

# Caracterización de películas semiconductoras de fosforo de indio

S. Gueijman\*, A. Lamagna\*\*, And C. Schvezov\*\*\*.

\* Becario del Instituto de Tecnología. Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica

\*\* Grupo de Energía Solar, Departamento de Física. Comisión Nacional de Energía Atómica

\*\*\* Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones

En el presente trabajo se presentan los resultados de la caracterización de películas semiconductoras de fosforo de indio obtenidas por deposición electroquímica sobre sustratos de titanio. La caracterización efectuada comprende la caracterización de la morfología superficial mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se presentan los resultados de la caracterización química puntual en distintas regiones de las películas por microsonda electrónica efectuados en el material depositado que dan el análisis cuantitativo aproximado de fósforo e indio presentes en las películas, pudiéndose inferir acerca de la presencia de un compuesto casi estequiométrico de fosforo de indio, en ciertas circunstancias. Se presenta una estimación del espesor de las películas. Se verificó que el espesor es variable y dependiente de diversos parámetros de deposición. Además, se observó que, en las condiciones de agitación, existe una dependencia del espesor de la película con la formación de burbujas de hidrógeno sobre las mismas.

Indium phosphide films deposited on titanium substrate by an electrochemical method are characterized and the results presented and discussed. The films were characterized morphologically by optical microscopy and scanning electronic microscopy (SEM). In addition microprobe analysis was performed showing the formation of a stoichiometric compound. Estimations of the film thickness indicate that the thickness is strongly dependent on the process parameters and conditions.

## I. INTRODUCCIÓN

Mediante un método de deposición electroquímica se obtuvieron películas semiconductoras de fosforo de indio sobre sustratos de titanio. Las deposiciones se realizaron a partir de soluciones acuosas de cloruro de indio (98% de pureza) y de hexafluorofosforo de amonio (99.99 % de pureza) con concentraciones 1.25 mM y 58.62 mM, respectivamente. Las películas fueron obtenidas a temperatura ambiente, se trabajó con densidades de corriente cercanas a los 20 mA/cm<sup>2</sup> y se emplearon tiempos de deposición entre 7 minutos y una hora.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

El dispositivo experimental para la realización de los depósitos se detalla en un trabajo anterior [1] y consta básicamente de una cuba electrolítica alimentada galvanostáticamente y conectada a un sistema de medición y adquisición de datos. Como ánodo se utilizó una cinta de platino y como material para el cátodo se utilizó titanio debido a que éste no reacciona con las especies en disolución acuosa.

Para efectuar las deposiciones se prepararon dos tipos de probetas a fin de ser utilizadas como sustrato: a) Probetas de titanio de 0.25 mm de espesor

y 75 mm de longitud recubiertas con un barniz protector a fin de limitar el área de deposición que fue fijada en 1.0 cm<sup>2</sup>, y b) Probetas de titanio de 0.25 mm de espesor y 1.0 cm<sup>2</sup> incluidas en una resina epoxi. En las probetas incluidas se adoptaron tres tipos de disposiciones: vertical, horizontal hacia arriba y horizontal hacia abajo. Los tiempos de deposición se variaron entre siete minutos y una hora. Se utilizaron velocidades de agitación altas ( $\geq 500$  r.p.m), medias (entre 200 y 500 r.p.m) y bajas ( $\leq 200$  r.p.m).

En la tabla 1. se muestran las variables consideradas en las deposiciones electroquímicas sobre sustratos de titanio para algunas de las experiencias en las que se obtuvieron películas de fosforo de indio.

## III. CARACTERIZACIONES

Las caracterizaciones estructurales efectuadas en las películas comprenden la caracterización de la morfología superficial mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), y el análisis de las imágenes de electrones secundarios y retrodifundidos.

