las aleaciones tomando en consideración las razones de crecimiento de los compuestos binarios: 1 MC/ciclo para el ZnTe y 5.5 MC/ciclo para el CdTe (por la combinación de tiempos utilizada).

De la tabla 1 se observa que la fracción molar de Zn medida excede a la estimada; resultado que puede suge-

rir la existencia de un proceso de sustitución de los átomos de Cd por los de Zn.



**Fig. 7.** Micrografía electrónica de transmisión de la sección transversal de una heteroestructura de CdZnTe/GaAs. En la parte superior izquierda se muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente. En la parte inferior se muestran magnificaciones de diferentes regiones relevantes. Una dislocación esta indicada por una flecha.

**Tabla I**

Secuencia de ciclos, espesor y fracción molar de Zn de las muestras de CdZnTe. Todas las muestras tienen 120 ciclos elementales con 10 s de exposición a las fuentes elementales y 3 s en los agujeros de purga.

Muestra	m (ZnTe)	n (CdTe)	Espesor medido (nm)	Espesor estimado (nm)	Fración molar de Zn medida	Fración molar de Zn estimada
C75	0	1	180	214	0	0
C32	1	2	159	155	0.11	0.08
C41	2	2	100	125	0.14	0.15
C38	1	3	129	170	0.18	0.05
C58	3	3	72	125	0.24	0.15
C39	2	3	124	143	0.62	0.11
C20	1	1	120	125	0.64	0.15
C33	2	1	109	96	0.84	0.27
C56	3	2	66	107	0.85	0.21
C46	3	1	89	81	0.87	0.35
C9	1	0	36	36	1	1

Este proceso fue estudiado en detalle utilizando una técnica de crecimiento de alta tecnología (MBE)<sup>28</sup>. Para esto se crecieron pozos cuánticos y se realizaron estudios de caracterización estructural y óptica.

## 8 Conclusiones

Se presenta el crecimiento de los semiconductores del tipo II-VI ZnTe, CdTe y CdZnTe. El método utilizado es la sublimación a corta distancia empleando fuentes elementales y condiciones isotérmicas. Estas condiciones



permitieron la obtención de un régimen autorregulado con el cual se obtuvieron capas muy finas de estos semiconductores (en el rango de las decenas de nanómetros) con muy buen control del espesor. Tanto los tiempos de exposición a las fuentes elementales como los tiempos de purga juegan un papel importante en relación con el mecanismo de regulación. Esto es particularmente importante en el caso del CdTe donde la regulación se obtiene para tiempos de purga grandes y tiempos de exposición pequeños. En este caso el crecimiento es regulado en el proceso de desorción. Además se evidenció la dificultad de controlar la composición en las aleaciones de CdZnTe debido a que los átomos de Cd pueden ser desplazados por los de Zn, obteniéndose un corrimiento de la composición hacia valores grandes de Zn. Esta técnica de crecimiento puede ser promisoría para la obtención de diferentes tipos de nanoestructuras semiconductoras debido al magnífico control del espesor y al hecho de que exista un mecanismo de regulación.

