

Estudio de la cinética de adsorción del zinc en el crecimiento por epitaxia de capas atómicas de $Zn_xCd_{1-x}Se$

Resumen

El desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, cuya región activa está constituida por estructuras cuánticas, está fuertemente modulado por la capacidad de fabricar dichas estructuras con una alta calidad cristalina, con un alto control de la composición química y, sobre todo, con gran reproducibilidad. En este sentido, las técnicas de crecimiento epitaxial constituyen la piedra angular en el desarrollo tecnológico que supone la nanotecnología. En este trabajo se plantean, en general, los diferentes procesos químicos y físicos que tienen lugar durante un crecimiento por epitaxia de capas atómicas (*Atomic Layer Epitaxy* [ALE]) de pozos cuánticos ultradelgados (*Ultra-Thin Quantum Wells* [UTQW]) de $Zn_xCd_{1-x}Se$ y se estudian, en particular, la cinética del proceso de adsorción del zinc (Zn) dentro de la estructura cristalina en términos de una ecuación de reacción de primer orden que define la composición de la estructura en función de la temperatura del sustrato y del flujo de átomos de zinc. Se obtienen los valores para la energía de activación, el factor preexponencial y la constante de adsorción del zinc. La composición química de los UTQW es uno de los parámetros más importantes para el diseño de estructuras cuánticas, ya que define la energía de emisión en potenciales aplicaciones optoelectrónicas.

Palabras clave: epitaxia de capas atómicas, epitaxia de haces moleculares, pozos cuánticos, aleaciones ternarias semiconductoras, optoelectrónica.

Summary

The development of electronic and optoelectronic devices whose active region is made up quantum structures, is extremely modulated by the capability of manufacturing such structures with a high-crystalline quality, with a high control in their chemical composition and above all with a high reproducibility. In that sense, the epitaxial growth techniques are the corner in the technological development that the nanotechnology assumes. In general, this document shows the different physical and chemical process that take place during the epitaxial growth of atomic layers (*Atomic Layer Epitaxy* [ALE]) of ultra-thin quantum wells (*Ultra-Thin Quantum Wells* [UTQW]) of $Zn_xCd_{1-x}Se$ and the kinetic in the process of zinc (Zn) absorption is particularly studied within the crystalline structure in terms of a first order equation reaction that defines the composition of the structure, the composition according to the substrate temperature and the zinc atoms flow. The figures for the energy activation are calculated, the pre-exponential factor and the zinc absorption constant. The chemical composition of the UTQW is one of the most important parameters for the quantum designs because it defines the energy emission in potential optoelectronic applications.

Key Words: Atomic Layer Epitaxy, molecular beams epitaxy, quantum wells, semi-conducting ternary alloys, and optoelectronic.

Introducción

La ciencia de la electrónica surgió en 1883, con la invención de las válvulas al vacío (también llamadas válvulas termo-iónicas), por parte de Thomas Edison. A partir de la válvula al vacío se desarrollaron dos dispositivos electrónicos fundamentales: el kenotrón (después llamado diodo), inventado por John A. Fleming, que permitió rectificar señales alternas, y el audión (comúnmente denominado triodo), por Lee De Forest, con el cual se pudieron amplificar señales.

El intento por mejorar el funcionamiento del triodo llevó a la invención de otros tantos dispositivos, como los tetrodos, los pentodos, los hexodos, los heptodos, etc. Lo realmente importante es que estos rectificadores/amplificadores dieron lugar a la invención de la radio, la televisión, las centrales telefónicas, los computadores y, en general, a toda la industria electrónica, a la cual hoy estamos tan acostumbrados.

Claude Shannon, por otra parte, demostró en 1938 que las operaciones booleanas se pueden representar mediante la combinación de circuitos conmutadores eléctricos y, en 1943, se logró implementar esta tecnología por medio de tubos al vacío, lo que desembocó en el primer computador digital, llamado *Electronic Numerical Integrator and Calculator* (ENIAC), diseñado por John W. Mauchly y J. Eckert. Posteriormente, en 1946, estos dos científicos, basados en la *máquina de von Neumann*,

construyeron el primer computador con capacidad de almacenamiento de memoria, el *Electronic Discrete Variable Automatic Computer* (EDVAC). Este tipo de computadores ocupaban alrededor de 28 m³, consumían 25 kW, realizaban 5.000 operaciones por segundo, estaban constituidos por 17.000 válvulas al vacío y costaban varios cientos de miles de dólares.

En 1947, la historia de la electrónica —y quizá de la humanidad— se dividió en dos: J. Bardeen, W. Brattain y W. Shockley inventaron el transistor (TRANSfer resISTOR), por lo que recibieron el Premio Nobel de Física, en 1956. Un transistor está construido por un material semiconductor, generalmente silicio, que puede cambiar su conductividad eléctrica en función de un voltaje externo aplicado. En estado normal, el semiconductor es aislante, pero cuando se le aplica un determinado voltaje, se convierte en conductor y permite que la corriente eléctrica fluya a través de él. De esta manera funciona como un interruptor electrónico. Es decir, el equivalente, en estado sólido, al triodo de De Forest.

A partir de la aparición del transistor surgió la segunda generación de computadores: más rápidos, más ligeros y más eficientes energéticamente hablando. Ejemplo de estos son el *Transistorized Digital Computer* (TRADIC) y el PDP-1, primer videojuego desarrollado por la empresa Digital Equipment Corporation (DEC). La velocidad de procesamiento de los computadores de segunda generación es de varios millones de operaciones por segundo (MHZ).

Posteriormente, en 1958, el ingeniero J. Kilby (Premio Nobel de Física en el 2000) desarrolló el concepto de circuito integrado, una pastilla semiconductora, comúnmente llamada chip, en la que se encuentran varios transistores, diodos, condensadores y resistencias sobre la misma base y conectados sin necesidad de cables. En su primera etapa los circuitos integrados reunían alrededor de diez transistores en un solo chip (*Small Scale Integration* [SSI]).

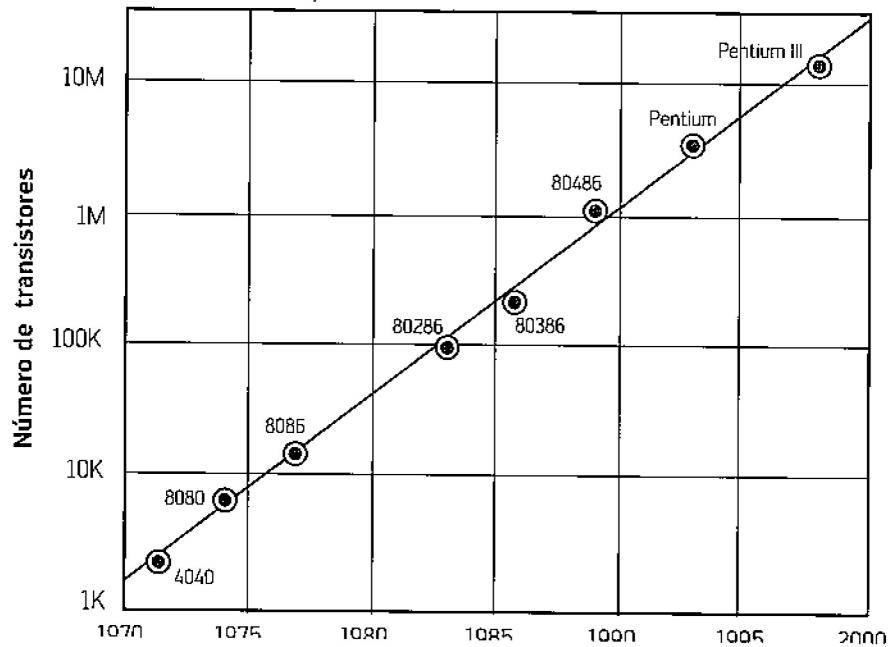
La integración a esta escala fue crucial, en particular, en el desarrollo de los programas espaciales. Por ejemplo, en el programa Apolo se desarrolló el Apollo Guidance Computer (AGC), que fue el primer computador que podía controlar, en tiempo real, todas las funciones de navegación de las naves espaciales. La tecnología de los circuitos integrados

permitió la "miniaturización" de complejos circuitos electrónicos en un espacio muy pequeño, con un peso mínimo, poco consumo de energía y, principalmente, a un costo muy bajo.