**TABLA 1: VALORES DE LAS VARIABLES CONSIDERADAS EN LA DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA SOBRE SUBSTRATOS DE TITANIO EN ALGUNAS DE LAS EXPERIENCIAS.**

Experiencia N°	Tipo de probeta	Disposición	Tiempo de deposición (min)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )†	Temp. (°C)‡	pH #	Velocidad del flujo
2	sin incluir	vertical	7	20.0	18.0	2.07	ALTA
3	sin incluir	vertical	7	18.5	22.2	1.90	MEDIA
4	sin incluir	vertical	7	17.7	23.0	2.00	MEDIA
5	sin incluir	vertical	12	20.0	20.5	2.00	MEDIA
6	incluida	horiz. hacia abajo	52	20.0	20.0	2.00	MEDIA
10	incluida	horiz. hacia arriba	7	20.0	15.0	2.00	BAJA
11	incluida	horiz. hacia arriba	15	20.0	15.5	2.00	BAJA
12	incluida	horiz. hacia arriba	30	20.1	16.0	2.03	BAJA

Velocidades del flujo: BAJA ≤ 200 r.p.m.; 200 r.p.m. < MEDIA < 500 r.p.m.; ALTA ≥ 500 r.p.m.

† Densidad de corriente promedio calculada durante la electrodeposición

‡ Temperatura promedio del electrolito de valores medidos cada 10 segundos durante la electrodeposición

# pH promedio de valores medidos cada 10 segundos durante la electrodeposición

## MICROSCOPIA ÓPTICA

### Morfología superficial

#### a) Calidad superficial del sustrato.

La calidad superficial del sustrato mostró tener una gran influencia en la calidad superficial de las películas obtenidas ya que es allí donde ocurren las interacciones entre la película y el sustrato. La rugosidad superficial no favorece la formación de películas. Para efectuar las deposiciones los cátodos de titanio fueron mecánicamente pulidos con lija fina de diversas granulometrías hasta lija de grado (1400) a fin de obtener una superficie uniforme. Posteriormente, se realizó un pulido con alúmina sobre un paño húmedo hasta obtener una superficie brillante. Se procedió a empapar las láminas en una solución de hidróxido de sodio 0.5 M durante un tiempo de 5 minutos. Luego del enjuague en agua desmineralizada se realizó la limpieza en un baño agitado de acetona en ebullición. Para verificar la adecuada limpieza de la superficie se procedió a realizar un ensayo similar al Water-break test (NORMA ASTM F22-62T), humedeciendo las superficies con agua desmineralizada y verificando que una fina película de agua permanece sobre la superficie sin quebrarse.

De las observaciones mediante microscopía óptica y el análisis de las fotografías obtenidas con un microscopio metalográfico invertido del tipo NIKON EPIPHOT-TME se observó que la superficie de los sustratos tienen cierta rugosidad superficial y una porosidad variable entre 1 µm y 50 µm uniformemente distribuida en toda la superficie. Esto no impidió la formación de películas delgadas sobre la superficie por el método de electrodeposición.

#### b) Calidad superficial y espesor de las películas.

Se observó que la calidad superficial de las películas de fosforo de indio obtenidas sobre sustratos de titanio tiene una rugosidad superficial que se incrementa conforme se incrementa el espesor de las películas, mostrando una apariencia irregular. Se observaron variaciones de espesor en las películas, especialmente en las zonas de los bordes de las mismas. El espesor es mayor en los bordes que en el centro de la película. En dichos bordes existe una mayor acumulación del material, lo que posiblemente es debido a la no deposición del compuesto sobre el sustrato de los alrededores y a la migración superficial.

#### Determinación del espesor de las películas.

Con el fin de efectuar una determinación aproximada del espesor de las películas delgadas se utilizó una técnica avanzada de videograbación mediante una filmadora del tipo VHS C modelo GR-AX 900 que dispone de una magnificación de 120 X y un sistema automático de ajuste de temperatura de color proveniente de la fuente de luz mediante ajuste automático del balance blanco MWB (Manual White Balance), la que se colocó a la salida de uno de los oculares del microscopio óptico metalográfico.

a) *Preparación del microscopio:* Puesto que la temperatura de color de la fuente de luz varía con el voltaje de la lámpara y el filtro, la selección del voltaje de la lámpara y el filtro del microscopio fueron esenciales para poder efectuar las observaciones con el fin de detectar variaciones de espesor mediante las filmaciones. Se utilizó una lámpara de luz halógena con un voltaje entre 8 y 10 V y un filtro del tipo balance de color NCB 10.

