

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACIÓN CAC

# DEPOSITACION ELECTROQUIMICA Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE FOSFUROS DE INDIO

Sergio Fabián Gueijman

IT/T - 24/97

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA "Prof. Jorge A. Sábato"

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACIÓN CAC

Deposición electroquímica y caracterización de películas de fosfuro de indio (\*)

por Lic. Sergio Fabian Gueijman

Director

Dr. Carlos Schvezov Dr. Alberto Lamagna

(\*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

**República** Argentina

A mis padres. que me iniciaron en el camino de la investigación científica.

### RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizaron tanto la deposición electroquímica galvanostática de películas de fosfuro de indio a partir de soluciones acuosas de hexaflúor fosfuro de amonio y cloruro de indio como la caracterización estructural de las mismas.

Se presenta un dispositivo experimental diseñado y construido para el estudio de la deposición electroquímica de fosfuro de indio, describiéndose las características del equipo construido y la calibración de los sensores e instrumentos de medición de las principales variables que afectan a la deposición del material compuesto. Se presentan la forma de medición y registro de variables tales como temperatura y pH durante las deposiciones para su utilización en la caracterización y estudio del proceso de deposición electroquímica del compuesto semiconductor.

Mediante el método de deposición electroquímica se obtuvieron depósitos de fosfuro de indio sobre substratos de titanio, silicio, grafito y vidrio conductor eléctrico de SnO<sub>2</sub> dopado con flúor. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones acuosas de cloruro de indio (98% de pureza) y de hexaflúor fosfuro de Amonio (99.99 % de pureza) con concentraciones cercanas a los 1.25 mM y 58.62 mM respectivamente. El pH de la solución se mantuvo en un valor ácido cercano a 2.00, que fue ajustado previamente mediante la adición de gotas de ácido clorhídrico. Los depósitos fueron efectuados a diversas temperaturas, desde la ambiente hasta los 50°C, se trabajó con densidades de corriente de 20 a 140 mA/cm<sup>2</sup> y se emplearon tiempos de deposición de entre 7 minutos a una hora.

Se presenta un estudio de las reacciones de equilibrio de los compuestos en la disolución y tres mecanismos posibles de la deposición electroquímica del InP, deducidos en base a ecuaciones teóricas y observaciones experimentales.

İİ

Se presenta, además, un método de cálculo de espesores para películas delgadas de fosfuro de indio sobre distintos substratos partiendo de mediciones de la concentración atómica normalizada obtenida con microsonda electrónica.

Se efectuaron caracterizaciones superficiales de los depósitos obtenidos, mediante microscopía óptica, de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), además de análisis cualitativos y cuantitativos de la composición y estructuras de los depósitos mediante el microanálisis dispersivo en energía (EDAX), mediante el microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS) y mediante difracción de rayos X.

Los estudios efectuados muestran en las películas electrodepositadas la presencia de un compuesto cercano a la estequiometría de fosfuro de indio además de cristales de InP del sistema cúbico correspondientes a dos subgrupos espaciales ,el Fm3m y el F-43m, junto con trazas de cristales de fósforo elemental e indio elemental.

Se calcularon los espesores de las películas depositadas por diferentes técnicas, las áreas superficiales de los electrodepósitos, se determinó su rugosidad superficial en diferentes condiciones de deposición, así como, el tamaño promedio de los cristales, los parámetros de red del InP cristalino obtenido en las películas y la resistividad de las películas policristalinas sobre substrato de vidrio conductor eléctrico.

Se analiza la morfología de cristales, de islas y granos de InP obtenidos en diversas experiencias, estudiándose las etapas observadas de formación, coalescencia y crecimiento del compuesto electrodepositado.

Además, se analizan algunas de las causas de los defectos encontrados en películas y depósitos tales como, la influencia de burbujas de hidrógeno que se desprenden del cátodo, la desorción de gases de los substratos y las debidas a algunos compuestos contaminantes que mostraron tener influencia en la formación de defectos.

iii

## AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis no es la labor de un solo individuo, es el esfuerzo conjunto de muchas personas que aportaron su colaboración desinteresada y que en una u otra forma coadyuvaron con la realización del presente trabajo.

El autor desea expresar su más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra forma a la culminación de una etapa más en la ardua tarea de la investigación científica, y con el riesgo de olvidar a alguien inmerecidamente expreso aquí mis agradecimientos.

Un agradecimiento especial merece el Director de Tesis, Dr. Carlos SCHVEZOV, por su apoyo permanente, por sus comentarios invaluables, por todas las sugerencias e ideas aportadas durante la realización de las experiencias y en el análisis de los resultados, así como por la dedicada y minuciosa corrección de los manuscritos.

Un agradecimiento especial también merece el Codirector de Tesis, Dr. Alberto LAMAGNA, por todo el tiempo, paciente dedicación y colaboración en la caracterización de los depósitos obtenidos, por su preocupación constante en el desarrollo de todas las actividades efectuadas y por la abundante bibliografía proporcionada.

Mi más profundo agradecimiento, a las autoridades del Instituto de Tecnología, quienes hicieron posible el apoyo económico, sin cuya subvención no hubiera sido posible la realización de la presente Tesis, en particular al Sr. Director del Instituto de Tecnología, Dr. José Rodolfo GALVELE y a la Directora Académica de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, la Dra. Alicia SARCE de OVEJERO. A las personas del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, vaya aquí también expresada mi gratitud, por la valiosa asistencia desinteresada en el manejo de los equipos e instrumentos utilizados en algunas caracterizaciones, en particular a las Sras. Sara NOVAS y Silvia Adriana DOMÍNGUEZ, operarias del microscopio electrónico de barrido (SEM), por la paciencia y esmero en la obtención de las micrografías y EDAX utilizados en los estudios, a los Sres. Ariel DANÓN y Rubén GONZÁLEZ quienes realizaron pacientes puestas a punto de la microsonda electrónica colaborando con las valiosas determinaciones de las concentraciones atómicas de los elementos presentes en las películas utilizadas en los estudios presentados. Asimismo, mi agradecimiento al Dr. Daniel VEGA por sus inestimables comentarios durante los análisis de los difractogramas de rayos X, a la encargada del difractómetro de rayos X, la Sra. Alicia PETRAGALLI, por la cuidadosa y paciente obtención de los difractogramas y a la Srta. Patricia PÉREZ, quien colaboró en las fotografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

La colaboración prestada por el Prof. Marcelo MARINELLI de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones, en la construcción de la fuente de corriente constante utilizada en las experiencias de electrodeposición, se aprecia en todo su valor, y también mi agradecimiento al Lic. Nicolás DI LALLA, investigador del CONICET en el Departamento de Materiales de CNEA por haber proporcionado los vidrios conductores eléctricos de SnO<sub>2</sub>:F de su fabricación, sobre los cuales se realizaron algunas experiencias. Asimismo a la Ing. Alicia ARES, becaria del CONICET, por su permanente apoyo y cooperación en todas las actividades efectuadas.

Mi agradecimiento también, al personal de CITEFA por la contribución en las mediciones de rugosidad superficial de algunos de los substratos empleados, y al grupo de trabajo del proyecto PRINSO-CONICET, especialmente al Dr. Horacio CÁNEPA por su valiosa cooperación.

El autor agradecerá también cualquier comentario acerca de las erratas que pudieran aparecer, ya que ningún escrito está exenta de ellas.

Sergio Fabian Gueijman.