En 1965, G. E. Moore, cofundador de Intel (INTEgrated ELelectronics), previó que durante los siguientes diez años el número de componentes en un chip se duplicaría cada 18 meses (Figura 1). Lo realmente sorprendente —y por eso se le conoce como Ley de Moore— es que los circuitos integrados, en su evolución a la *integración a ultra gran escala* (ULSI, por su sigla en inglés) siguió la predicción de Moore. Se pasó de fabricar circuitos integrados constituidos por 2.300 transistores (Intel 4004) en 1971 a fabricarlos con cerca de 600.000.000 transistores (Intel-Itanium 2), en el 2004.

Figura 1

Grado de integración en función del tiempo que confirma la llamada Ley de Moore



Fuente: tomado de <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>.

La pregunta obvia en este punto es: ¿la Ley de Moore seguirá siendo válida en los próximos años? Se puede responder, parcialmente, que sí: se podrá seguir duplicando el número de transistores en un chip cada 18 meses; pero para ello se requiere toda una nueva tecnología basada en estructuras

cuánticas. Se espera que la Ley de Moore sea siendo válida más allá del año 2015, a través de la construcción de chips cuyos transistores están formados por pozos cuánticos de aproximadamente 100 nm de espesor. Es decir, sobre la base de la nanoelectrónica.

Las nanoestructuras, la mecánica cuántica y los semiconductores

La nanociencia se puede definir, en términos generales, como la capacidad de entender y controlar los procesos físicos, químicos y biológicos que se llevan a cabo en sistemas con dimensiones de entre 1 y 1.000 nanómetros, donde los fenómenos cuánticos determinan el comportamiento físico del sistema.

Para entender los conceptos básicos sobre los que se basa la nanoelectrónica se presentan algunos aspectos importantes de la física cuántica. Ante todo, es necesario revisar los conceptos de partícula y de onda. Las partículas (puntuales) son un concepto de la física clásica en el cual a un punto (geométrico) se le asigna una masa de tal forma que su movimiento se describe mediante la mecánica de Newton. En principio, según la mecánica clásica, se puede determinar con absoluta precisión la posición y la velocidad de la partícula en cualquier instante de tiempo.

Por otra parte, las ondas se consideran una perturbación que viaja por el espacio. A diferencia de las partículas, las ondas se distribuyen por todo el espacio y están caracterizadas por su frecuencia y su longitud de onda. Sobre estos conceptos la física cuántica establece dos hipótesis fundamentales. En primer lugar, M. Planck, en 1900, planteó la hipótesis de que la energía de las ondas electromagnéticas está cuantizada, es decir, las ondas se comportan como un flujo de partículas sin masa que viajan a la velocidad de la luz y que transportan una energía bien definida que depende de la frecuencia de la onda electromagnética. A este tipo de partículas se les llama fotones.

En segundo lugar, L. de Broglie, en 1923, planteó la hipótesis de que a una partícula (un electrón, por ejemplo) se le puede asignar una frecuencia que es inversamente proporcional a su momento (la masa de la partícula multiplicada por su velocidad). Por lo tanto, a la materia se le pueden asociar propiedades ondulatorias. Estas dos hipótesis definen lo que se conoce en mecánica cuántica como la dualidad onda-partícula: la radiación electromagnética, bajo

ciertas circunstancias, se comporta como partícula y las partículas, bajo ciertas circunstancias, se comportan como ondas.

La hipótesis de De Broglie fue confirmada experimentalmente en 1927 por C. Davisson y L. Germer. Por su parte, la hipótesis de Planck fue demostrada por medio del efecto fotoeléctrico. Estos planteamientos llevan, intuitivamente, a pensar que si un electrón tiene propiedades ondulatorias, entonces su comportamiento se debe poder describir mediante las teorías desarrolladas para describir los fenómenos ondulatorios.

Un ejemplo típico de comportamiento ondulatorio es una cuerda que se fija en los extremos y se hace vibrar (una cuerda de guitarra o de piano) de modo que, dependiendo de la longitud, la masa de la cuerda y de la tensión con la que esté sujeta, comenzará a vibrar con una frecuencia que es la superposición de una frecuencia fundamental y los modos normales de oscilación (múltiplos enteros de la frecuencia fundamental). El equivalente cuántico de la cuerda oscilante es un pozo cuántico, es decir, una partícula confinada a una región del espacio con dimensiones semejantes a su longitud de onda de De Broglie. La energía de la partícula confinada estará cuantizada, de manera equivalente a los modos normales de oscilación en una cuerda vibrante, de modo que sólo podrá tener ciertos valores discretos de energía bien definidos que dependen principalmente del ancho del pozo y de las características fundamentales de la partícula.

La investigación, tanto básica como aplicada, en dispositivos nanoscópicos ha crecido exponencialmente en las dos últimas décadas debido, principalmente, a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. En particular, son de mucha relevancia tecnológica los pozos cuánticos semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica (dispositivos electrónicos que interactúan con la luz), que en general se forman poniendo una capa subnanométrica de un material semiconductor, como CdSe (el pozo), entre otro material semiconductor, como el ZnSe (las barreras) (Hernández-Calderón *et al.*, 2005). Un ejemplo muy

importante de este tipo de dispositivos son los diodos emisores de luz (LEDs, por su sigla en inglés) que son muy eficientes conversores de energía eléctrica en energía óptica y que son ampliamente usados en diferentes aplicaciones (el lector óptico de un CD o un DVD, las pantallas gigantes, los semáforos, etc.).

Epitaxia de haces moleculares

Actualmente, las técnicas epitaxiales se usan ampliamente en el desarrollo de dispositivos cuánticos, porque permiten fabricar estructuras con una alta calidad cristalina, con un alto control de la composición química y con gran reproducibilidad. En un crecimiento epitaxial se expande una película delgada de sólo unos cuantos nanómetros de espesor sobre un sustrato cristalino que está a una temperatura T_s (temperatura de sustrato). En condiciones adecuadas, en un crecimiento epitaxial la película es inducida a reproducir la estructura cristalina del sustrato (autoensamblaje) de modo que se pueden definir dos tipos de crecimientos epitaxiales: la homoepitaxia, en la cual el sustrato y la película son del mismo material y, por lo tanto, tienen la misma constante de red, el mismo coeficiente de expansión térmica y la misma estructura cristalina, y la heteroepitaxia, donde el sustrato y la película son de materiales distintos y, por lo tanto, tienen diferentes constantes de red y coeficientes de expansión térmica.

Uno de los métodos de crecimiento epitaxial más difundidos en la actualidad es la epitaxia de haces moleculares (o *Molecular Beam Epitaxy* [MBE]), en la cual la cámara de crecimiento está bajo condiciones de ultra alto vacío (*Ultra High Vacuum* [UHV]), es decir, la presión residual dentro de la cámara de crecimiento es del orden de 10^{-11} torr. Esta técnica fue desarrollada en la década de los setenta (Cho, 1971 y 1975) como un método de crecimiento que permite obtener estructuras semiconductoras con un alto grado de pureza y calidad cristalina.