b) *Ajuste de la filmadora:* Utilizando el ajuste automático del balance blanco (MWB), la filmadora ajusta la temperatura de color de la muestra iluminada y mantiene la temperatura de color durante la filmación, de tal forma que las variaciones de temperatura de color de diferentes partes de las muestras no son afectadas por la de los alrededores. Para realizar el ajuste de balance blanco se colocó una hoja plana de papel blanco delante del lente de la filmadora.

c) *Determinación del espesor:* La interferencia de las ondas de luz reflejadas en la interfaz entre las películas de fosforo de indio y el sustrato de titanio produce cambios de coloración en las imágenes filmadas que corresponden a variaciones de espesor en la película depositada. Considerando que el sustrato de titanio es una superficie completamente reflectante, que la reflexión de la luz proveniente de la lámpara halógena se refleja íntegramente en la interfaz y que la lámina delgada tiene sus superficies plano paralelas, el espesor de la película semiconductor puede ser estimado con buena aproximación. Al iluminar la lámina semiconductor de superficies plano-paralelas con un haz de rayos paralelos de la luz blanca proveniente de la lámpara halógena, la lámina adquiere en la luz reflejada cierta coloración. En concordancia con que la diferencia de camino óptico  $\Delta S$  de dos rayos de luz monocromática que interfieren al reflejarse en una lámina de superficies plano-paralelas no debe ser muy grande para poder observar interferencia, esto es:

$$\Delta S \ll \tau \cdot c \quad (1)$$

Donde:

$\tau$  = duración media del impulso de la radiación luminosa del átomo del foco.

$c$  = velocidad de la luz en el vacío.

La interferencia con luz blanca se puede observar solamente en láminas (películas) muy finas cuyo espesor no sobrepase los 0.01 mm (10  $\mu$ m) y la diferencia de caminos de dos rayos puede expresarse por:

$$\Delta S = 2hn \cdot \cos(r) + \frac{\lambda}{2} \quad (2)$$

Donde:  $h$  = espesor de la lámina

$n$  = índice absoluto de refracción.

$r$  = ángulo de refracción

La diferencia complementaria de marcha  $\lambda/2$  está relacionada con la reflexión de la luz desde la superficie anterior de la lámina (medio ópticamente más denso), es decir, con el cambio de la fase de la onda al reflejarse en la magnitud  $\pi$ .

Para facilitar los cálculos se define la longitud del recorrido óptico de un rayo de luz como el producto

del índice de refracción por el espesor real de la película. Puede verse que se presenta interferencia constructiva cada vez que la mínima diferencia de recorrido de los rayos corresponde a media longitud de onda, es decir cuando el espesor de la película es, en primera aproximación:

$$h = \frac{\lambda}{4n} \quad (3)$$

Para la probeta 10 obtenida con 7 minutos de deposición, del análisis de las imágenes obtenidas mediante las filmaciones se determinó que el espesor de la película semiconductor es variable. La superficie de la película delgada mostró una coloración que va desde el color azul al rojo. Se observaron manchas circulares de color azul que corresponden a las marcas dejadas por las burbujas de hidrógeno sobre la superficie de la película. En la periferia de las marcas circulares la coloración va desde el anaranjado al rojo.

Considerando las longitudes de onda de la luz azul y roja (aproximadamente 4500 Å y 7000 Å respectivamente) y tomando un índice de refracción promedio para la película de fosforo de indio  $n = 3$ , el espesor estimado mediante la ecuación (3) para las zonas de coloración azul (dentro de las marcas dejadas por las burbujas) es:

$$h \approx 0.4 \mu\text{m}$$

y fuera de las marcas circulares donde la película muestra una coloración rojiza, el espesor de la misma es:

$$h \approx 0.6 \mu\text{m}$$

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESTUDIOS EDAX EFECTUADOS.

