

## Crecimiento controlado a capas atómicas

O. de Melo, E. M. Larramendi

Facultad de Física- IMRE, Universidad de La Habana, Cuba; omelo@fisica.cu

Recibido el 7/04/2009. Aprobado en versión final el 18/06/09.

**Sumario.** Se resumen las características principales del régimen de crecimiento a capas atómicas. Para alcanzar este régimen, se deben aplicar los reactantes de forma seriada y en condiciones en las que ocurra una saturación de la reacción superficial entre cada reactante y la superficie de crecimiento. En cada reacción la cantidad de material depositado depende de la naturaleza de las reconstrucciones superficiales en el rango de temperatura de interés. Por lo que el espesor del material depositado depende del número de ciclos realizados sin necesidad de tener un control preciso de los flujos de los reactantes ni de los tiempos de exposición. Esto hace esta técnica particularmente interesante en nanotecnología donde el control de la cantidad de material depositado y de las dimensiones es determinante. Además, en este trabajo se presenta una variante del crecimiento controlado a capas atómicas, desarrollada originalmente en los laboratorios de la Facultad de Física y el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de La Habana, denominada sublimación isotérmica a corta distancia. Se presentan los aspectos básicos de la misma y se muestran algunas aplicaciones para el crecimiento de capas muy finas y otros tipos de nanoestructuras.

**Abstract.** The main features of atomic layer epitaxy regime are outlined. In this growth regime the reactants should be supplied periodically under growth conditions that assist the occurrence of a terminated-reaction between each reactant and the growing surface. In each independent reaction or exposure of a reactant the amount of material incorporated on the surface depends on the atomic reconstructions characteristic on the temperature range. So, in this way the layer thickness is determined by the amount of reaction cycles and it is not necessary a good control of the reactant fluxes and exposure times. This makes this technique particularly interesting in nanotechnology where the control of the amount of deposited material and dimensions are crucial. Moreover, in this paper a variant of the atomic layer controlled growth originally designed in the laboratories of the Physics Faculty and the Institute of Science and Technology of Materials of the University of Havana is presented. This technique has been designated as isothermal closed space sublimation. Some characteristics and applications are shown and discussed.

**Palabras clave.** Coatings deposition methods 81.15.-z, structure of nanocrystals 61.46.Hk, structure of thin films 68.55.-a, fabrication of semiconductors II-VI 81.05.Dz

### 1 Introducción: principios básicos

Un problema esencial en la preparación de materiales de dimensiones nanométricas es el control de la razón de crecimiento. Es deseable que esta sea lo suficientemente lenta y con la facilidad de que su valor pueda ser bruscamente cambiado con poca inercia y mucha precisión. Dado que para sintetizar cualquier material es necesario suplir los elementos químicos necesarios para su forma-

ción, el modo más natural para imponer una determinada velocidad de crecimiento es lógicamente el control de los flujos y tiempos de exposición a los reactantes. Sin embargo, cuando se desea una razón de crecimiento muy lenta que permita la interrupción del crecimiento con una precisión del nanómetro, este procedimiento suele ser muy costoso, e incluso en ocasiones puede resultar inútil.

Existe una manera diferente de controlar con gran precisión la velocidad de crecimiento y esta consiste en