En la actualidad, es una de las técnicas más importantes dentro de la nanotecnología, debido a

que permite producir películas delgadas y estructuras cuánticas con interfaces abruptas, por la poca interdifusión en las interfaces; porque permite tener un buen control sobre el espesor de la película, dada la baja razón de crecimiento que es típicamente de algunos ángstrom ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$) por segundo, dependiendo principalmente de T_s y de la razón de flujos, y por la posibilidad de combinar diferentes técnicas de caracterización dentro de la cámara de crecimiento. Por ejemplo, la difracción de electrones de alta energía (o *Reflection High Energy Electron Diffraction* [RHEED]), la elipsometría.

Por otra parte, se pueden hacer, además, experimentos de difracción de electrones de baja energía (o *Low Energy Electron Diffraction* [LEED]), de espectroscopia electrónica Auger (o *Auger Electron Spectroscopy* [AES]) y de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (o *X-ray Photoelectron Spectroscopy* [XPS]) dentro del sistema de MBE, aunque no necesariamente dentro de la cámara de crecimiento.

En la Figura 2 se muestra, esquemáticamente, un sistema MBE. Como se puede observar en la figura, el sistema se puede dividir en dos zonas básicas en función de los procesos físicos que se llevan a cabo en cada una de ellas.

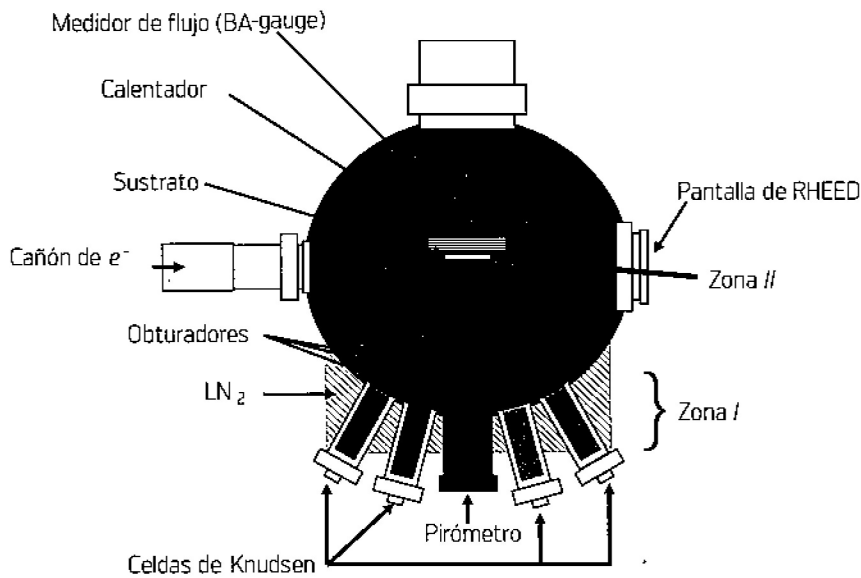
Zona I. Generación de los haces moleculares

Los elementos o compuestos químicos que constituyen la película son introducidos en forma de haces moleculares obtenidos al evaporar una fuente, en general sólida, que se encuentra dentro de un receptáculo llamado la celda de efusión o celda de Knudsen (Knudsen, 1909), en la que se puede controlar la temperatura con resolución de menos de un grado centígrado y, por lo tanto, permite un control muy preciso del flujo de átomos o moléculas que llegan al sustrato.

El cambio en el flujo debido a una variación de la temperatura depende principalmente del material. Por ejemplo, para el zinc (Zn) una variación en la temperatura de la celda de efusión de 1°C produce un cambio en el flujo del orden del 10%.

Figura 2

Vista esquemática de un sistema de epitaxia de haces moleculares



El haz generado por una celda de efusión está compuesto por monómeros para elementos del grupo II y por moléculas poliatómicas para elementos del grupo VI. El selenio (Se), que en términos de la cantidad de especies moleculares presentes en su fase vapor es de los elementos más complicados de la tabla periódica, presenta una serie de moléculas poliatómicas Se_n ($2 \leq n \leq 8$) (Berkowitz y Chupka, 1968). Por esta razón se ha propuesto, en algunos trabajos, usar para el Se una celda de efusión especial llamada *cracked cell*, que permite que lleguen al sustrato únicamente dímeros de Se, pues se observa una mayor razón de crecimiento con el mismo flujo (Cheng *et al.*, 1990). Las celdas de efusión deben satisfacer dos características principales:

i) El haz molecular que llegue al sustrato debe ser espacialmente uniforme. De esta condición depende, principalmente, la buena calidad, en términos de homogeneidad, de las películas crecidas por MBE. Esta condición, a su vez, está relacionada con el diseño de la celda de efusión (Shen, 1978) y con una relación geométrica entre las celdas y el sustrato (Herman, 1982) definida por el sistema. Con el fin de aumentar la uniformidad del haz, generalmente, durante

los crecimientos se hace rotar el sustrato en dirección axial.

ii) El haz molecular debe ser estable temporalmente. De esta característica depende el poder tener un buen control en la composición química en aleaciones ternarias y un buen control de la razón de crecimiento.

Las diferentes celdas de efusión están aisladas térmicamente con nitrógeno líquido (LN_2), con el fin de evitar un sobrecalentamiento de la celda por efecto del calentamiento de las otras. Hay que anotar que este aislamiento térmico en realidad se extiende sobre toda la cámara de crecimiento y actúa, además, como una trampa fría recolectora de impurezas residuales. Cada celda cuenta con un obturador (*shutter*) que permite interrumpir abruptamente el haz molecular.

Por otra parte, el desarrollo de la llamada ciencia y tecnología de vacío depende fundamentalmente de la capacidad de diseñar dispositivos de medición de presiones muy bajas. En este sentido, el desarrollo de los medidores de presión tipo Bayard-Alpert (o *Bayard-Alpert Ionization Gauge* [BA-gauge]) (Bayard y Alpert, 1950) fue uno de los acontecimientos que más contribuyeron al desarrollo de las técnicas de UHV. En un sistema MBE el

flujo atómico o molecular que sale de las celdas de efusión se mide con BA-gauge.

Zona II. Superficie del sustrato donde se cristaliza la estructura

Dado que el sustrato está a una temperatura T_s mayor que la temperatura de las celdas de efusión, el proceso de crecimiento por MBE es un proceso que se lleva a cabo fuera del equilibrio térmico y, por lo tanto, las especies químicas constituyentes, en forma de haces moleculares, interactúan simultáneamente con la superficie caliente del sustrato. Por ende, pueden presentarse uno de los siguientes eventos:

- i) Las especies, moleculares o atómicas, pueden ser adsorbidas por el sustrato. La adsorción se define como un proceso de reacción o interacción entre una superficie limpia y un gas a baja presión. Dependiendo del tipo de interacción los átomos o moléculas pueden ser:

Quimisorbidas: cuando los átomos del gas adsorbido forman enlaces químicos (iónicos o covalentes) con los átomos de la superficie sin deformar de manera significativa el arreglo atómico superficial. Los procesos en los cuales los átomos quimisorbidos penetran en la estructura cristalina del material que limita la superficie del sustrato se llaman procesos de quimisorción con reordenamiento.

Fisisorbidas: proceso en el cual los átomos del haz molecular son débilmente adsorbidos por los átomos de la superficie. La interacción en los procesos de fisisorción son producto de interacciones tipo Van Der Waals. Los procesos de fisisorción son importantes a baja temperatura.