Utilizando un microscopio electrónico de barrido del tipo PHILIPS PSEM 500 se obtuvieron micrografías de la superficie de las películas con el fin de estudiar la topografía de las mismas. Se observa que la rugosidad superficial de las películas se incrementa con el tiempo de deposición, y que la desviación en el espesor promedio es proporcional a la raíz cuadrada del espesor, esto es:

$$\Delta d \propto \sqrt{d} \quad (4)$$

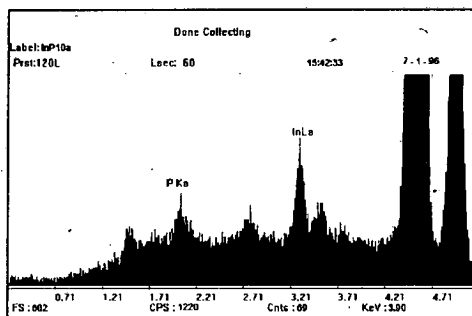
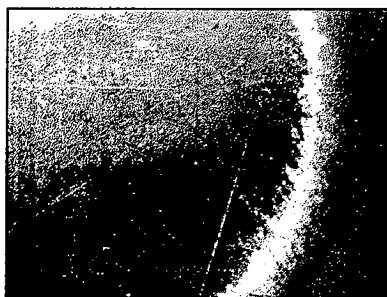
Los análisis de los espectros de energía/intensidad EDAX efectuados en las diversas películas muestran que en todas las películas están presentes tanto el fósforo como el indio. Del análisis cualitativo se deduce que, a medida que aumenta el tiempo de deposición, se mantiene la relación de altura entre los picos de P e In, existiendo un ligero incremento en el tamaño del pico de indio, lo que

muestra que existe una pequeña variación en las concentraciones de ambos elementos con el tiempo de deposición entre los 7 minutos y los 30 minutos de deposición.

Además, a medida que se incrementa el tiempo de deposición, disminuye el tamaño del pico de titanio en los espectros EDAX, lo que demuestra que el espesor de la película aumenta a medida que se incrementa el tiempo de deposición. Lo anterior

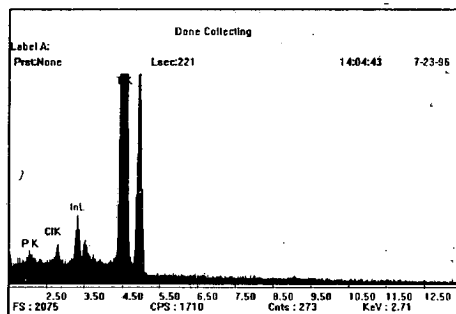
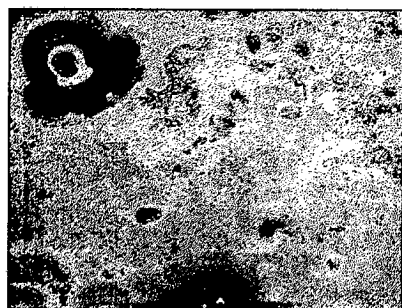
permite deducir que el espesor de la película a partir de los 30 minutos de deposición es del orden del micrón.

En las figuras 1 a 6 puede observarse una serie de micrografías correspondientes a las probetas depositadas a distintos tiempos de deposición mostrando los espectros de energía / intensidad obtenidos en ciertas regiones de las mismas.



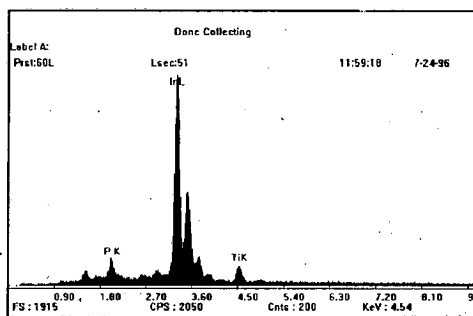
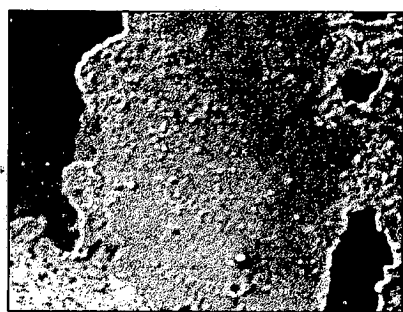
**Figura 1.** Micrografía SEM del borde de una película de InP correspondiente a la probeta 10. 7 minutos de deposición (40X)

**Figura 2.** Espectro de energía / intensidad EDAX de una zona de la película de la figura 1.



**Figura 3.** Imagen digitalizada SEM de una película de InP correspondiente a la probeta 11. 15 minutos de deposición (50X)

**Figura 4.** Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente a una zona de la película de la probeta 11.



**Figura 5.** Imagen digitalizada SEM de una película de InP correspondiente a la probeta 12. 30 minutos de deposición (50X)

**Figura 6.** Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente al centro de la probeta 12.

## ANÁLISIS CUANTITATIVO.

Se efectuó la caracterización química puntual en distintas regiones de las películas por microsonda electrónica con la que se obtuvo el análisis cuantitativo aproximado de fósforo e indio presente en las películas.