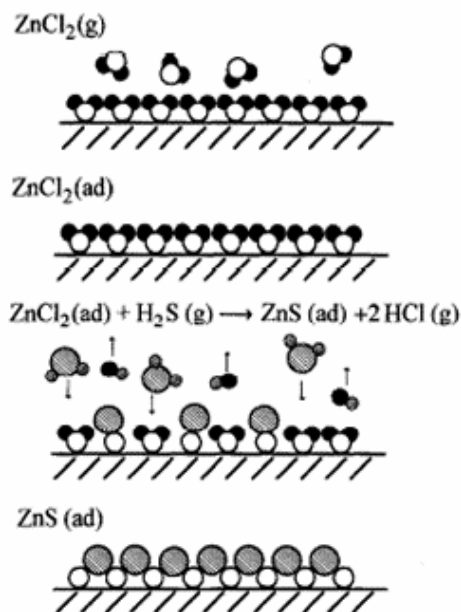
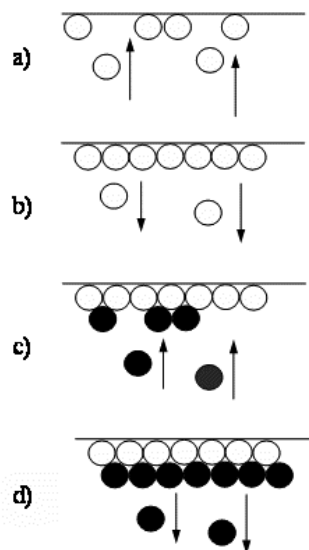
aprovechar la existencia de ciertas reacciones que son “auto-terminadas”, en estas ocurre la saturación de la reacción en cierto intervalo o “ventana” de temperaturas. Para simplificar, analicemos el ejemplo del crecimiento de una capa de un compuesto binario dado, AB, a partir de fuentes gaseosas. De la manera tradicional, para obtener la capa debemos suministrar los elementos A y B sobre una superficie adecuada simultáneamente: el espesor obtenido dependerá del valor de los flujos y del tiempo durante el cual la superficie ha sido expuesta. Sin embargo, la reacción superficial también puede ocurrir exponiendo la superficie a los elementos A y B en una forma alternada o seriada. Durante la exposición a uno de los elementos, digamos al elemento A, puede suceder: i) que la temperatura sea tan alta que todos los átomos incidiendo sobre la superficie sean re- evaporados; ii) que la temperatura sea tan baja que durante la exposición a A se forme una capa relativamente gruesa de ese elemento; y iii) que la temperatura esté en un rango tal que sólo sea estable un recubrimiento o reconstrucción atómica de este elemento; e.g. la primera capa atómica (monocapa) que presenta un enlace más fuerte y que los átomos incidentes después de esta monocapa se re- evaporan. A lo que ocurre en este último caso es a lo que se le llama reacción auto- terminada. Esta sucede debido al simple hecho de que comúnmente los enlaces A-B en el compuesto son mucho más fuertes que los enlaces A-A o B- B. Este proceso es mostrado en la Figura 1 donde los átomos A son representados por círculos blancos y los B por círculos negros.

Esta es una variante sencilla de un método de obtención de materiales que ha tenido diversos nombres pero que consiste esencialmente en la exposición alternada de precursores sobre la superficie de crecimiento. Una variante un poco más compleja es el uso de moléculas que contengan a los elementos de interés (compuestos precursores del crecimiento). En este caso debe lograrse que los componentes de los precursores que no sean de interés se disocien y sean evaporados. Un ejemplo de este caso es el crecimiento de ZnS a partir de la exposición alternada de la superficie de crecimiento a moléculas de ZnCl<sub>2</sub> (precursor del Zn) y H<sub>2</sub>S (precursor del S). En la Figura 2 se presenta un esquema ilustrativo del proceso de crecimiento del ZnS usando esta variante.<sup>1</sup>

Esta manera de preparar los materiales tiene la ventaja de que el espesor de la capa puede ser determinado por el número de ciclos, evitándose así la necesidad de un control preciso de los flujos y los tiempos. En la Tabla I se presentan las denominaciones de las variantes más frecuentes de esta técnica. El nombre de Epitaxia a Capas Atómicas fue introducido por T. Suntola<sup>2</sup> en 1977 con el crecimiento de ZnS, GaP and SnO<sub>2</sub> utilizando Zn, S, Ga, P y plasma de oxígeno como reactantes. Sin embargo, existen referencias anteriores de un grupo de Leningrado<sup>3</sup> que tan temprano como en 1967 reportaron el crecimiento de algunos óxidos usando cloruros y vapor de agua como precursores. Ellos denominaron la técnica como (escrita como se escucha y usando el alfabeto latino) “Moleculiarnaie Naslaibanie” nombre que fue tradu-

cido luego al inglés como “molecular layering”. Tal vez en español pudiera llamarse “revestimiento molecular” o algo así. Pudiera tal vez decirse que Suntola fue el precursor de lo que hoy se continúa llamando Epitaxia a Capas Atómicas mientras que la técnica del grupo de Leningrado ha derivado en lo que hoy se conoce como Deposición a Capas Atómicas. En la segunda parte de este trabajo nos referiremos a estas técnicas que son probablemente las más usuales. En la tercera parte del trabajo se presentará una variante del crecimiento controlado por capas atómicas desarrollada originalmente en los laboratorios de la Facultad de Física y el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de La Habana y denominada sublimación isotérmica a corta distancia- Epitaxia a Capas Atómicas (SICD- ECA).