# ÍNDICE

	Pagina
Dedicatoria	i
RESUMEN	ii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABLAS	xxii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES	2
1.1. LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS POR MÉTODOS QUÍMICOS	2
1.2. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS Y APLICACIONES	3
1.3. PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE FOSFURO DE INDIO	5
2. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	7
3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO	8
CAPÍTULO II. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL	
FOSFURO DE INDIO	10
1. PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS PUROS	10
1.1. PROPIEDADES DEL FÓSFORO Y DEL INDIO	10
1.2. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS P E In	11
2. PROPIEDADES DEL FOSFURO DE INDIO	12
2.1. ESTRUCTURA DEL FOSFURO DE INDIO	12
2.2. PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS	13

2.2.1. COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA	13
2.2.1.1. Alargamiento unitario	13
2.2.1.2. Coeficiente de expansión térmica	14
2.2.2. DENSIDAD DEL InP	14
2.2.3. CAPACIDAD CALORÍFICA	14
2.2.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y DIFUSIVIDAD	14
2.2.5 PROPIEDADES A TEMPERATURAS ELEVADAS	15
2.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL InP	15
2.3.1. MOVILIDAD	16
2.3.2. RESISTIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD	17
2.3.3. EFECTO DE ELEMENTOS DOPANTES EN LAS PROPIEDADES	
ELÉCTRICAS DE LINGOTES DE InP	18
2.3.3.1. Efecto del Sb, Ga y As en lingotes de InP	18
2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL InP	18
CAPÍTULO III. ELECTRÓLISIS Y CONDUCTIVIDAD DE	
SOLUCIONES ACUOSAS	19

1.	DEPOSICION ELECTROLITICA EN MEDIOS ACUOSOS	15
	1.1. FUNDAMENTOS	19
	1.2. EQUIVALENTES ELECTROQUÍMICOS DEL FÓSFORO E INDIO	20
2.	NATURALEZA DE LOS ELECTROLITOS EN DISOLUCIÓN	21
	2.1. CONDUCTANCIA ELÉCTRICA DE DISOLUCIONES	21
	2.2. GRADO DE DISOCIACIÓN	23

DEPOSICIÓN	ELECTROQUÍMICA	DE
FOSFURO DE	INDIO	

vii

2.1. CUBA ELECTROLITICA	25
2.2. FUENTE DE CORRIENTE CONSTANTE	26
2.3. SISTEMAS DE MEDICIÓN Y CONEXIÓN DEL ADQUISIDOR DE DATOS	27
2.3.1. CONEXIONES DEL SENSOR A TERMORRESISTENCIA TIPO PT100	27
2.3.2. CONEXIONES DEL PH-METRO	28
2.4. CONFIGURACIÓN DEL SOFTWARE DEL ADQUISIDOR DE DATOS	29
2.4.1. CALIBRACIÓN DE LA TERMORRESISTENCIA PT100	29
2.4.1.1. Calibración a cero grados centigrados	29
2.4.1.2. Calibración en el punto de ebullición	30
2.4.1.3. Determinación de la recta de calibración	31
2.4.2. CALIBRACIÓN DEL pH-METRO	32
2.5. CONCLUSIONES.	33
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
CAPÍTULO V. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	34 34
CAPÍTULO V. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u> 1. PREPARATIVOS PRELIMINARES 1.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	34 34 34
CAPÍTULO V. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u> 1. PREPARATIVOS PRELIMINARES 1.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS 1.1.1. ÁNODO DE PLATINO	34 34 34 34
CAPÍTULO V. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u> 1. PREPARATIVOS PRELIMINARES 1.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS 1.1.1. ÁNODO DE PLATINO 1.1.2. CÁTODOS	34 34 34 34 34
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL 1. PREPARATIVOS PRELIMINARES 1.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS 1.1.1. ÁNODO DE PLATINO 1.1.2. CÁTODOS 1.2. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TITANIO	34 34 34 34 34 35
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34 34 34 34 35 35
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34 34 34 34 35 35 36
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL. 1. PREPARATIVOS PRELIMINARES. 1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS. 1.1.1. ÁNODO DE PLATINO. 1.1.2. CÁTODOS. 1.2. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TITANIO. 1.2.1. PROBETAS DE TITANIO. 1.2.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES. 1.2.1. Pulido mecánico.	34 34 34 34 35 35 35 36 36
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34 34 34 34 35 35 36 36 36
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34 34 34 34 35 35 36 36 36 36

		-		
_				
			_	-
_				
_	_			_

1.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE SILICIO	37
1.3.1. PROBETAS DE SILICIO	37
1.3.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES	37
1.4. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE GRAFITO	38
1.4.1. PROBETAS DE GRAFITO	38
1.4.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES	38
1.5. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE VIDRIO CONDUCTOR ELÉCTRICO	39
1.5.1. PROBETAS DE VIDRIO CONDUCTOR	39
2. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA	39
2.1. AGUA DESMINERALIZADA	39
2.1.1. RESISTIVIDAD DEL AGUA	39
2.1.2. pH DEL AGUA	40
2.2. SELECCIÓN DE LOS REACTIVOS	40
2.2.1. HEXAFLÚOR FOSFURO DE AMONIO	41
2.2.2. CLORURO DE INDIO	42
2.2.3. ÁCIDO CLORHÍDRICO	42
2.2.4. ÁCIDO FLUORHÍDRICO	43
2.3. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN	43
2.4. DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA DE LA DISOLUCIÓN	44
2.4.1. ECUACIONES DE REACCIÓN DE LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA	45
2.4.2. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA	46
CAPÍTULO VI. MECANISMOS POSIBLES DE LA	
DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DEL InP	47
1. LA REACCIÓN DE EQUILIBRIO	47

ix

### 2. MECANISMOS SUGERIDOS DE LA CODEPOSICIÓN

ELECTROQUÍMICA	49
2.1. PRIMER MECANISMO	49
2.2 SEGUNDO MECANISMO	50
2.3. TERCER MECANISMO	. 52
3. INFLUENCIA DEL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO	52
4. ALCALINIZACIÓN SUPERFICIAL	54
5. INFLUENCIA DEL CLORURO	54
6. CONCLUSIONES	55

### 

1.	VARIABLES CONSIDERADAS EN LAS EXPERIENCIAS	56
2.	EXPERIENCIAS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE InP	57
	2.1. SUBSTRATOS DE TITANIO	58
	3.2. SUBSTRATOS DE GRAFITO	59
	3.3. SUBSTRATOS DE SILICIO	60
	3.4. SUBSTRATOS DE VIDRIO CONDUCTOR ELÉCTRICO SnO2:F	61

1. INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL	
SUBSTRATO	63

	1.1. SUBSTRATOS DE TITANIO	63
	1.2. SUBSTRATOS DE GRAFITO	67
	1.3. SUBSTRATOS DE SILICIO	68
	1.4. SUBSTRATOS DE VIDRIO CONDUCTOR ELÉCTRICO SnO2:F	69
2.	INFLUENCIA DE LA LIMPIEZA SUPERFICIAL DEL SUBSTRATO	69
3.	CONCLUSIONES	70

### 

1. ASPECTOS DE LA ESTRUCTURA FÍSICA DE LAS PELÍCULAS DE	
InP	72
1.1. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE InP	73
1.1.1. DETERMINACIÓN DE LOS ESPESORES DE PELÍCULA	73
1.1.1.1. Ajustes del microscopio y filmadora	73
1.1.1.2. Determinación del espesor	74
1.2. RUGOSIDAD SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE InP	84
2. INFLUENCIA DE LAS CORRIENTES SUPERFICIALES EN EL ÁREA DE LOS DEPÓSITOS	88
3. INFLUENCIA DE LAS BURBUJAS DE HIDRÓGENO EN EL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS	90
4. CONCLUSIONES	93
CAPÍTULO X. COMPOSICIÓN DE LOS DEPÓSITOS DE InP	95

١.	ANALISIS DE LA COMPOSICION DE LAS PELICULAS DE InP	95
	1.1. ANÁLISIS CUALITATIVO Y SEMICUANTITIVO DE LA COMPOSICIÓN	95

xi

1.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA COMPOSICIÓN	98
1.2.1. CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE	
SUBSTRATOS DE TITANIO	99
1.2.1.1. Influencia del tiempo de deposición en la concentración de	
indio y de fósforo en películas delgadas de InP sobre titanio	106
1.2.2. CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE	
SUBSTRATOS DE GRAFITO	109
1.2.3. CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE	
SUBSTRATOS DE SILICIO	110
1.2.4. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE INDIO Y	
FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS	112
CAPÍTULO XI. ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE	
LOS DEPÓSITOS DE InP	114
1. ORDEN ESTRUCTURAL DE LOS DEPÓSITOS DE FOSFURO DE	
INDIO OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN	114
2. IDENTIFICACIÓN DE LA CRISTALINIDAD DEL COMPUESTO EN	
LAS PELÍCULAS DE InP	115
2.1. CRISTALES DE FOSFURO DE INDIO OBSERVADOS MEDIANTE	
MICROSCOPÍA ÓPTICA Y DE BARRIDO	116
2.1.1. MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LOS CRISTALES	116
2.1.1.1. Influencia de la temperatura en la morfología y el tamaño de	
los cristales	118
2.1. 2. DISTRIBUCIÓN DE LOS CRISTALES SOBRE EL SUBSTRATO	120
2.1. 3. LA COALESCENCIA DE CRISTALES	121
	122
2.2. LA FORMACIÓN DE ISLAS	120
EPITAXIAL DE FOSEURO DE INDIO	126
2.2.1.1. Naturaleza del substrato	126
2.2.1.2.Temperatura del substrato	127
2.2.1.3. Influencia de la velocidad de deposición y del espesor de la	
película en el desarrollo epitaxial	129