- ii) Migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas.
- iii) Las especies adsorbidas, dependiendo de T_s y del tipo de adsorción, pueden ser desorbidas de la superficie del sustrato e ir a formar parte de la presión residual de la cámara de crecimiento.

Las especies desorbidas son, por supuesto, las mismas que las especies adsorbidas aunque con diferentes composiciones moleculares. La razón de desorción de una especie química es un proceso que, a orden cero, se describe por una ecuación tipo Arrhenius de la forma (Herman *et al.*, 1985):

$$R_{des}(T_s) = A e^{\frac{-E_a}{K_B T}} \quad (1)$$

Donde E_a es la energía de activación de la desorción, A es el factor de frecuencia y K_B la constante de Boltzman. Otro de los parámetros importantes en los procesos de desorción es el tiempo de residencia, definido como el tiempo promedio que una especie permanece en la superficie antes de ser desorbido, a una T_s determinada. Se ha observado, para el ZnSe, que la razón de desorción del Se aumenta más rápidamente que la correspondiente al Zn al aumentar T_s (DePuydt *et al.*, 1987). Esto, a su vez, implica que es más estable una superficie terminada en Zn que una terminada en Se (Tóth *et al.*, 1992).

Gran parte del análisis de los procesos de crecimiento en MBE, tanto experimentales (Arthur, 1977) como de simulaciones numéricas (Singh *et al.*, 1986), fueron desarrollados para estructuras III-V. Sin embargo, es razonable pensar que los mismos mecanismos físicos de crecimiento siguen siendo válidos para estructuras II-VI (Singh y Bajaj, 1986). La diferencia básica entre el crecimiento de semiconductores III-V y II-VI es que en los primeros la razón de incorporación de los cationes es muy cercana a la unidad, mientras que en los segundos la incorporación aniónica es más favorable, debido a que la presión de vapor de los elementos del grupo II y Ia de los del grupo VI es más alta que la presión de vapor de los elementos del grupo III y V (Herman *et al.*, 1985).

Tanto en las simulaciones numéricas como en los análisis experimentales de los procesos de crecimiento, uno de los parámetros más importantes es el coeficiente de pegado, definido como la

probabilidad de que un átomo que llegue a la superficie sea adsorbido. Una forma de aumentar la incorporación de una especie de átomos es aplicar un flujo muy alto de la especie. Por ejemplo, se ha confirmado para el ZnSe que el coeficiente de pegado de los cationes es aproximadamente igual a uno cuando la razón de flujo entre los aniones y los cationes es del orden de diez y T_s es del orden de 275°C (Venkatasubramanian *et al.*, 1989).

Finalmente, es necesario aclarar que la elección adecuada del sustrato, tanto del material como de la orientación, es fundamental para obtener una muestra con buena calidad cristalina. Además, en el caso de estructuras para aplicaciones ópticas, generalmente se necesita que el sustrato sea transparente a las longitudes de onda de interés y que tenga un índice de refracción menor.

Epitaxia de capas atómicas

Desde el reporte de la fabricación de una película delgada de ZnS (Suntola y Antson, 1977) usando la técnica de epitaxia de capas atómicas (o *Atomic Layer Epitaxy* [ALE]), este tipo de crecimiento se ha constituido en un método estándar en la fabricación de películas delgadas de alta calidad tanto de compuestos II-VI (Pessa y Jylha, 1984; Ahonen *et al.*, 1980) como III-V (Bedair *et al.*, 1985). En sí, la ALE no es una nueva técnica de crecimiento epitaxial, sino una modificación ingeniosa de la ya existente técnica de MBE, en la cual el sustrato es secuencialmente expuesto al flujo, atómico o molecular, de uno solo de los elementos constituyentes.

ALE es una técnica de crecimiento epitaxial autorregulada (Tischler y Bedair, 1986) que permite controlar el crecimiento capa por capa. A diferencia de técnicas de crecimiento epitaxial convencionales, en la ALE el espesor de la película se controla mediante la saturación superficial que se obtiene al exponer la superficie a flujos alternos e individuales de los elementos constituyentes. También permite controlar la composición en las aleaciones ternarias por medio del número de ciclos depositados de un elemento constituyente en particular (Pessa *et al.*,

1981) y no depende, como en el caso de MBE, de la razón de flujos.

Además, en la técnica ALE se puede llevar a cabo el crecimiento de estructuras a relativamente bajas temperaturas aumentando la movilidad superficial de las especies adsorbidas (Hartmann *et al.*, 1996) y, por lo tanto, disminuyendo la rugosidad de la superficie. Por todo lo anterior, ALE es una técnica ideal en la fabricación de perfiles abruptos de dopaje (δ -doping), heterouniones, pozos cuánticos y superredes con interfaces abruptas, que controlan el crecimiento con resolución de una monocapa (1 ML=constante de red /2).

Durante un crecimiento ALE se expone la superficie, durante un lapso determinado, al flujo de uno de los elementos constituyentes; posteriormente, se deja un tiempo de reposo o tiempo muerto, y se procede a exponer la superficie al flujo de otro de los elementos constituyentes. Este proceso se repite cíclicamente hasta completar el espesor buscado de la estructura. El tiempo muerto que se deja entre la exposición de un elemento y otro permite la reevaporación de los átomos que están débilmente ligados a la superficie y es uno de los parámetros más importantes en esta técnica de crecimiento.

Existen variaciones de ALE que definen otro tipo de técnicas epitaxiales, como la epitaxia de migración enriquecida (o *Migration Enhanced Epitaxy* [MEE]) (Liija *et al.*, 1989; Horikoshi y Kawashima, 1989), en la que no se dejan tiempos muertos; la epitaxia de monocapas autorreguladas (o *Self-Limiting Monolayer Epitaxy* [SME]) (Faschinger *et al.*, 1993), que deja la superficie expuesta permanentemente al flujo de uno de los elementos constituyentes, o la epitaxia de submonocapas de haces pulsados (o *Submonolayer Pulsed Beam Epitaxy* [SPBE]) (López-Luna *et al.*, 2004), en la que se controla la composición de pozos cuánticos de Zn_xCd_xSe por medio de ciclos de la forma Cd-Zn-Se.

Por otra parte, la técnica ALE se considera un proceso de crecimiento "digital", en el sentido de que el grosor de la estructura es determinado por el número de ciclos de exposición, a diferencia de

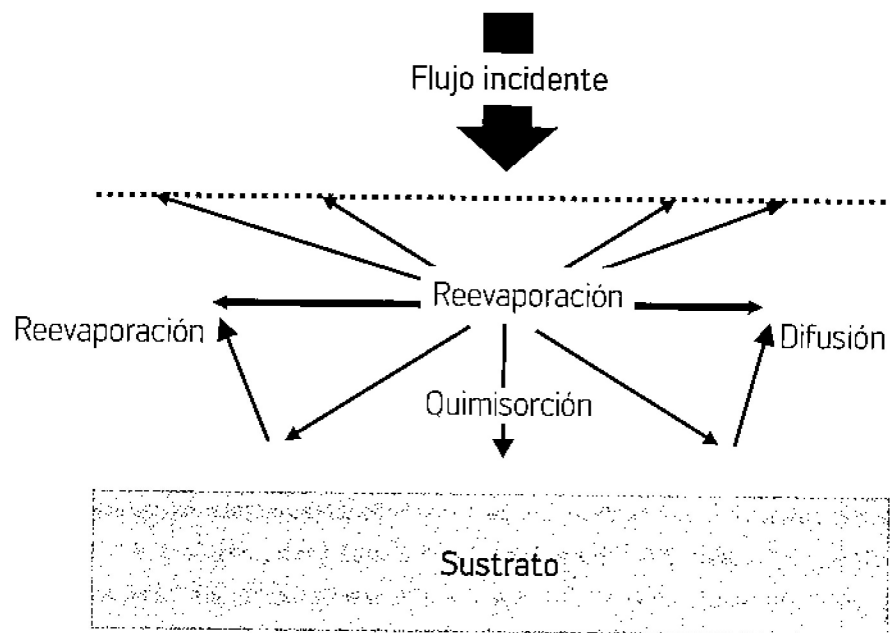
la técnica MBE, en la cual el grosor de la estructura está determinado por el tiempo de crecimiento, por la temperatura de sustrato y por la razón de flujos de los elementos constituyentes.