## Referencias

- Suntola T. *et al.*, U.S. Patent 4058430 (1977); Yokohama *et al.*, U.S. Patent 5483919 (1996); Kim *et al.*, U.S. Patent 6306216 (2001).
- Herman, M. Sitter, H. "Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status" (Springer Series in Materials Science, Vol 7) Springer Verlag, Segunda edición (1997).
- Mayer, E.J. Pelekanos, N. Khul, J. Magnea, N. Mareitte, H. Phys. Rev. B 51, 17263 (1995).
- Kozlovsky, V.I. Krysa, A.B. Korostelin, Yu.V. Sadofyev, Yu.G., J. Crystal Growth 214–215, 35 (2000).
- Miles, R. H. Wu, G. Y. Johnson, M. B. McGill, T. C. Faurie, J. P. Sivananthan, S., Appl. Phys. Lett. 48, 1383 (1986).
- Levy, M. Amir, N. Khanin, E. Nemirovsky, Y. Beserman, R., J. Crystal Growth 197, 626 (1999).
- Cohen, K. Stolyarova, S. Amir, N. Chack, A. Beserman, R. Weil, R. Nemirovsky, Y., J. Crystal Growth 198-199, 1174 (1999).
- Sadowski, J. Herman, M. Appl. Surf. Sci. 112, 148 (1997).
- Sadowski, J. Herman, M. Thin Solid Films 306, 266 (1997).
- de Melo, O. Hernández, L. C. Hernández, L. Sánchez, M. Peña-Sierra, R. Romero-Paredes, G. Larramendi, E. M., Surface Science and its Applications: Proc. of the IX Latin American Congress, World Scientific Publishers (2000) 175.
- Larramendi, E. M. Purón, E. Hernández, L. C. Sánchez, de Roux, M. S. de Melo, O. Romero-Paredes, G. Peña-Sierra, R. Tamura, M. J. Crystal Growth 223, 447 (2001).
- de Melo, O. Purón, E. Sánchez, M. Larramendi, E. M. Hernández, L. C. Tobeñas, S., Modern Phys. Lett. B, 15, 579 (2001).
- Larramendi, E. M. Purón, E. de Melo, O., Phys. Status Solidi B 230, 339 (2002).
- Tobeñas, S. Larramendi, E. M. Purón, E. de Melo, O. Cruz-Gandarilla, F. Hesiquio-Garduño, M. Tamura, M. J., Crystal Growth 234, 311 (2002).
- Fernández-Lima, F. Larramendi, E. M. Purón, E. Pedrero, E. de Melo, O. Baptista, D. L. Zawislak, F.C., J Crystal Growth 253, 89 (2003).
- Larramendi, E. M., de Melo, O., Hernández Vélez, M. and Tamargo, M.C., Journal of Applied Physics 96, 7164 (2004).
- Larramendi, E. M., Tesis de doctorado, Contribuciones a la epitaxia a capas atómicas de los compuestos semiconductores II-VI, Universidad de La Habana (2004)
- de Melo O., Larramendi E. M., Certificado de Autor de Invención No. 23135, OCPI (2006)
- Suntola, T. en "Atomic Layer Epitaxy". Handbook of crystal growth. Ed. Hurle, D.T.J. Elsevier Science. Vol. 3 (1994) 601.
- de Melo, O., Universidad de La Habana, Crecimiento de semiconductores II-VI a base de Teluros, Tesis de doctorado (1992).
- Matvéev A. N. "Física Molecular" Editorial Mir (1987) 412.
- Kima, T.W. Lee, D.U. Choa, J. Lim, Y.S. Lee, J.Y. Park, H.L., J. Physics and Chemistry of Solids 60, 857 (1999); Kim, T.W. Park H.L Lee, J.Y., Appl. Phys. Lett. 64, 2526 (1994)
- de Melo, O. Sanchez, E. Rodriguez, H. De Roux, S. Rabago Bernal, F. Ruiz-Garcia, J., Mat. Chem. Phys., 59, 120 (1999).
- Larramendi, E. M. Purón, E. de Melo, O., Semiconductor Science and Technology 17, 8 (2002).
- Gregg S. J. Sing, K. S. W., Academic Press Inc. (London) LTD, 42 (1982)
- Daudin, B. Brun-Le Cunff, D. Tatarenko, S., Surface Science 352-354, 99 (1996).
- Herman, M. A. Sadowski, J.T. Kozhukhov, A.V., J. Crystal Growth. 174, 768 (1997).
- Larramendi, E. M., de Melo, O. and Hernández-Calderón, I., Physica status solidi (b) 242, 1946 (2005); Larramendi, E. M., de Melo, O. and Hernández-Calderón, I., Physica status solidi (b) 242, 1824 (2005).