2.2.1.4. Influencia de la contaminación de la película en el desarrollo	•
epitaxial	133
2.2.1.4. Influencia de los campos eléctricos en el desarrollo epitaxial.	134
2.3. LA COALESCENCIA DE ISLAS	134
2.4. LA FORMACIÓN DE GRANOS	137
3. DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA Y DE LOS	5
PARÁMETROS DE RED DE LOS CRISTALES DE InP	144

## CAPÍTULO XII. DEFECTOS EN PELÍCULAS DE INP...... 152

1.	CAUSAS	DE	LOS	DEFECTOS	SUPERFICIALES	DE	LAS	
PE	LÍCULAS P	OLIC	RISTA	LINAS				152
2. F	RAJADURA	SEN	PELÍO	ULAS DE GR	AN ESPESOR			153
3. 1	EFECTO DI	ELOS	S CON	TAMINANTES	GASEOSOS			154
-	3.1. EL EFEC	TO DE	LADE	SORCIÓN DE CL	.ORO			154
1	.2. EL EFEC	TO DE	LADE	SORCIÓN DE OX	(ÍGENO			156

1. RESISTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE FOSFURO DE INDIC	>
POLICRISTALINAS	162
1.1. MÉTODO DE CUATRO PUNTAS	162
1.1.1. EVAPORACIÓN DE LOS CONTACTOS	164
1.2. MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA DE CONTACTO	164
1.3. CÁLCULO DE LA RESISTIVIDAD DE LA PELÍCULA DE InP	165
2. CONCLUSIONES.	167

<b>CAPÍTULO XIV</b>	SUMARIO Y	CONCLUSIONES	168
---------------------	-----------	--------------	-----

1. SUMARIO	168
------------	-----

	Página
2. CONCLUSIONES	176
3. APORTES DEL ESTUDIO REALIZADO	
4. SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES	180

## APÉNDICE.

CÁLCULO DE LOS ESPESORES DE PELÍCULA DE FOSFURO DE INDIO A PARTIR DE LAS CONCENTRACIONES ATÓMICAS DE IN Y P DETERMINADAS MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA	181
1. TAMANO DEL VOLUMEN DE INTERACCION ENTRE LOS ELECTRONES	
INCIDENTES Y LA PELÍCULA DE FOSFURO DE INDIO	182
1.1. RADIO DE INTERACCIÓN	182
1.2. VOLÚMENES DE INTERACCIÓN	183
1.3. CORRECCIÓN DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN POR EFECTO DE	
LA PELÍCULA	184
2. CÁLCULO DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE FOSFURO DE INDIO.	186
3. VALORES DE LOS ESPESORES DE PELÍCULAS DE FOSFURO DE	
INDIO CALCULADOS A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN	188
4. VALIDACIÓN DE RESULTADOS	191
BIBLIOGRAFÍA	196

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig	ura Nº	Página
1.	Diagrama de la estructura reticular del InP mostrando los contornos de la celda cúbica	
	unitaria	13
<b>2</b> . £	Esquema de dispositivo experimental para la deposición electroquímica de fosfuro de indio a	
	partir de soluciones acuosas	25
3. L	Diagrama de conexiones de la fuente de corriente constante	26
4. E	Esquema de conexiones de la termorresistencia de platino al adquisidor de datos	28
5. E	Esquema del dispositivo utilizado para la calibración del termosensor a resistencia PT100 a	
	temperatura de cero grados Centígrados	29
6. F	Resistencia del termosensor a cero grados Centígrados	30
7.	Fotografía de una probeta de titanio en lámina	35
8. F	otografía de una probeta de titanio incluida en resina epoxi	35
9, F	otografía de una probeta de silicio incluida en resina epoxí	37
10.	Fotografía de una probeta de grafito incluida en resina epoxi	38
11.	Rugosidad superficial de un substrato de titanio en lámina sin incluir de 0.25 mm de	
	espesor pulido con alúmina	64
12.	Determinación de las áreas bajo los picos del perfil de rugosidad	65
13.	Fotografía de la superficie de un substrato de titanio en lámina de 0.25 mm de espesor	
	pulido químicamente	66
14.	Fotografía de la superficie de un substrato de titanio en lámina sin incluir pulido con	
	alumina. (50X)	67
15.	Fotografía de la superficie de un substrato de titanio en lámina incluido en resina epoxi	67
40	Esterentia de la superficie de un substante de antific sufide seu sensitivita abraixa	07
10.	Polograna de la supernicie de un substrato de granto pulido con papel sin abrasivo. (50X)	68
17.	Fotografía de la superficie de un substrato de grafito pulido con papel sin abrasivo.	
	(100X)	68
18.	Espesor de las películas de fosfuro de indio obtenidas por electrodeposición. Valores	
	calculados y valores medidos mediante diversas técnicas	77
19.	Superficie cubierta por las películas de fosfuro de indio obtenidas por electrodeposición	77
20.	Fotografía del borde de una película de InP sobre substrato de titanio (50 X)	
	Probela P II 10	78
21.	Fotografia del borde de una película de InP sobre substrato de titanio (50 X)	
20	Probete PTi 11	78
44.	Potograna de una película de InP sobre substrato de titanio (50 X).	
	Probeta P (1 12.	79

XV

_	_			
_	_		_	
_		 _		_
_				
_			-	

23	. Fotografía de una película de InP sobre substrato de titanio (400 X);
24	Probeta PTI 6 Espesor de película promedio calculado a partir de mediciones de concentración atómica
25	normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PTi 12 Espesor de película promedio calculado a partir de mediciones de concentración atómica
	normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PTi 11
26	Espesor de película promedio sobre substrato de titanio calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PTi 10.
27	. Espesor de película promedio sobre substrato de silicio calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda.
28	Propeta PSi 13. Espesor de película promedio sobre substrato de grafito calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda.
29	Probeta PG 14 Espesor promedio ponderado de películas de InP sobre substratos de titanio a tres
	tiempos de deposición diferentes e igual densidad de corriente. Espesores calculados a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda
30	Espesores promedio de películas de InP sobre tres substratos diferentes a igual densidad de corriente y mismo tiempo de deposición a temperatura ambiente. Calculados a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante
	microsonda
31	. Fotografías de películas de InP sobre substrato de vídrio conductor (1X)
32	. Fotografía de la rugosidad superficial cerca del borde de una película de InP sobre substrato de titanio (1000X).
33	Imagen de electrones secundarios mostrando la rugosidad superficial y las ondulaciones de
34	una película de InP sobre substrato de titanio (1000×)
35	Probeta: PTi 11. (15 minutos de deposición) Secuencia de imágenes digitalizadas SEM a dos aumentos distintos mostrando la calidad superficial de una película de InP sobre substrato de titanio.
	Probeta PTi 12. (30 minutos de deposición)
36	substrato de titanio (1600 X). Probeta PTi 11
37	Imagen digitalizada SEM mostrando la rugosidad superficial de una película de InP sobre substrato de titanio (1600 X). Probeta PTi 12.
38	. Imagen fotográfica de una película de InP sobre vidrio conductor luego de la deposición con
	intensidad de corriente variable