En la figura 7 se muestra el resultado de las mediciones de concentraciones atómicas normalizadas de indio en función de la concentración atómica normalizada de fósforo, para dos probetas con distintos tiempos de deposición. Obsérvese en la figura que la recta de regresión para la probeta 11 muestra una

pendiente cercana a la unidad con un coeficiente de correlación igual a 0.96.

Se puede inferir la presencia de un compuesto casi estequiométrico de fósforo de indio a distintos tiempos de deposición ya que las concentraciones atómicas de fósforo e indio están en una relación de uno a uno. A bajos tiempos de deposición, las películas mostraron un leve aumento en la concentración atómica de fósforo especialmente a bajas concentraciones, mientras que a elevados tiempos de deposición se nota un leve aumento en el contenido de indio de la película.

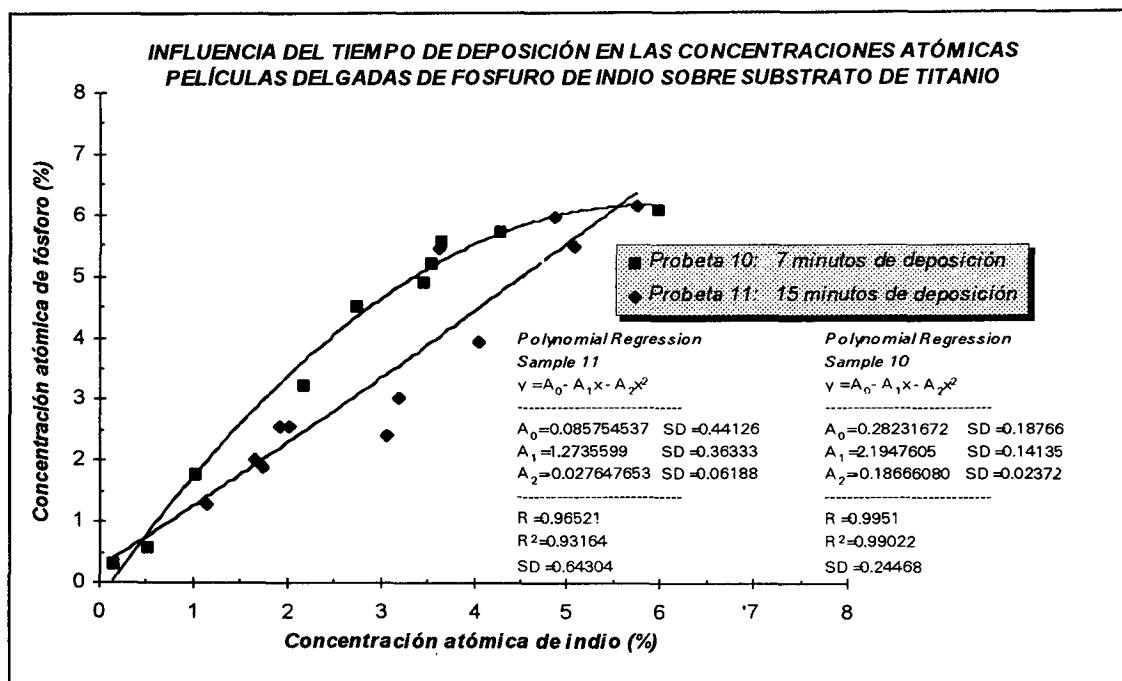


Figura 7. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo e indio

## IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los mayores espesores del material depositado en forma de películas, para las mismas densidades de corriente y tiempos de deposición, se obtuvieron en probetas con disposición horizontal hacia arriba.