**Figura 1.** Proceso de crecimiento de una capa de un compuesto AB por exposición alternada de la superficie a los elementos. En a) la superficie es expuesta a los átomos del elemento A; en b) después de formarse una monocapa, el resto de los átomos A es re- evaporado; en c) la superficie es expuesta a los átomos B; en d) la superficie se ha cubierto con una monocapa de B y el resto de los átomos B incidentes se re- evapora.



**Figura 2.** Crecimiento de ZnS usando exposición alternada de ZnCl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Como subproducto de esta reacción se obtiene HCl (g).

## 2 Diferentes procedimientos

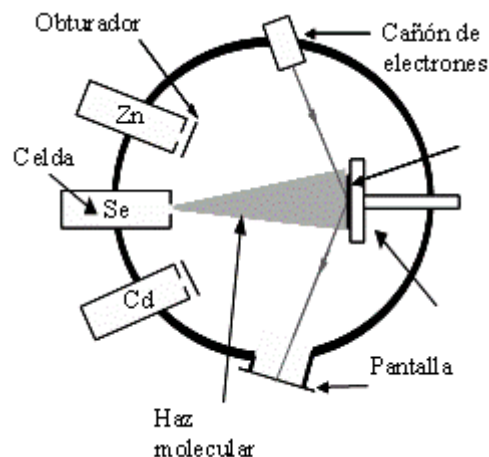
Para obtener la condición de deposición controlada a capas atómicas se pueden usar dos tipos de regímenes. El primero es el régimen de flujo molecular que se obtiene en sistemas con ultra- alto vacío ( $P \sim 10^{-9}$ -  $10^{-11}$  Torr). Cuando se usan fuentes sólidas para producir los flujos de los elementos, la técnica suele llamarse epitaxia de haces moleculares (EHM) mientras en el caso en que se usen compuestos metalorgánicos como precursores de los metales y fuentes sólidas para los no metales, entonces toma el nombre de epitaxia de haces moleculares con compuestos metalorgánicos (EHMMO). Si también los no metales son obtenidos de fuentes gaseosas, se suele denominar epitaxia de haz químico (EHQ). El segundo tipo de régimen es el de flujo viscoso en el que existe un llamado gas portador a una presión de algunas decenas de Torr. Esta técnica toma el nombre de deposición química de fase vapor (DQV) y puede también usar metalorgánicos como precursores de los elementos metálicos; en tal caso se le da el nombre de deposición química de fase vapor con metalorgánicos (DQVMO). Generalmente la llamada epitaxia a capas atómicas está relacionada con los regímenes del primer tipo mientras que la deposición a capas atómicas con los del segundo. En lo adelante trataremos brevemente de algunas características de las diferentes técnicas; pero el lector interesado en una mayor profundidad en el tema puede consultar algunos trabajos de revisión muy completos y relativamente recientes.<sup>4,5</sup>

**Deposición a capas atómicas (DCA).** Esta variante de crecimiento se ha usado fundamentalmente para obtener óxidos, pero también se han obtenido sulfuros, seleniuros y nitruros. Los precursores para el componente no metálico han sido respectivamente  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  y  $NH_3$ . Como precursores para el componente metálico se han empleado una gran variedad de compuestos tanto inorgánicos como metalorgánicos. Entre los inorgánicos se encuentran los elementos puros y los haluros (particularmente los cloruros) y entre los metalorgánicos se incluye una larguísima lista de diferentes tipos de compuestos.