Figura Nº

Figura Nº

Página

39.	Imagen digitalizada de video mostrando los colores de interferencia producidos por las	
	diferencias de espesor en la película a causa de las burbujas de hidrógeno que se	
	desprenden del cátodo. (1000X)	91
40.	lmagen de electrones retrodifundidos mostrando la rugosidad superficial, las ondulaciones	
	y las marcas circulares dejadas por las burbujas de hidrógeno que se desprenden de la	
	película de InP (1000X)	91
41.	Espesores promedio de película de InP sobre substrato de titanio medidas en el interior y	
	en el exterior de las marcas circulares dejadas sobre la película por las burbujas de	
	hidrógeno que se desprenden del cátodo. Probeta PTi 10	92
42.	Micrografia SEM de una película de InP. Probeta 10. (40 X)	96
43.	Espectro de energía intensidad de una zona de la película de la probeta 10	96
44.	Imagen digitalizada SEM Probeta 11. (100X)	96
45.	Espectro de energía intensidad EDAX correspondiente a una zona de la probeta 11	96
46.	Imagen digitalizada SEM. Probeta 12. (50 X)	96
47.	Espectro de energla intensidad EDAX correspondiente al centro de la probeta 12	96
48.	Imagen digitalizada SEM. Probeta PS13. Silicio (1000 X)	98
49.	Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente a la probeta PS13	98
50.	Imagen digitalizada SEM. Probeta PG14. Grafito (800 X)	98
51.	Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente a la probeta PG14	98
52.	Coordenadas de las mediciones experimentales de las concentraciones de fósforo e indio	
	presentes en una película delgada de InP correspondientes a la probeta 10 con 7 minutos	
	de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	99
53.	Concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo en función de la distancia	
	transversal de la película delgada de InP (coordenada X) correspondiente a la probeta 10	
	con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	100
54.	Concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo en función de la distancia	
	longitudinal de la película delgada de InP (coordenada Y) correspondiente a la probeta 10	
	con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	100
55.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio correspondiente a la probeta	
	10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	101
56.	Mapa de concentración de indio correspondiente a la película de InP de la probeta 10 con 7	
	minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	102
57.	Mapa de la concentración de fósforo correspondiente a la película de InP de la probeta 10	
	con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	102
58.	Concentración de indio a lo largo de una línea longitudinal a la probeta en un borde de	
	mayor espesor correspondiente a la Probeta PTi10. 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	103
59.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio correspondiente a la probeta	
	PTi 11 con 15 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	104
60.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio correspondiente a la probeta	
	12 con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	104

xviii

61.	lmagen de electrones secundarios correspondiente a una zona de la película de la probeta	
	PTi12 con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	105
62.	Mapa de concentración de indio correspondiente a la película de InP de la probeta PTi12	
	con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	105
63.	Mapa de concentración de fósforo correspondiente a la película de InP de la probeta PTi12	
	con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	105
64.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en películas delgadas de	
	fosfuro de indio correspondientes a probetas con substrato de titanio a distintos tiempos	
	de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm <sup>2</sup>	107
65.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de	
	fosfuro de indio correspondientes a la probeta 10 con substrato de titanio a 7 minutos de	
	deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm <sup>2</sup>	108
66.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de	
	iosfuro de indio correspondientes a la experiencia 11 con substrato de titanio a 15 minutos	
	de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm <sup>2</sup>	108
67.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de	
	fosfuro de indio correspondientes a la probeta PG 14 con substrato de grafito a 7 minutos	
	de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm <sup>2</sup>	109
68.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de	
	fosfuro de indio correspondientes a la probeta PSi 13 con substrato de silicio a 7 minutos	
	de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm <sup>2</sup>	110
69.	Concentración de indio en una línea sobre una zona de la película InP correspondiente a la	
	probeta PSi13 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	111
70.	Concentración de fósforo en una línea sobre una zona de la película InP correspondiente a	
	la probeta PSi13 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm <sup>2</sup>	111
71.	Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en películas delgadas de	
	fosfuro de indio correspondientes a tres substratos distintos a 7 minutos de deposición y	
	densidad de corriente de 20 mA/cm <sup>2</sup>	112
72.	Fotografía de cristales de fosfuro de indio observados en el borde de la probeta PTi5. 12	
	minutos de deposición. 20 mA/cm <sup>2</sup>	117
73.	Fotografía de cristales de fosfuro de indio observados sobre la probeta PTi1. (1000X). 7	
	minutos de deposición. 140 mA/cm <sup>2</sup>	117
74.	a) Imagen digitalizada SEM de cristales de fosfuro de indio encontrados sobre la probeta	
	PSi 20. b) Imagen digitalizada SEM de cristales de fosfuro de indio encontrados sobre la	
	probeta PSi 20. Substrato silicio grado fotovoltaico. 7 minutos de deposición. 20	
	mA/cm <sup>2</sup>	117
75.	Folografía de un cristal de InP de morfología acicular observado sobre substrato de titanio.	
	Probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm2	118
76.	. Fotografía de un cristal de fosfuro de indio depositado sobre la probeta PG15	
	(1000X).Substrato grafito grado nuclear, 10 minutos de deposición, 20 mA/cm2,	118
	temperatura 50 °C	

Figura Nº

Fig	jura Nº																		
77.	Longitud	de	los	crista	les	de	fosfuro	de	indio	depo	sitad	os	sobre	dist	intos	subst	ratos	en	1
	función	del	pro	ducto	de	la	densida	d de	e con	riente	por	el	tiempo	de	depo	sición	y di	e la	1
	tempera	atura	a del	electr	rólīte	o													

- 79. Fotografía de la distribución de los cristales de fosfuro de indio depositados en un borde de la probeta PTi5 sobre substrato de titanio. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. (400X)...
   121
- 80. Fotografía de la coalescencia de dos cristales en el borde de la probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).
   122
- Fotografía de un cristal de InP mostrando el cambio en la dirección de crecimiento de un cristal depositado sobre substrato de Ti. Probeta PTi1. 7 minutos. 140 mA/cm<sup>2</sup> (1000X)
- 82. Fotografía de dos islas de InP sobre un substrato de titanio donde se puede observar la geometría regular del cristal heteroepitaxial con pequeños charcos de material en el borde y el fenómeno de isoepitaxis en la isla mas pequeña. Probeta PTi1. 7 minutos de deposición. 140 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).
- 83. Fotografía de una isla de InP sobre un substrato de titanio donde se puede observar la geometría irregular del cristal con pequeñas aglomeraciones de material en su superficie. La epitaxis inicial ya no se observa porque la superficie se deforma a causa de los aglomerados electrodepositados. Probeta PTi5. 12 minutos. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).....
- 84. Fotografías de islas de InP sobre un substrato de titanio donde se puede observar la geometría irregular del policristal con pequeñas aglomeraciones de material en su superficie. La superficie inicialmente epitaxial se observa mas deformada cuanto mas grande es el tamaño de la isla. Probeta PTi5. 12 minutos. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).....
- 85. Estructura cristalina de los depósitos de InP sobre diferentes substratos en función de la temperatura del electrólito y el producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición.
- 86. Imagen digitalizada SEM de la estructura cristalina y amorfa de los depósitos de InP en una película delgada electrodepositada sobre un substrato de cobre. Grilla del microscopio de transmisión TEM. 7 minutos de deposición (20 mA).
- 88. Fotografías de película delgada de fosfuro de indio observadas a través del microscopio electrónico de transmisión TEM. De izquierda a derecha y de arriba a abajo. a) Estructura amorfa con algunos microcristales. b) Estructura microfibrosa. c) Estructura nodular o esferoidizada. d) Diagrama de difracción correspondiente a la fotografía (a)......
- 89. Fotografía de la coalescencia de dos islas en el borde de la probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X). El tamaño de la isla es de aproximadamente 80 μm......
   135
- 90. Fotografía de la coalescencia de dos islas de similar tamaño. Probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X). El tamaño de cada isla es de aproximadamente 20 µm....
   136