Durante las electrodeposiciones, en todos los casos se observa un desprendimiento de burbujas. A altas densidades de corriente, el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el cátodo es muy elevada, como fuera notado también por otros autores [2]. La formación de burbujas mostró tener una gran influencia en la deposición del compuesto, en particular en el transporte del material a través del sustrato hacia ciertas zonas preferenciales en la probeta, y en el espesor de las películas obtenidas. En probetas con disposición horizontal y hacia arriba, se determinó que dentro de las marcas dejadas por las burbujas, el

espesor de la película fue menor que fuera de ellas, asimismo, lo es la cantidad de material depositado. En probetas colocadas en posición vertical, o con alguna inclinación, el desprendimiento de las burbujas hacia la parte superior de la cuba electrolítica arrastra consigo parte del material depositado produciendo en algunos casos la acumulación del compuesto en el borde de las películas.

El espesor de las películas calculado mediante el análisis de los colores de interferencia en las filmaciones fue contrastado con un cálculo aproximado a partir de las concentraciones atómicas normalizadas determinadas tanto en el interior de las marcas dejadas por las burbujas como fuera de ellas, considerando un volumen constante en la emisión de electrones de la microsonda para el kilovoltaje utilizado (20 kV) y suponiendo que el espesor de la película y del sustrato

es proporcional a la concentración de los elementos presentes. Los resultados del cálculo arrojan valores similares estando en el orden de magnitud de los calculados mediante la técnica de videograbación.

## V. CONCLUSIONES.

Si bien el espesor del material depositado aumenta con el tiempo de deposición, el área cubierta de las probetas disminuye. Así, dentro de los 7 minutos de deposición el área de la superficie cubierta fue de 75 mm<sup>2</sup>, en las probetas depositadas en 15 minutos el área depositada fue de 25 mm<sup>2</sup>, en probetas depositadas en 30 minutos, el área cubierta fue de 2.5 mm<sup>2</sup> y a mayores tiempos de deposición en películas mayores que un micrón de espesor, el área depositada no superó los 0.05 mm<sup>2</sup> depositándose tan sólo en los bordes de la probeta. Además, la desviación del espesor promedio de las películas es proporcional a la raíz cuadrada del espesor de la película depositada.

La formación de burbujas afecta directamente al espesor de las películas depositadas y a la cantidad de material, posiblemente debido a que: a) Impiden momentáneamente la deposición del compuesto y b) favorecen el arrastre de los iones o del compuesto y su migración hacia otras zonas.

Los análisis EDAX efectuados en las probetas muestran que en todas están presentes tanto el fósforo como el indio. En las probetas depositadas entre los 7 minutos y los 30 minutos, a partir de los análisis dispersivos en longitud de onda efectuados en microsonda electrónica, se determinó que, las concentraciones de fósforo e indio de las películas muestran una relación casi estequiométrica.

La película se torna inestable a partir de un determinado espesor crítico que depende de las condiciones de agitación, entre otras.

## VI. AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean expresar su agradecimiento a las operarias del SEM Sras. Sara Novoa y Silvia Domínguez por la paciencia y dedicación en la obtención de las micrografías y EDAX utilizados en los estudios. Un agradecimiento especial merecen el Sr. Ariel Danón y el Sr. Rubén González por la valiosa colaboración en la caracterización puntual mediante microsonda de algunas probetas, y la Srta. Alicia Ares por su permanente apoyo y cooperación en las actividades efectuadas.

## Referencias

- 1 - Gueijman S, Schvezov, C. Lamagna, A. Puesta a punto de un dispositivo experimental para la deposición electroquímica de fosforo de indio. Inédito (1996).
- 2 - Sahu, S.N. Structural, Optical and Electrical Properties of First - Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films. Solar energy Materials. North Holland (1990).
- 3 - Maissel, I. L. and Glang, R. Handbook of Thin Film Technology. McGraw Hill (1970).
- 4 - Arend H. and Hullinger. Cristal Growth in Science and Technology NATO ASI Series (1989).
- 5 - Vigna L. G. Caraterización puntual de los materiales por Microsonda Electrónica. Instituto de Tecnología. UNSAM-CNEA (1995).
- 6 - Holt D. B. and Joy, D. C. SEM Microcharaterization of Semiconductors Academic Press (1989).