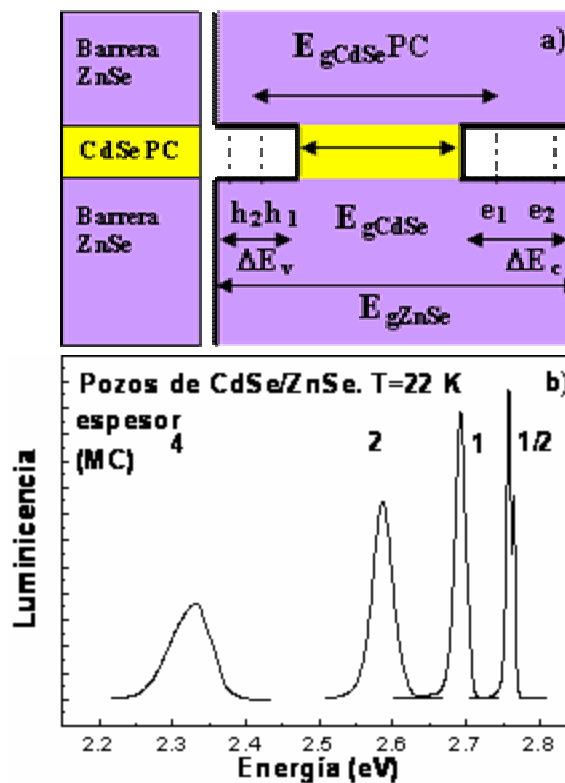
Una característica importante de esta técnica es que en ella se obtiene generalmente una razón de crecimiento inferior a la monocapa por ciclo. Por este motivo es difícil crecer capas más allá de un cierto grosor. Sin embargo, gracias a esa característica y al hecho de que el movimiento de las moléculas gaseosas es aleatorio y no dirigido (como ocurren en el caso de los haces moleculares), esta técnica es muy apropiada para obtener crecimiento conforme de superficies con radio de aspecto muy grande (dentro de poros).

**Epitaxia a capas atómicas (ECA).** Esta variante requiere de una máquina de epitaxia de haces moleculares. Esta es un equipo muy costoso pero que permite obtener capas delgadas de una altísima pureza y que debido al hecho de mantener un vacío ultra alto, admite realizar mediciones in- situ, de las cuales la más frecuentemente

instalada es la difracción de electrones rasantes de alta energía. Un esquema de la cámara de crecimiento de una máquina de este tipo es mostrado en la figura 3.



**Figura 3.** Esquema de la cámara de crecimiento de una máquina de epitaxia de haces moleculares preparada para obtener capas de seleniuros de Cd y de Zn. Por medio de los obturadores se puede alternar el flujo de los haces moleculares sobre el sustrato para obtener el compuesto deseado. De esta manera se pueden obtener estructuras con capas alternadas de CdSe y ZnSe.



**Figura 4.** a) Estructura y alineación de las bandas en pozos cuánticos de CdSe con barreras de ZnSe; b) Fotoluminiscencia de estructuras con diferentes espesores. Se puede observar que es posible sintonizar la emisión en un amplio rango de longitudes de onda variando el espesor del pozo.

Con esta técnica se puede obtener un control muy preciso de los espesores y por eso ha sido usada ampliamente para obtener pozos cuánticos. Los pozos cuánticos son capas muy finas de un semiconductor donde los electrones están confinados en distancias del orden o menores de la longitud de onda de de Broglie. Esto es lo que se conoce como confinamiento cuántico y es una de las propiedades más interesantes de los materiales nanométricos. A partir de ella se puede obtener grandes variaciones de las propiedades ópticas y electrónicas en un mismo material en función de las dimensiones.

Un caso interesante es el crecimiento de pozos cuánticos (PC) ultradelgados de CdSe. En este caso el espesor fue variado entre  $\frac{1}{2}$  monocapa y 8 monocapas.<sup>6</sup> Los pozos fueron crecidos entre barreras de ZnSe por EHM-ECA. La estructura y el alineamiento de las bandas son mostrados en la Figura 4a.