xix

132

Página

122

124

124

124

Figura Nº

XX

91.	Fotografía de una isla de gran tamaño. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20	
	mA/cm <sup>2</sup> (1000X). Se observan estrías superficiales sobre la isla de fosfuro de indio. El	
	tamaño de la isla es de aproximadamente 100 μm.	137
92.	Secuencia de fotografías de dos etapas en el crecimiento de un grano formado por	
	coalescencia del material electrodepositado en el substrato y deposición electrolítica de	
	iones de la disolución. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm <sup>2</sup>	139
93. 5	Secuencia de fotografías en la formación de un grano de InP formado por coalescencia de	
	dos granos. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm <sup>2</sup>	140
94. F	Potografía de un grano de InP electrodepositado sobre substrato de grafito. Probeta PG16.	
	20 minutos de deposición. 20 mA/cm <sup>2</sup> . 50 °C	141
95.	lmagen digitalizada SEM de un grano de InP crecido sobre el borde de una película	
	depositada sobre substrato de titanio. Probeta PTi10. 7 minutos de deposición. 20	
	mA/cm <sup>2</sup> . 20 °C	142
96. [	Diagrama de energía intensidad EDAX del grano de InP de la figura 105 crecido sobre el	
	borde de una película depositada sobre substrato de titanio	142
97. (	Concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo presentes en los granos en	
	función del tiempo de deposición para similares temperaturas y densidades de corriente	143
98. 1	Difractograma de una película delgada de fosfuro de indio sobre substrato de titanio. 7	
	minutos de deposición. 20 mA/cm². T=20ºC	146
99	Zonas ampliadas del difractograma de una película delgada de fosfuro de indio sobre	
	substrato de titanio, 7 minutos de deposición. 20 mA/cm², T=20ºC	147
100.	Determinación del parámetro de red del InP correspondiente al subgrupo espacial Fm3m	
	(225) electrodepositado sobre substrato de titanio	150
101.	Determinación del parámetro de red del InP correspondiente al subgrupo espacial F-43m	
	(216) electrodepositado sobre substrato de titanio	150
102.	Rajaduras observadas en los bordes de una película de gran espesor. (800 X) Probeta	
	PTi 12. 30 minutos de deposición. (después de 30 días de la electrodeposición)	153
103.	a) Imagen digitalizada SEM de globos de fosfuro de indio producidos por desorción de	
	gases de la superficie de un substrato de grafito (800 X) Probeta PG 14. 7 minutos de	
	deposición. b) Edax correspondiente a la imagen (a)	155
104.	a) Imagen digitalizada SEM de un globo de fosfuro de indio producidos por desorción de	
	gases de la superficie de un substrato de grafito. Ampliación de la figura 103. (3200 X)	
	Probeta PG 14. 7 minutos de deposición. b) Edax correspondiente al globo de la figura (a)	155
105.	a) Imagen digitalizada SEM de un globo de fosfuro de indio producidos por la posible	
	desorción de oxígeno gaseoso de la superficie de un substrato de silicio grado metalúrgico	
	contaminado con óxido de aluminio y óxido de hierro.(1600 X) Probeta PSi 13. 7 minutos	
	de deposición. b) Edax correspondiente al globo de la figura (a)	156
106.	Imagen digitalizada SEM mostrando la acumulación de fosfuro de indio producidos por la	
	liberación de oxígeno gaseoso de la superficie de un substrato de silicio grado metalúrgico	
	contaminado con partículas de óxido de hierro en la superficie. (200 X) Probeta PSi 13. 7	
	minutos de deposición	15/

### Figura Nº

liberación de oxígeno gaseoso de la superficie de un substrato de silicio grado metalún	gico
contaminado con óxido de hierro.(800 X) Probeta PSi 13. 7 minutos de deposición	b)
Edax correspondiente al compuesto acumulado de la figura (a)	158
108. a) Fotografía de la imagen de electrones secundarios de una marca dejada por la rup	tura
de una burbuja de oxígeno liberada del óxido de hierro contaminante electrodeposit	ado
sobre substrato de silicio grado metalúrgico. Concentración de fósforo en una Li	inea
longitudinal a dicha marca. Probeta PSi 13. 7 minutos de deposición.	
b) Imagen de electrones secundarios correspondiente a la misma zona. Concentración	n de
hierro en una línea longitudinal a la marca atravesando el borde de la marca y el subst	rato
expuesto luego de la liberación del oxígeno gaseoso	158
109. Fotografía de la imagen de electrones secundarios mostrando el agrietamiento de	una
zona de la película y la acumulación de fosfuro de indio producidos por la posible libera	ción
de gases desorbidos de la superficie de un substrato de titanio. Probeta PTi 11	159
110. Fotografía del mapeo de la concentración de indio correspondiente a la zona de la pelí	cula
de la figura 109. Probeta PTi 11	160
111. a) Concentración de fósforo en una línea sobre la zona de la película correspondiente	a la
figura 109. b) Concentración de indio en una línea sobre la zona de la pelí	cula
atravesando el orificio dejado por la burbuja de gas desorbida correspondiente a la mis	sma
imagen de la figura 109. Probeta PTi 11	160
112. Esquema de la disposición de los contactos para las mediciones de resistividad	164
113. Esquema de la disposición de las puntas para la determinación de la resistencia	de
contacto	165

## APÉNDICE.

1.Representación esquemática de los volúmenes de interacción de los electrones con la	
película y el substrato	184
2. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración	
de fósforo e indio sobre substrato de titanio correspondiente a la experiencia Nº 10	192
3. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración	
de fósforo e indio sobre substrato de titanio correspondiente a la experiencia Nº 11	193
4. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración	
de fósforo e indio sobre substrato de titanio correspondiente a la experiencia Nº 12	193
5. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración	
de fósforo e indio sobre substrato de silicio correspondiente a la experiencia Nº 13	194
6. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración	
de fósforo e indio sobre substrato de grafito correspondiente a la experiencia Nº 14	194

xxi

Página

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla Nº	Página
1. Propiedades del fósforo y del indio	10
2. Espaciado intercristalino para el InP y sus respectivos índices de Miller	13
3. Propiedades del InP a temperaturas cercanas al punto de fusión	15
4. Propiedades eléctricas del InP en películas delgadas policristalinas	17
<ol> <li>Propiedades eléctricas del InP en lingotes a 400 K como función de los elementos dopantes</li></ol>	18
6. Equivalentes electroquímicos del fósforo e indio	21
7. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre Titanio	59
8. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre grafito	60
9. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre silicio	60
10. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre SnO <sub>2</sub> :F	61
11. Espesores, área de los depósitos y coloración de las películas sobre diversos	
substratos en función del producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición	76
12. Parámetros de red del fosfuro de indio calculados a partir de las mediciones de	
los ángulos de difracción en películas delgadas electrodepositadas sobre substrato de titanio	149
13. Resistencias medidas en película de fosfuro de indio bajo condiciones de obscuridad y de iluminación correspondiente a la probeta PV/25 a temporatura de	
16 °C.	166

## APÉNDICE.

1.	Valores de cálculo de los volúmenes de interacción y espesores de película depositada a partir de mediciones de concentración efectuados con microsonda electrónica para la experiencia Nº 10.	188
2.	Valores de cálculo de los volúmenes de interacción y espesores de película depositada a partir de mediciones de concentración efectuados con microsonda electrónica para la experiencia Nº 11.	189
3.	Valores de cálculo de los volúmenes de interacción y espesores de película depositada a partir de mediciones de concentración efectuados con microsonda electrónica para la experiencia Nº 12.	190
4.	Valores de cálculo de los volúmenes de interacción y espesores de película depositada a partir de mediciones de concentración efectuados con microsonda electrónica para la experiencia Nº 13.	190
5.	Valores de cálculo de los volúmenes de interacción y espesores de película depositada a partir de mediciones de concentración efectuados con microsonda electrónica para la experiencia Nº 14	191

# PARTE I

# DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE

# FOSFURO DE INDIO

# **CAPÍTULO I**

## INTRODUCCIÓN

#### 1. GENERALIDADES.

1.1. LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS POR MÉTODOS QUÍMICOS.

Existe, en la actualidad, una amplia gama de técnicas para la fabricación de películas delgadas de material semiconductor. Estos métodos de preparación pueden clasificarse en dos clases, a saber, métodos físicos y químicos. Los primeros, se basan en la evaporación o la expulsión del material a depositar a partir de una fuente, tales como la "evaporación" y el "sputtering", mientras que los segundos se basan en la producción de una reacción química.