La dinámica de crecimiento en ALE se puede modelar de la siguiente manera (Figura 3): la superficie, a una temperatura T_s , se expone al flujo de uno de los elementos constituyentes (primer pulso), de modo que por procesos de quimisorción

entre los átomos de la superficie y los átomos que definen el pulso atómico o molecular, se forma una capa atómica de este elemento sobre la superficie. Los átomos que siguen llegando a la superficie (después de que se ha formado la primera capa atómica) tienden a interactuar muy débilmente con la superficie mediante procesos de fisorción o de quimisorción (enlaces II-II o II-VI) y sufren de reevaporación y de difusión superficial (Nelson, 1987).

Figura 3

Representación esquemática de los principales procesos físicos y químicos durante un crecimiento ALE



Si T_s es lo suficientemente alta y la diferencia en energía entre los enlaces es grande (los enlaces II-VI son mucho más fuertes que los enlaces II-II o VI-VI), se puede llegar a una condición de equilibrio en la cual sólo los átomos de la primera capa atómica son quimisorbidos por la superficie, mientras que los átomos fisorbidos se reevaporan durante el tiempo muerto. Algunas veces se plantea la dinámica de crecimiento en términos de la diferencia entre las presiones de vapor de los elementos constituyentes y la presión de vapor del compuesto que forman, a una T_s determinada.

Como la presión de vapor de los elementos del grupo II y los del grupo VI es relativamente

alta (respecto a los de los grupos III y V) y la de los compuestos II-VI es relativamente baja, entonces, debido al ambiente de UHV, el sistema tiende a eliminar los átomos que no estén quimisorbidos en la superficie.

Para el caso del compuesto binario ZnSe, se expone la superficie a flujos de Zn y de Se secuencialmente, con un tiempo muerto determinado entre cada exposición. Si una superficie terminada en átomos de Zn es expuesta a un flujo Zn, y T_s es lo suficientemente alta, los débiles enlaces quasi metálicos Zn-Zn serán rotos, los átomos de Zn no serán quimisorbidos y el coeficiente de pegado para el Zn será igual a cero. Se interrumpe el flujo de Zn y se

deja un tiempo muerto durante el cual el ambiente de UHV se encarga de evacuar el flujo residual de átomos de *Zn*.

En el segundo pulso se expone la superficie al flujo de moléculas de *Se* que pueden sufrir procesos de reevaporación y de migración o pueden ser disociadas y adsorbidas creando enlaces *Se-Zn* con los átomos de la superficie. Debido a que en esta etapa de crecimiento no se tiene una celda unitaria completa, los enlaces *Se-Zn* son más débiles que los mismos enlaces definidos en el material en bloque y, por lo tanto, son relativamente inestables a T_s (Pessa *et al.*, 1984).

Durante el tiempo de exposición al *Se*, el sistema llega a cierto equilibrio entre la superficie y el flujo de átomos incidente. En el tiempo muerto, los átomos o moléculas de *Se* que no son quimisorbidos sufren procesos de reevaporación de modo que, para obtener un buen crecimiento ALE, el tiempo muerto debe ser lo suficientemente corto para evitar que los átomos o moléculas quimisorbidas comiencen a sufrir procesos de adsorción. En el siguiente pulso, en el cual la superficie se expone a flujo de *Zn*, los átomos de *Zn* pueden ser reevaporados o pueden migrar por la superficie. Los átomos de *Zn* que se adsorben completan la celda unitaria y, por lo tanto, los enlaces *Cd-Se* son muy estables.

La temperatura de sustrato, T_s desempeña un papel fundamental dentro de los procesos de saturación superficial. Si T_s no es lo suficientemente alta como para romper los enlaces II-II y VI-VI, entonces existe la posibilidad de que crezca más de una ML, policristalina o amorfa, por ciclo. Si, por el contrario, T_s es muy alta, existe una gran probabilidad de que los enlaces II-VI sean rotos por efectos térmicos. En este caso, la cobertura superficial será menor que uno.

Otra característica de la técnica ALE es la posibilidad de desorción parcial de átomos quimisorbidos si el tiempo muerto es demasiado largo. Este hecho se suele describir diciendo que en ALE es poco probable, dependiendo principalmente de las condiciones de T_s que se puedan obtener del crecimiento

de ML completas, debido a que los átomos más volátiles (*Se* en nuestro caso) se reevaporan fácilmente y, por lo tanto, establecen un crecimiento de menos de una ML (sub-ML) por pulso. Desde este punto de vista, algunos autores afirman que la técnica de crecimiento ALE no es un proceso autorregulado, al menos, mientras no se encuentren las relaciones óptimas entre T_s , tiempo muerto y flujos de los elementos constituyentes (Herman, 1991).

Desde que se reportó el crecimiento de una película delgada de *CdSe* con estructura cúbica, los sistemas formados por pozos cuánticos (QWs) de *CdSe* entre barreras de *ZnSe* y de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ entre barreras de *ZnSe*, han sido ampliamente estudiados (Samarth *et al.*, 1989; Juza *et al.*, 1992), porque se ha demostrado que pueden usarse como región activa en dispositivos emisores de luz dentro de la región de 460-539 nm del espectro visible (Haase *et al.*, 1991). Se ha observado —en experimentos de la dependencia de la concentración de cadmio (*Cd*) en función de la razón de flujos de $Se/(Zn+Cd)$ — que en QWs de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ crecidos por MBE entre barreras de *ZnSe* aparece una disminución muy importante de la concentración de *Cd* debido a que átomos de *Cd* son sustituidos por átomos de *Zn*, en condiciones de flujo bajo de *Se*. Es decir, el coeficiente de pegado del *Cd* disminuye considerablemente si la superficie es expuesta simultáneamente a flujos de *Cd* y de *Zn* (Ivanov *et al.*, 1998). Se puede concluir, entonces, que el enlace *Zn-Se* es más estable que el enlace *Cd-Se* y que esto da lugar a una sustitución de átomos de *Cd* por átomos de *Zn* en una superficie terminada en *Cd* y, por lo tanto, siempre se obtendrán QW con una composición más alta de *Zn* que la nominal.

El fenómeno de interacción química entre el *Zn* y el *Cd* en un crecimiento ALE se ha explicado en función de la estabilidad de los enlaces entre *Zn-Se* y *Cd-Se*, teniendo en cuenta la siguiente fenomenología (Larramendi *et al.*, 2001).

- i) Si se expone una superficie de *ZnSe*, terminada en *Zn*, a un flujo de átomos de *Cd*, no se observa una adsorción de átomos de *Cd* en la superficie.