Las barreras son necesarias para el confinamiento de los electrones debido al alineamiento de las bandas de conducción y valencia de ambos materiales. En la figura 4a se muestran los respectivos anchos de la banda prohibida ( $E_g$ ), así como los desacoples de las bandas de valencia y de conducción ( $\Delta E_v$  y  $\Delta E_c$ ). Debido a esta configuración, las bandas de conducción y de valencia se discretizan en energía en la dirección de confinamiento y los niveles se separan modificándose al ancho de la banda prohibida efectiva del material del pozo cuántico. En particular este ancho energético aumenta cuando disminuye el espesor del pozo. Esto produce una variación en las propiedades ópticas ya que la luz que se absorbe o emite entre estos niveles cambia entonces con el espesor del pozo. En la Figura 4b se observa la fotoluminiscencia de estos pozos excitada por un laser de He-Cd a 325 nm. Se puede observar como la emisión de luz de la heteroestructura se puede variar en un amplio rango de longitudes de onda variando el espesor de los pozos.

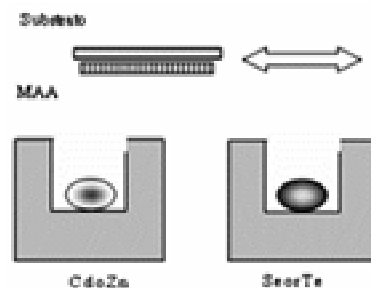
### 3 Epitaxia a capas atómicas por sublimación isotérmica a corta distancia

Pueden encontrarse detalles de esta técnica en algunos trabajos publicados por los autores en los últimos 10 años (ver por ejemplo ref. 7- 10). En ella se usa una geometría de sublimación a distancia cercana pero, contrariamente a lo habitual en esta técnica, se emplea exposición alternada a fuentes elementales y se evita el gradiente de temperatura entre fuente y sustrato. Esto da la posibilidad de obtener una reacción que termina por sí misma una vez que la superficie queda recubierta de alguno de los elementos. Esto es debido a que al no existir un gradiente de temperatura, con el recubrimiento de la superficie se suprime la fuerza motriz del crecimiento.

La Figura 5 representa un esquema simplificado del proceso de crecimiento. El sustrato donde se realizará el crecimiento del material se mueve alternadamente entre una y otra fuente. La técnica ha sido utilizada para crecer semiconductores II-VI en forma de capas delgadas y también con geometrías diferentes como se expli-

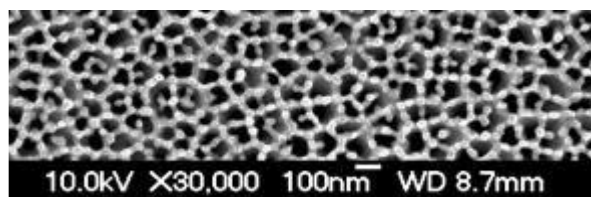
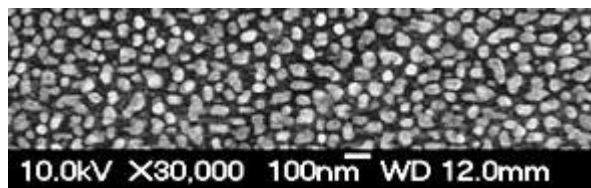
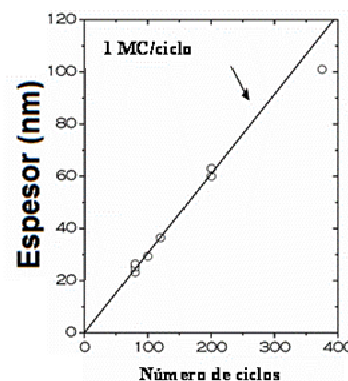
cará a continuación como por ejemplo a través de membranas de alúmina anódica (MAA).

**Figura 5.** Esquema simplificado del sistema de crecimiento empleado. Todo el sistema se coloca en un ambiente isotérmico dentro de un horno y en un flujo de gas puro. En el caso del crecimiento de capas epitaxiales,



se coloca sólo el sustrato monocristalino sobre las fuentes. En el caso de crecimientos conformados usando membranas de alúmina anódica (MAA) se coloca la membrana entre fuente y sustrato para permitir el paso de los gases a través de la membrana. Esto permite eventualmente la deposición del material a través y dentro de la membrana.

**Figura 6.** Espesor de las capas de ZnTe en función del número de ciclos. La línea recta representa el crecimiento a 1 MC/ciclo tomando en cuenta el espesor de una monocapa de ZnTe en la dirección [001].