Los métodos químicos, a su vez, pueden basarse ya sea en la separación eléctrica de los iones como en el caso de la anodización y la electrodeposición, o bien en efectos terrnodinámicos como en la deposición en fase vapor y el crecimiento térmicamente activado, pero en todos los casos se requiere de una reacción química definida para obtener la película final <sup>[1]</sup>.

Los métodos químicos han sido resumidos en varias publicaciones anteriores, algunas de las cuales han examinado y comparado las técnicas tanto físicas como químicas en un amplio rango de materiales<sup>[2] [3] [4] [5]</sup>. Algunos de estos métodos son capaces de producir tanto películas delgadas (< 10.000 Å) como películas gruesas (> 10.000 Å).

Mientras las películas de materiales amorfos y sus fenómenos de interferencia asociados han sido estudiados desde hace casi cuatro siglos, las películas delgadas sólidas fueron probablemente obtenidas por primera vez mediante electrólisis en el año 1838 <sup>[6]</sup>. Bunsen en 1852 obtuvo películas delgadas metálicas <sup>[7]</sup> mediante la reacción química de FeCl<sub>3</sub> con vapor para producir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Grove en 1852 las obtuvo mediante el chisporroteo de una descarga incandescente (glow-discharge sputtering). Faraday obtuvo películas metálicas en 1857 por la evaporación térmica durante la explosión de un conductor metálico transportando corriente.

El amplio tema de la deposición química es tratado en varios textos y libros de referencia tales como los trabajos de Potter (1956) <sup>[8]</sup>, Milazzo (1963) <sup>[9]</sup>, Lowenheim (1963) <sup>[10]</sup>, Brenner (1963) <sup>[11]</sup>, West (1965) <sup>[12]</sup> en deposición electroquímica. Los aspectos modernos de la electroquímica y sus técnicas son tratados por Conway et al. (1954) <sup>[13]</sup>, Bockris et al. (1970)<sup>[14]</sup>, Bard y Faulkner (1980) <sup>[15]</sup> y Galvele (1995) <sup>[16]</sup>.

#### 1.2. PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS Y APLICACIONES.

La amplia gama de aplicaciones de las películas delgadas y el interés científico de conocer el comportamiento de los sólidos en dos dimensiones han sido algunas de las motivaciones para el estudio de la ciencia y tecnología de las películas delgadas. La gran variedad de resultados y el hecho de que éstos son impredescibles llevaron a muchos investigadores a la conclusión de que las películas delgadas representan un alto estado de desorden en el cual no hay dos películas iguales, en especial en películas depositadas en fase vapor. Este estado caótico del conocimiento ha sostenido y ha fortalecido el continuo interés en la investigación de las películas delgadas <sup>[17]</sup>.

La tecnología y el conocimiento de las películas delgadas de menos de 1 micrón de espesor tuvo grandes avances en las décadas pasadas, principalmente debido a la demanda industrial de dispositivos microelectrónicos confiables.

Como otra contribución a la variedad de nuevas y futuras tecnologías, el estudio de las películas delgadas ha colaborado directa o indirectamente al avance de la física del estado sólido y a la química debido a que están basados en fenómenos característicos del espesor, geometría y estructura de las películas. El cambio radical que produjo la aplicación de la microelectrónica en la tecnología de las comunicaciones se ha basado en el control de las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores. Así, la pasada década vio surgir a la optoelectrónica como una tecnología acompañante de la microelectrónica, que obtuvo avances dramáticos en la tecnología del crecimiento de semiconductores y en el campo de la tecnología del ultra alto vacío, así como en la química organometálica <sup>[18][19]</sup>.

Una significativa cantidad de trabajos de investigación y desarrollo fueron llevados a cabo en el campo de los dispositivos ópticos <sup>[20]</sup> <sup>[21]</sup> <sup>[22]</sup> <sup>[23]</sup> <sup>[24]</sup> <sup>[25]</sup> y muchos de estos desarrollos están asociados con las fibras ópticas utilizadas en comunicaciones <sup>[26]</sup>.

A la fecha, la mayoría de los circuitos que han sido producidos han consistido en componentes discretos como lasers, LEDs, diodos, fotodetectores, rectificadores, transistores, moduladores electro ópticos y otros dispositivos semiconductores sensibles a la luz como fototransistores, detectores de partículas y detectores infrarrojos, entre otros, además de las aplicaciones bien conocidas de los semiconductores en la fabricación de celdas fotovoltaicas de materiales en películas delgadas tan diversos como el silicio, en estado cristalino o amorfo, teluro de cadmio, diseleniuro de cobre e indio, arseniuro de galio, fosfuro de indio, etc.

Además del silicio, los materiales más utilizados en años recientes para la fabricación de semiconductores son los compuestos del grupo III-V. De entre ellos el GaAs es el más utilizado y el InP es el que tiene un futuro más promisorio. El estudio de estos compuestos es reciente y son menos utilizados hasta ahora que el silicio, se conoce aún menos de ellos y no han alcanzado la calidad del silicio desde el punto de vista de los defectos cristalinos <sup>[27]</sup>.

Los mejores módulos fotovoltaicos de películas delgadas reportados <sup>[28]</sup> se fabrican en la actualidad de a-Si/a-Si/a-SiGe con eficiencias de 7.8 %, CdTe con eficiencias de entre 8.4 y 8.6 %, y módulos CIS con rendimientos de entre 10.2 y 11.2 %, aunque ya se lanzaron patentes de nuevos procesos que aseguran rendimientos récords en el mundo de 16.4 y 17.1 % sobre el área total. Un material compuesto de cobre, indio, galio y selenio (CIGS) fue recientemente fabricado como una celda fotovoltaica experimental que convierte cerca del 18 % de la luz solar incidente en energía eléctrica, su rendimiento ya se equipara al de las mejores celdas de silicio cristalino <sup>[29]</sup>; sin embargo existe el inconveniente de que es difícil de depositar en áreas extensas y además, contiene cadmio, un metal altamente tóxico.

#### 1.3. PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE FOSFURO DE INDIO.

El fosfuro de indio, al igual que el arseniuro de galio, con un ancho de banda directo en el infrarrojo se convierte así en un material promisorio. Ellos proporcionan emisión y detección de luz, efectos electro ópticos, funciones eléctricas con FETs (Field effect transistors) y transistores bipolares <sup>[30]</sup>. Más aún, pueden actuar como conductores o como semiconductores seleccionando el dopante adecuado y ofrecen la posibilidad de fabricar heterouniones, permitiendo un confinamiento tanto óptico como eléctrico.

Celdas solares de InP sobre obleas de Si están siendo desarrolladas para soportar las altas radiaciones en las misiones espaciales. El objetivo es el de combinar la alta resistencia a la radiación del InP sin utilizar las costosas, frágiles y pesadas obleas de InP, creciéndolo en una variedad de substratos tales como Si , Ge y GaAs <sup>[31]</sup>.

Las películas epitaxiales semiconductoras de InP tienen un gran futuro para el confinamiento de la corriente en heteroestructuras talladas de diodos láser debido a la significativa reducción de; tanto la fuga de corriente cuanto de la desviación en la capacitancia esperadas.

La velocidad límite de los electrones en aquellos semiconductores del grupo III-V es esencialmente la misma, cerca de  $10^8$  centímetros por segundo, o cerca de 1 % de la velocidad de la luz en el semiconductor. En el silicio, sin embargo, es imposible que los electrones adquieran esta velocidad debido a la particular estructura de las bandas de energía del material, siendo la máxima velocidad en silicio de entre 1 y 2 x  $10^7$  cm/s <sup>[32]</sup>.

Debido a la estructura de bandas electrónicas de los compuestos semiconductores del grupo III-V y a los fonones con los cuales los electrones interactúan, la teoría mecánica cuántica predice que los electrones pueden viajar balísticamente (electrones que viajan a alta velocidad a través de la estructura cristalina sin sufrir dispersión) y mucho más rápido en estos materiales que lo que lo harían en el silicio.

Así, el fosfuro de indio, con su favorable ancho de banda de 1.35 eV <sup>[33]</sup> y su alta movilidad de portadores <sup>[34] [35]</sup> de aproximadamente 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> se está aplicando en forma de películas delgadas en celdas solares fotovoltaicas alcanzando eficiencias de hasta 18.7 % con celdas de InP / ITO <sup>[36]</sup>.