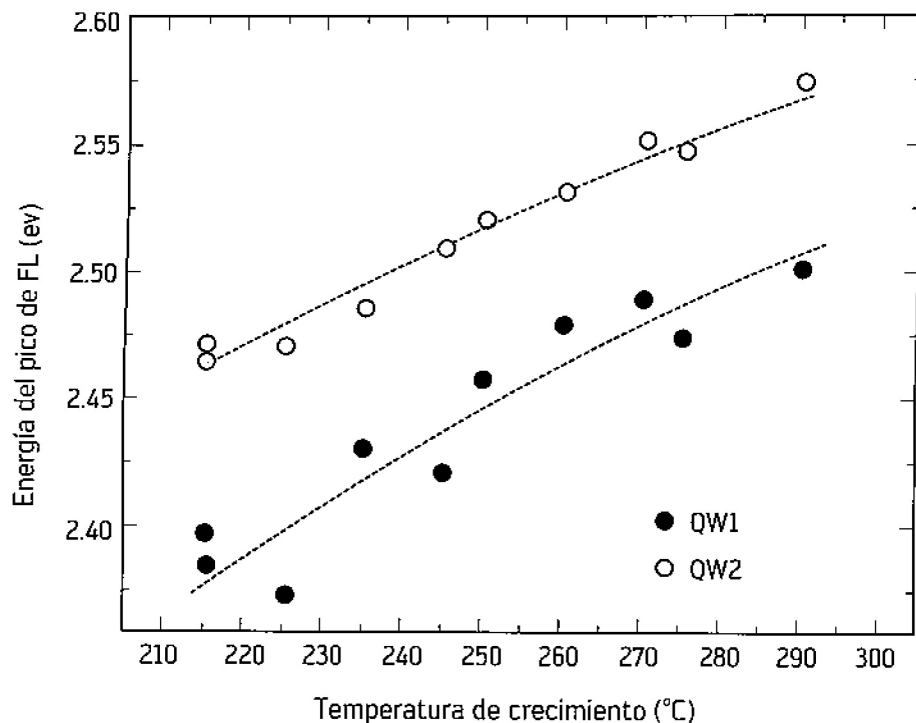
el pozo QW1 es mayor que la correspondiente concentración del QW2 como resultado de la interacción química entre los átomos de Zn y de Cd modulada por los diferentes tiempos de exposición al flujo de Zn.

Otro aspecto importante que se puede observar de la Figura 5 es que a medida que disminuye la temperatura de sustrato, la energía de los picos excitónicos de los dos pozos disminuye de manera considerable. Para el pozo QW1, la disminución es de 0,2 eV y para el QW2 de 0,11 eV. Este hecho permite concluir que el fenómeno de conmutación entre átomos de Zn y de Cd es un proceso que depende simultáneamente del tiempo de exposición a flujo de Zn y de la temperatura de sustrato.

En la Figura 6 se grafica la energía de emisión de PL para cada uno de los pozos cuánticos en función de T_s . Se observa un comportamiento claro y bien definido para la energía de emisión de cada uno de los pozos. En el caso del QW2, los valores de la emisión presentan menor dispersión respecto a una curva promedio (referencia visual en la gráfica). En el caso del QW1 se observa que a menores temperaturas, la emisión tiende a disminuir más rápidamente que en el caso del QW2. Se observa, además, que para el QW1 los valores de emisión de PL presentan una alta dispersión respecto a una curva promedio.

Figura 6

Valor de la energía del pico de fotoluminiscencia a baja temperatura en función de la temperatura de crecimiento



Nota: las líneas punteadas son una referencia visual del comportamiento de la emisión para cada uno de los pozos cuánticos.

A pesar de que, nominalmente, los flujos en todos los crecimientos fueron los mismos, se puede determinar que hubo importantes variaciones, hasta del 30%, en el flujo de Zn. Esta observación es consistente con el hecho de que para el QW2 las variaciones del flujo de Zn no producen disper-

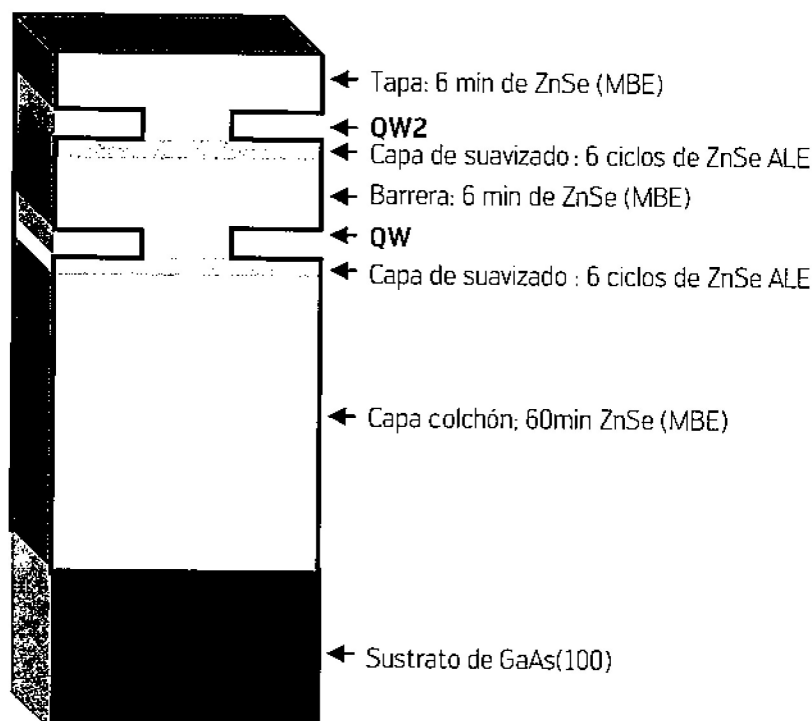
sión en los valores de emisión de PL. El tiempo de exposición al flujo de Zn en el QW2 es lo suficientemente largo como para garantizar que, a una T_s determinada, se llega, asintóticamente, a una composición de Cd límite impuesta por la temperatura. Por el contrario, para el QW1 las variaciones de flujo

- ii) Si se expone una superficie de CdSe, terminada en Cd, a un flujo de átomos de Zn, se observa que existe una sustitución (conmutación) de átomos de Cd por átomos de Zn en la superficie.
- iii) La eficiencia del proceso aumenta con la temperatura de crecimiento.

Se ha observado, además, que durante el crecimiento ALE de pozos cuánticos ultradelgados (UTQW) de ZnSe y CdTe las estructuras con el mismo espesor nominal presentan diferente emisión de fotoluminiscencia (PL) dependiendo de T_g , de modo que al aumentar esta temperatura se observa un corrimiento a mayores energías del pico excitónico en el espectro de PL (Hernández-Calderón *et al.*, 2005). Este fenómeno de corrimiento de la energía en el espectro de emisión de PL se debe al efecto de la fluctuación de la composición de los UTQW producido por la interacción entre el Zn y el Cd.

Figura 4

Representación esquemática (no a escala) de la serie de muestras crecidas para estudiar la interacción entre los átomos de Zn y de Cd*



* Todas las muestras son nominalmente idénticas y sólo se varía la temperatura de crecimiento.

Crecimiento ALE y caracterización de pozos cuánticos de ZnCdSe

Con el objetivo de estudiar las variables de las cuales depende la interacción química entre el Zn y el Cd, se realizó un conjunto de muestras en el que se varía la temperatura de crecimiento entre 200°C y 290°C. En cada muestra se crecen dos pozos, que llamaremos QW1 y QW2, formados, cada uno, por 8 períodos de la forma Cd-Se-Cd-Se-Zn-Se-Zn-Se,

que define un espesor nominal de 16 ML (46,8 Å). El tiempo de exposición al flujo de Zn es de 5 segundos para el QW1 y de 25 segundos para el QW2. Se escogieron estos tiempos debido a que se espera que en el QW1 haya una mayor concentración de Cd, debido al poco tiempo de exposición a flujo de Zn.