**Figura 7.** a) Vista de la superficie de la membrana en contacto con el sustrato de GaAs a través de la cual se creció el CdSe. b) Cristales de CdSe crecidos a través de una membrana de alúmina sobre el sustrato de GaAs.

Con esta técnica se han crecido capas epitaxiales de varios semiconductores de tipo II-VI tales como CdSe<sup>7</sup> y ZnTe.<sup>8</sup> Controlando los tiempos de exposición a las fuentes y los tiempos de purga entre exposiciones se pueden obtener diferentes regímenes. Por ejemplo, utilizando largos tiempos de purga y pequeños tiempos de

exposición a las fuentes, se alcanza un régimen autorregulado a una o dos monocapas por ciclo, mientras para tiempos de purga pequeños y largos tiempos de exposición a las fuentes, se pueden obtener valores mayores de la razón de crecimiento, debido a la adsorción multicapas en cada exposición.

La Figura 6 muestra el caso del crecimiento de ZnTe<sup>8</sup> sobre sustratos de GaAs, que presentan una razón de crecimiento de aproximadamente 1 MC/ciclo.

Esta técnica ha sido también utilizada para realizar crecimiento conformado a partir de membranas de alúmina anódica<sup>10</sup>. Estas membranas tienen poros nanométricos en forma tubular de una cara a la otra. Interponiendo tal membrana entre las fuentes elementales y el sustrato puede obtenerse crecimiento a través y en el interior de la misma. La Figura 7 muestra el crecimiento sobre la superficie de un sustrato de GaAs a través de la membrana.

<b>Tabla I</b>	
Diferentes denominaciones para el crecimiento controlado a capas atómicas.	
Nombre	Sigla
Atomic layer deposition	ALD
Atomic layer epitaxy	ALE
Electrochemical atomic layer epitaxy	ECALE
Migration enhanced epitaxy	MEE
Molecular deposition	MD
Molecular layer epitaxy	MLE
Molecular layering	ML
Flow rate modulation epitaxy	FRME
Successive ionic layer adsorption and reaction	SILAR

## 4 Conclusiones

El régimen de crecimiento controlado a capas atómicas es una de las vías efectivas para la obtención de estructuras nanométricas. Para obtenerlo se han utilizado varias técnicas, dos de las más conocidas son la deposición a capas atómicas y las epitaxias de haces moleculares. Los autores revisan algunos de sus trabajos en el tema en el crecimiento de pozos cuánticos de CdSe y en el desarrollo de una técnica original denominada sublimación isotérmica a corta distancia- epitaxia a capas atómicas.

## Referencias

1. Lauri Niinistö, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 3, 147-152 (1998)
2. T. Suntola, J. Antson, U.S. Patent No. 4058430 (15 November 1977)
3. A. M. Shevjakov, G. N. Kuznetsova, and V. B. Aleskovskii, *Proceedings of the Second USSR Conference on High-Temperature Chemistry of Oxides*, Leningrad, USSR, 26–29 November 1965 Nauka, Leningrad, USSR, 1967, pp.149 (in Russian)
4. R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* 97, 121301 (2005)
5. M. A. Herman, *Vacuum* 42, 61 (1991)
6. C. Vargas- Hernández, O. de Melo, I. Hernández- Calderón, *Phys. Stat. Sol.* 230, 331 (2002)
7. O. de Melo, E. Sanchez, H. Rodriguez, S. De Roux, F. Rabago Bernal, J. Ruiz- Garcia, *Mat. Chem. Phys.* 59, 120 (1999)
8. E. Larramendi, E. Purón, L. C. Hernández, M. Sánchez, S. De Roux, O. de Melo, G. Romero- Paredes, R. Peña- Sierra, M. Tamura, *J. Crystal Growth* 223, 447 (2001)
9. O. de Melo, E. M. Larramendi, *Certificado de Autor de Invención* No. 23135 (April 2006)
10. O. de Melo, E. M. Larramendi, I. Miguez- Bacho, S. Larramendi, J. L. Baldonado, J. M. Martínez Duart, M. Hernández- Vélez, *J. Crystal Growth*, 311, 26 (2008).