Las películas delgadas de InP deben ser policristalinas si se requiere minimizar el desperdicio del material <sup>[37]</sup> habiendo sido descritos varios métodos para la preparación de películas delgadas policristalinas, tales como la de reacción directa <sup>[38]</sup>, MBE (Molecular Beam Epitaxi) <sup>[39] [40]</sup>, MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) <sup>[41]</sup>, VPE (Vapour Phase Epitaxy) <sup>[42]</sup>, LPE (Liquid Phase Epitaxy), CBE (Chemical Beam Epitaxy) <sup>[43]</sup> difusión sólida y evaporación en vacío, entre otros.

Sin embargo, éstos métodos tienen sus inconvenientes, a saber, son excesivamente caros o demandan mucho tiempo y tienen definitivamente un efecto nocivo sobre el medio ambiente [44].

El método de deposición electroquímica que es menos costoso, más rápido y no contaminante ofrece una alternativa para la fabricación de películas delgadas policristalinas de fosfuro de indio sobre grandes superficies, habiéndose obtenido películas de InP por electrodeposición a partir de sales y mediante electrolitos acuosos <sup>[45]</sup> a temperatura ambiente.

Una breve comunicación de la electrodeposición acuosa de las primeras películas semiconductoras de fosfuro de indio fue efectuada por Sahu en 1989 y algunas caracterizaciones de las películas se presentan un año más tarde por el mismo autor, mostrando la factibilidad de la electrodeposición de InP a partir de soluciones acuosas. Sin embargo, las películas obtenidas mostraron una pobre apariencia superficial abriendo la posibilidad a futuras investigaciones y desarrollos. Asimismo, la comprensión del mecanismo de la deposición del InP no es entendido claramente haciendo necesaria la investigación y el desarrollo o aplicación de teorías en este campo.

#### 2. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Los objetivos principales del presente trabajo son fundamentalmente dos:

El primer objetivo es el de obtener películas semiconductoras de fosfuro de indio (InP) por medio de un método de deposición electroquímica galvanostático, a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, partiendo de soluciones acuosas de hexaflúor fosfuro de amonio y cloruro de indio en concentraciones previamente definidas.

El segundo objetivo es el de caracterizar las películas obtenidas por dicho método. Para lograr dicho objetivo se pretende, por una parte, efectuar la caracterización de la morfología superficial mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), y por otra, determinar la estructura de las películas mediante rayos X y microscopía de transmisión (TEM).

Además, se pretende realizar el análisis de las imágenes de electrones secundarios y retrodifundidos mediante microsonda electrónica de las películas electrodepositadas y efectuar la caracterización de las propiedades del compuesto depositado, composición, estequiometría, y propiedades eléctricas, entre otras.

Un objetivo adicional, que se ambiciona mediante el presente trabajo, es el de obtener una mejor comprensión del mecanismo de deposición del compuesto en las condiciones de la electrodeposición acuosa, mecanismo que al presente no es bien entendido. Por otra parte, se pretende efectuar el análisis de algunas variables de la deposición que influyan en la formación de las películas y en la calidad de éstas.

Con la caracterización de las películas se anhela contribuir al conocimiento de los factores que influyen en la formación del material semiconductor, en su espesor, en su morfología y en sus propiedades.

### 3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.

La importancia del estudio que se pretende efectuar radica en el hecho de que las películas obtenidas por este método, según los estudios realizados por Sahu muestran una pobre apariencia superficial, y siendo éste un método de fabricación rápido, económico y menos contaminante, se convertiría en un método de fabricación promisorio de películas delgadas sobre grandes superficies si se conociesen las causas por las cuales las películas obtenidas no tienen la calidad reguerida.

La importancia del estudio radica también en el avance del conocimiento en éste área, ya que una mejor comprensión de los mecanismos involucrados contribuirá, quizás, al desarrollo de tecnologías de fabricación de este compuesto más eficientes, menos contaminantes y que puedan ser aplicables a la construcción de numerosos dispositivos tanto electrónicos como optoelectrónicos No deja de ser importante también, la experimentación y la contrastación de teorías de formación, nucleación y crecimiento de películas delgadas que son bien conocidas en otros materiales obtenidos mediante procesos similares con las películas de fosfuro de indio que se obtengan por este método, ya que muchas veces las experiencias arrojan resultados impredescibles que pueden dar a luz nuevos conocimientos .

Por otra parte, el crecimiento y cristalización de compuestos de esta índole, actualmente sigue teniendo un halo de misterio que las teorías actuales no han dilucidado y que se hace necesario investigar más a fondo.

# CAPÍTULO II

# CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL

## FOSFURO DE INDIO

1. PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS PUROS.

1.1. PROPIEDADES DEL FÓSFORO Y DEL INDIO.

Un resumen de las propiedades más relevantes de los dos elementos puros que son los constituyentes del fosfuro de indio se lista en la tabla 1. Dichas propiedades son utilizadas en posteriores análisis.

	FÓSFORO	INDIO	Unidades	Referencia	OBSERVACIONES
Estructura	Cúbica	Tetragonal		[46]	
Grupo	VA	IIIA	-	[46]	
Número atómico	15	49		[46]	
Peso atómico	30.9738	114.82	-	[46]	Basado en el carbono 12.
Punto de ebullición	280	2000	(°C)	[46]	
Punto de fusión	44.2	156.2	(°C)	[46]	
Densidad	1.82	7.31	(g / cm <sup>3</sup> )	[46]	A 20 °C en estado líquido
Volumen atómico	17	15.7		[46]	
Números de oxidación	±3, 5, 4	+3, (+1)		[46]	
Radios atómicos	1.28 110.5	1.66 162.6	(A) (pm)	[47] [48]	Número de coordinación de 12 Radio atómico en estado líquido
Radio covalente	1.06 110	1.44 150	(A) (pm)	[47] [48]	
Radios iónicos para el número de oxidación que se indica	2.12 (-3) 0.34 (+5) 44 (+3) 17 (+5)	0.81 (+3) 1.32 (+1) 80 (+3) 62 (+3)	(A) (A) (pm) (pm)	[47] [47] [48] [48]	Número de coordinación de 6 Número de coordinación de 6 Número de coordinación de 6 Número de coordinación de 4
Energía de ionización	254 10.486	133 5.786	(kcal / g mol) (eV)	[47] [48]	
Electronegatividad	2.1	1.6			Electronegatividad de Pauling.
Calor de vaporización	2.97	53.7	(kcal / g. átomo)	[47]	En el punto de ebullición.
Calor de fusión	0.15	0.78	(kcal / g. átomo)	[47]	
Calor específico	0.177	0.057	(cal/g/*C)	[47]	
Conductancia térmica	-	0.057	cal / cm²/cm/ºC/s	[47]	
Conductancia eléctrica	10-17	0.111	(microhoms <sup>-1</sup> )	[47]	Entre 0 y 20 °C
Potencial de reducción	-	-0.338 (3)	V/ Nº electrones	[48]	Para la reacción In3* + 3e ↔ In

Tabla 1. Propiedades del fósforo y del indio

1.2. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS P E In.

Si se comparan las electronegatividades, se puede observar que el fósforo es más electronegativo ( $\chi$  = 2.1) que el indio ( $\chi$  = 1.6); por lo cual, en primera instancia cabría esperar que en un proceso de electrodeposición, el fósforo se deposite antes que el indio. Sin embargo, esto no es suficiente y deben compararse los potenciales de electrodo del fósforo e indio <sup>[49]</sup>. La diferencia de las electronegatividades ( $\chi$  = 0.5) permite suponer que la unión de ambos iones es predominantemente covalente y poco electrovalente.

La comparación de las primeras energías de ionización del fósforo (10.486 eV) y del indio (5.786 eV) que es una magnitud atómica de gran importancia, representa la energía necesaria para procesos como:

> $P(g) \rightarrow P^{+1} + 1 e^{-1}$  (10.486 eV) In(g)  $\rightarrow In^{+1} + 1e^{-1}$  (5.768 eV)

permite deducir que es más fácil que el indio ceda un electrón que el fósforo, ya que su energía de ionización es menor, o de otra forma, es más fácil arrancar a un electrón externo de un átomo gaseoso de indio para formar un ion con carga +1 que arrancar a un electrón del fósforo.