Sobre un sustrato de GaAs(100) tratado térmicamente, con el fin de eliminar los óxidos nativos de

de *Zn* implican que haya una mayor o menor cantidad átomos de *Zn* que pueden conmutar con átomos de *Cd*.

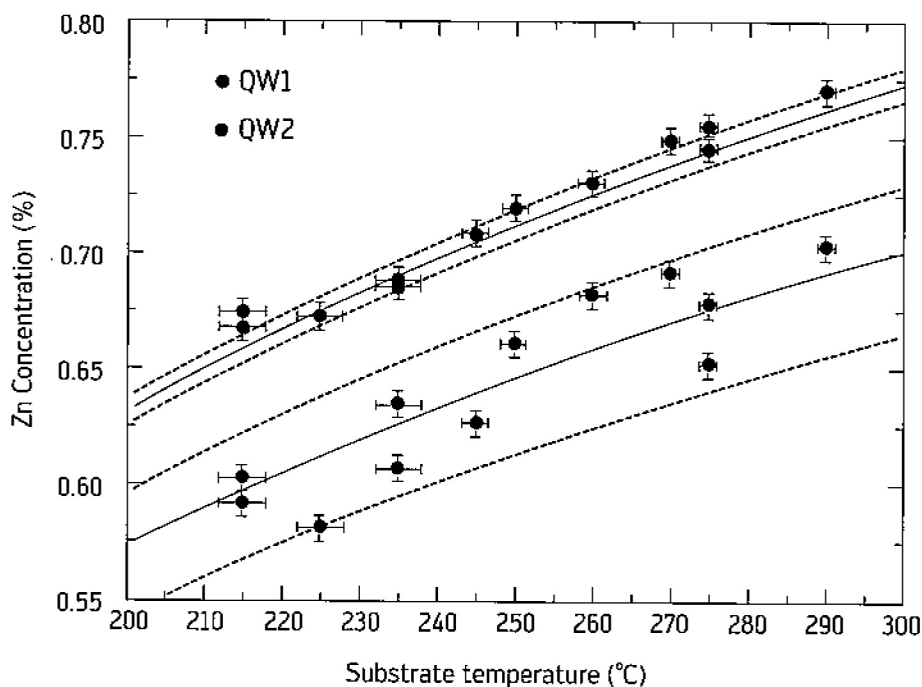
Finalmente, a partir de los picos de emisión de PL, se calcula la concentración de *Zn* en cada uno de los pozos (Figura 7). De esta gráfica se puede confirmar que:

- i) La interacción química entre los átomos de *Zn* y de *Cd* es un proceso térmicamente activado.
- ii) Dada la temperatura de crecimiento, existe un valor máximo de átomos de *Cd* que pueden ser conmutados por átomos de *Zn*.
- iii) Con un tiempo de exposición a flujo *Zn* de 25 segundos se ha llegado prácticamente al valor mínimo de concentración de *Zn*.

De acuerdo con los resultados anteriores, el proceso de interacción química entre los átomos de *Zn* y de *Cd* es un fenómeno inherente al crecimiento por ALE de estructuras de CdSe/ZnSe. Por la aproximación que se ha seguido en este trabajo, se puede disminuir su efecto bajando la temperatura de sustrato. De la Figura 7 se puede extrapolar que a una T_s de 185°C la concentración de *Zn* es del 50%, es decir, a esta temperatura se ha controlado por completo el proceso de interacción durante el crecimiento. Por supuesto, hay que verificar la calidad cristalina de la estructura, pues es muy probable que a esta temperatura se esté en el régimen de cobertura superficial de más de 1 ML por ciclo.

Figura 7

Concentración de *Zn* en función de la temperatura de crecimiento



Nota: el error en cada punto se calcula como la desviación estándar respecto a la concentración más probable.

Cinética de adsorción del *Zn*

Con el fin de describir el proceso de desorción de átomos de *Cd* debido a la exposición de la superficie a un flujo de átomos de *Zn*, se considera la capa de adsorción como una ML que contiene átomos de *Cd* y de *Se* en la cual, bajo un flujo de átomos de *Zn*, cierta

cantidad de átomos de *Cd* son desorbidos de modo que la misma cantidad de átomos de *Zn* son incorporados a la capa de adsorción obteniendo, finalmente, una ML de la aleación ternaria $Zn_xCd_{1-x}Se$.

La cinética del mecanismo de incorporación de átomos de *Zn* a la capa de adsorción se puede

plantear en términos de una ecuación de reacción de primer orden para la concentración de Zn de la forma:

$$\frac{dx}{dt} = kP_{Zn}(x_{\infty} - x) \quad (2)$$

Donde la constante de reacción se ha descrito por medio de la constante de adsorción, k , multiplicada por la presión del flujo de Zn, P_{Zn} , $x = x(T_s, t_{zn}, P_{zn})$, T_s es la temperatura del sustrato, y t_{zn} es el tiempo de exposición de la superficie al flujo de Zn.

Como se comentó anteriormente, de la Figura 7 se pueden obtener condiciones límites adecuadas para resolver la ecuación de reacción, de modo que, en condición de saturación, la concentración de Zn es constante e igual a $x_{\infty} = x(T_s, t_{zn} \rightarrow \infty)$.

Al resolver por integración la ecuación de reacción y asumiendo que la temperatura del sustrato y la presión de Zn son constantes durante cada crecimiento ($P_{zn} = [5 \pm 1] \times 10^{-7}$ torr), se obtiene que la concentración de Zn está dada por:

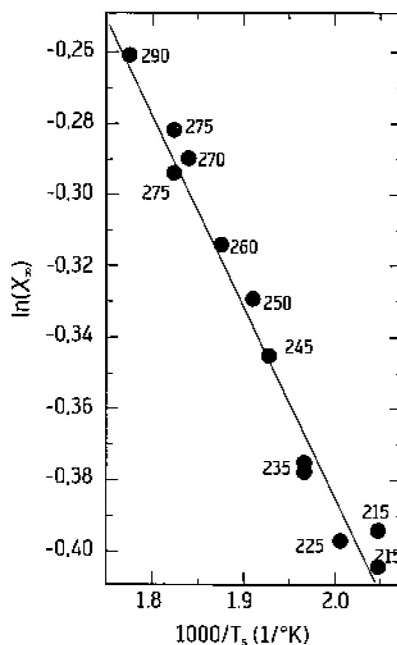
$$x(T_s, t_{zn}, P_{zn}) = x_{\infty}(1 - e^{-kP_{zn}t_{zn}}) \quad (3)$$

El tiempo $t_{zn}=0$ representa el instante en el que se inicia la exposición de la superficie al flujo de Zn, de modo que $x(t_{zn}=0)=0$. La Figura 8 muestra, en un diagrama tipo Arrhenius, los valores de saturación $x_{\infty}(T_s)$ obtenidos a partir del ajuste de los valores de composición a la ecuación de la reacción. Se puede deducir, entonces, que los valores de saturación están dados por:

$$x_{\infty}(T_s) = Ae^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (4)$$

Donde A es el llamado factor preexponencial, E_i es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T_s es la temperatura del sustrato (en °K). De la Figura 8 se obtiene que la energía de activación y el factor preexponencial toman los valores $(4,5 \pm 0,05)$ KJ/mol y $(2,01 \pm 0,01)$, respectivamente. Se obtiene, además, que la constante de adsorción es $(9,0 \pm 5)$ 105 t-1Torr-1. En la Figura 7 se muestra la composición de Zn obtenida a partir de la ecuación de reacción de primer orden (líneas gruesas). Las líneas punteadas en la Figura 7 representan el rango de error debido a la incertidumbre en los datos obtenidos.

Figura 8
Diagrama tipo Arrhenius de x_{∞}



Nota: la línea sólida es el mejor ajuste a los datos experimentales, de donde se obtiene los valores $E_i = (4,5 \pm 0,05)$ KJ/mol y $A = (2,01 \pm 0,01)$. Se muestra la temperatura del sustrato para cada punto experimental.

Conclusión

Se hizo una descripción detallada, mediante una ecuación de reacción de primer orden, de la cinética del proceso de adsorción de átomos de *Zn* durante el crecimiento de ZnCdSe-UTQW por medio de la técnica ALE. Se estableció que los valores de saturación de la concentración presentan un comportamiento tipo Arrhenius y determinan los valores de la energía de activación, el factor pre-exponencial y la constante de adsorción del *Zn*. De esta manera se tienen los parámetros principales necesarios para describir la composición química de UTQW, crecidos por ALE.

Literatura citada

- Ahonen, M.; Pessa, M. y Suntola, T. (1980). A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method. *Thin Solid Films*, 65, 301-307.
- Arthur, J. R. (1973). Adsorption of Zn on GaAs. *Surface Science*, 38, 394-412.
- Bayard, R. T. y Alpert, D. (1950). Extension of the low pressure range of the ionization. *Review of Scientific Instruments*, 21, 571-572.
- Bedair, S. M.; Tischler, M. A.; Katsuyama, T. y El-Masry, N. A. (1985). Atomic layer epitaxy of III-V binary compounds. *Applied Physics Letters*, 47, 51.
- Berkowitz, J. y Chupka, W. A. (1968). Comment on the composition of selenium vapor. *Journal of Chemical Physics*, 48, 5744-5744.
- Cheng, H.; DePuydt, J. M.; Haase, M. A. y Potts, J. E. (1990). Molecular-beam epitaxy growth of ZnSe using a cracked selenium source. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 8, 181-186.
- Cho, A. (1971). Film deposition by molecular-beam techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 8, 531-538.
- _____(1975). Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry*, 10, 157-191.
- DePuydt, J. M.; Cheng, H.; Potts, J. E.; Smith, T. L. y Mohapatra, S. K. (1987). Growth of undoped ZnSe on (100) GaAs by molecular beam epitaxy: An investigation of the effects of growth temperature and beam pressure ratio. *Journal of Applied Physics*, 62, 4756.
- Faschinger, W.; Juza, P.; Ferreira, S.; Zajicek, H.; Pesek, A.; Sitter, H. y Lischka, K. (1993). Self-limiting monolayer epitaxy of wide gap II-VI superlattices. *Thin Solid Films*, 225, 270-274.
- Haase, M. A.; Qui, J.; DePuydt, J. M. y Cheng, H. (1991). Blue-green laser diodes. *Applied Physics Letters*, 59, 1272.
- Hartmann, M.; Feuillet, G.; Charleux, M. y Mariette, H. (1996). Atomic layer epitaxy of CdTe and MnTe. *Journal of Applied Physics*, 79, 3035.
- Herman, M. A. (1982). Physical problems concerning effusion processes of semiconductors in molecular beam epitaxy. *Vacuum*, 32, 555-565.
- _____(1991). Atomic layer epitaxy-12 years later. *Vacuum*, 42, 61-66.
- _____; Vulli, M.; Pessa, M. (1985). Surface morphology of CdTe films grown on CdTe (111) substrates by atomic layer epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 73, 403-406.
- Hernández-Calderón, I.; Salcedo-Reyes, J. C.; Alfaro-Martínez, A. y García-Rocha, M. (2005). Fine tuning of the emission of ultra-thin quantum wells of CdSe and CdTe by modification of the growth temperature. *Microelectronics Journal*, 36, 985-988.
- Horikoshi, Y. y Kawashima, M. (1989). Growth mechanism of GaAs during migration-enhanced epitaxy at low growth temperatures. *Japan Journal of Applied Physics*, 28, 200-209.
- Juza, P.; Zajicek, H.; Sitter, H.; Helm, M.; Faschinger, W. y Lischka, L. (1992). Photoluminescence of ZnSe/CdSe short-period superlattices growth by self-limiting monolayer epitaxy. *Applied Physics Letters*, 61, 3133.

- Knudsen, M.** (1909). Die gesetze der molekularströmung und der inneren reibungsströmung der gase durch röhrenysik. *Annalen der Physik*, 333, 75-130.
- Larramendi, E. M.; López-Luna, E.; De Melo, O. y Hernández-Calderón, I.** (2002). Interaction between Zn and Cd atoms during the atomic layer epitaxy growth of CdZnTe/ZnTe quantum wells. *Surface Review and Letters*, 9, 1725-1728.
- Lilja, J.; Keskinen, J.; Hovinen, M. y Pessa, M.** (1989). A comparative study of growth of ZnSe films on GaAs by conventional molecular-beam epitaxy and migration enhanced epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 7, 593-598.
- López-Luna, E.; Díaz-Arencia, P. y Hernández-Calderón, I.** (2004). Tuning of the alloy composition of Zn_{1-x}Cd_xSe quantum wells by submonolayer pulsed beam epitaxy (SPBE). *Physica Status Solidi (c)*, 1, 819-822.
- Nelson, J. G.** (1987). Epitaxial growth of ZnS and ZnSe on the low index faces of GaAs using atomic layer epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 5, 2140-2141.
- Pessa, M. y Jylha, O.** (1984). Growth of Cd_{1-x}MnxTe films with 0 < x < 0.9 by atomic layer epitaxy. *Applied Physics Letters*, 45, 646.
- Pessa, M.; Jylha, P. y Herman, M. A.** (1984). Atomic layer epitaxy of CdTe on the polar (111)A and (111)B surfaces of CdTe substrates. *Journal of Crystal Growth*, 67, 255-260.
- Pessa, M.; Makela, R. y Suntola, T.** (1981). Characterization of surface exchange reactions used to grow compound films. *Applied Physics Letters*, 38, 131.
- Samarth, N.; Luo, H.; Furdyna, J. K.; Qadri, S. B.; Ramdas, A. K.; Otsuka, N.** (1989). Growth of cubic (zinc blende) CdSe by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 54, 2680.
- Shen, L. Y. L.** (1978). Angular distribution of molecular beams from modified Knudsen cells for molecular-beam epitaxy. *Journal of Vacuum, Science and Technology*, 15, 10-12.
- Singh, J.; Bajaj, K. K.** (1986). Role of numerical simulations in the semiconductor heterostructure technology using molecular beam epitaxy. *Superlattices and Microstructures*, 2, 185-195.
- Singh, J.; Dudley, S. y Bajaj, K. K.** (1986). A study of novel growth approaches to influence the growth mechanism and interface quality in heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 4, 878-883.
- Suntola, T. y Antson, J.** (1977). *Method for producing compound thin films*. US Patent No. 4058430.
- Tischler, M. A. y Bedair, S. M.** (1986). Self-limiting mechanism in the atomic layer epitaxy of GaAs. *Applied Physics Letters*, 48, 1681.
- Tóth, K.; Tapani, T.; Pakkanen, A.; Hirva, P. y Muilu, J.** (1992). Model calculations for surfaces and chemisorption processes of zinc-chalcogenide thin films by an ab initio cluster approach. *Surface Science*, 277, 395-406.
- Venkatasubramanian, R.; Otsuka, N.; Qiu, J.; Kołodziejewski, L. A. y Gunsor, R. L.** (1989). Incorporation processes in MBE growth of ZnSe. *Journal of Crystal Growth*, 95, 533-537.