De los radios iónicos del P (2.12 Å) y del In (0.81 Å) (para un número de coordinación de 6 y con un número de oxidación de 3), se puede deducir que el fosfuro de indio (InP) formado por la unión de estos dos elementos en contacto iónico tendrá un parámetro de red de aproximadamente 2.93 Å. De los radios covalentes del P (1.06 Å) y del In (1.44 Å) un cristal formado por enlace covalente puro tendrá un parámetro de red de aproximadamente 2.50 Å.

Al comparar los radios iónicos de cada elemento con sus correspondientes radios atómicos, es conveniente observar que el radio iónico del fósforo (2.12 Å) es mayor que su correspondiente radio atómico (1.28 Å) y que se comporta como un ion negativo o anión, mientras que el radio iónico del indio (0.81 Å) es menor que su correspondiente radio atómico (1.66 Å) y que se comporta como un ion positivo o catión.

#### 2. PROPIEDADES DEL FOSFURO DE INDIO.

2.1. ESTRUCTURA DEL FOSFURO DE INDIO.

El fosfuro de Indio es un compuesto semiconductor formado por dos elementos del grupo III-V, el fósforo y el indio. Es un semiconductor predominantemente covalente (aunque su naturaleza es tanto iónica como covalente) y forma cristales con la estructura de la zincblenda subgrupo Fm3m (225) <sup>[50]</sup>.

La estructura de la zincblenda está íntimamente relacionada con la del diamante y se puede representar como dos redes cúbicas centradas en la cara y que tienen una interpenetración, al igual que el diamante, excepto que una de las redes cúbicas centradas en la cara se compone por completo de átomos de ln y la otra está constituida totalmente por átomos de fósforo. Por supuesto, esta estructura reticular también tiene simetría cúbica. El diagrama de la estructura reticular de la zincblenda se muestra esquemáticamente en la figura 1.

Lo compacto del empaquetamiento de los átomos se puede inferir del número de vecinos mas cercanos que rodean a cada átomo. Esta cifra se denomina número de coordinación del cristal. El fosfuro de indio tiene un número de coordinación de 4 poseyendo una estructura relativamente abierta<sup>[51]</sup>.


Figura 1. Diagrama de la estructura reticular del InP mostrando los contornos de la celda cúbica unitaria

El espaciamiento de los planos en las redes cristalinas, se muestra en la tabla 2 con los respectivos índices de Miller<sup>[52]</sup>.

Espaciado d (Å)	Indices de Miller (h,k,l)
3.025	1,1,1
2.648	2,0,0
1.854	2,2,0
1.581	3,1,1
1.316	4,0,0
1.172	4,2,0

Tabla 2. Espaciado intercristalino para el InP y sus respectivos índices de Miller

El fosfuro de indio, es quebradizo y de color metálico; ligeramente soluble en ácidos minerales y tiene un punto de fusión de 1070 °C <sup>[53]</sup> o de 1062 °C <sup>[54]</sup>.

2.2. PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS.

2.2.1. COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA.

2.2.1.1. Alargamiento unitario.

El cambio fraccional en la longitud *Al/I*, como función de la temperatura para el fosfuro de indio puede ser evaluado a partir de la siguiente expresión <sup>[55]</sup>.

$$\frac{\Delta I}{I} = -1.225 \times 10^{-3} + 4.869 \times 10^{-6} T - 2.582 \times 10^{-9} T^2 + 2.016 \times 10^{-12} T^3$$
(1)

Donde, T es la temperatura absoluta en K.

#### 2.2.1.2. Coeficiente de expansión térmica.

Derivando la expresión (1) con respecto a la temperatura, se puede deducir el coeficiente de expansión térmica para el InP cuya expresión es <sup>[56]</sup>:

$$\alpha = 4.869 \times 10^{-6} - 5.164 \times 10^{-9} T + 6.048 \times 10^{-12} T^2$$
 [K<sup>1</sup>] (2)

A temperatura ambiente este coeficiente es de 3.9x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>

#### 2.2.2. DENSIDAD DEL InP.

La densidad del fosfuro de indio, en función de la temperatura y del coeficiente de expansión térmico puede ser expresada a partir de la expresión <sup>[57]</sup>:

$$ln\rho_{T} = ln\rho_{298} - 3\int_{298}^{T} \alpha(T)dT$$
 (3)

A temperatura ambiente, su densidad es de 4.787 g/cm3 [58].

#### 2.2.3. CAPACIDAD CALORÍFICA.

La capacidad calorífica a presión constante, puede ser determinada en función de la temperatura mediante la expresión [59] [60].

 $C_p = 0.347 + 2.33 \times 10^{-5} T$  [J/g.K] (4)

2.2.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y DIFUSIVIDAD.

La conductividad térmica del fosfuro de indio, puede expresarse mediante la siguiente relación <sup>[61]</sup>:

$$K = 1215 \cdot T^{-1.324}$$
 [W/cm.K] (5)

A 25 °C, la ecuación (5) arroja un valor de 0.66 W/cm.K, que es un valor muy próximo al de 0.7 W/cm.K dado por Aliev et al. <sup>[62]</sup>.

La difusividad térmica, κ, del fosfuro de indio puede ser evaluada mediante la expresión (6) [63];

$$\kappa = K / C_p \cdot \rho \tag{6}$$

2.2.5 PROPIEDADES A TEMPERATURAS ELEVADAS.

Algunas de las propiedades del InP a altas temperaturas (64):se muestran en la tabla 2.

Tabla 3. Propiedades del InP a temperaturas cercanas al punto de fusión. (según Jordan, 1985)

T <sub>a</sub> (°C)	Tr⊤Ta (°C)	(K <sup>-1</sup> )	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> (J/g.K)	K (W/cm.K)	к (cm²/s)
1062	0	8.76x10 <sup>-8</sup>	4,71	0.378	0.0886	0.0497
862	200	6.80x10 <sup>-6</sup>	4.73	0.373	0.1100	0.0624

Donde:

T<sub>a</sub> = Temperatura (°C)

T<sub>f</sub> = Temperatura de fusión (°C)

 $\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica (K<sup>1</sup>)

p = Densidad (g/cm<sup>3</sup>)

C<sub>p</sub> = Capacidad calorífica a presión constante (J/g.K)

K = Conductividad térmica (W/cm.K)

x = difusividad (cm<sup>2</sup>/s)

2.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL InP

La resistividad, la concentración de portadores y la concentración de impurezas están relacionadas y para la mayoría de las impurezas en los semiconductores esta relación es conocida. Sin embargo, poco trabajo se ha realizado en películas de fosfuro de indio obtenidas por deposición electroquímica, existiendo al presente unos pocos valores experimentales en algunas condiciones.

#### 2.3.1. MOVILIDAD.

Es bien conocido que las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores en películas delgada son altamente dependientes de los fenómenos de transporte superficial. Estos fenómenos juegan un papel importante en las propiedades de transporte de películas semiconductoras con espesores cercanos al micrón y que tienen concentraciones de portadores de hasta aproximadamente 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> <sup>[65]</sup>. Esto resulta del hecho de que cuando el transporte tiene lugar a través de materiales delgados, los portadores de carga están sujetos a una considerable dispersión debida a las superficies del contorno además de la dispersión normal dentro del material.

Esta dispersión adicional reduce la movilidad efectiva de los portadores con respecto a los del material macizo, y si bien existen algunos trabajos <sup>[66] [67]</sup> acerca de las propiedades de transporte del fosfuro de indio macizo, poco se ha hecho en semiconductores de película delgada y menos aún en lo que respecta a películas de InP.

Las movilidades medidas en el fosfuro de indio dependen mucho del contenido de impurezas, lo cual está relacionado con el proceso de fabricación. Un valor récord registrado para la movilidad en el InP más puro que se pudo obtener <sup>[66]</sup> es el de 264000 cm<sup>2</sup> V<sup>1</sup> s<sup>-1</sup> crecido por el proceso de OMVPE (Organo Metallic Vapour Phase Epitaxy) medido a 77 K.

Los valores de movilidad en el InP en lingote a 77 K varían típicamente entre los 55000 y los 264000 cm<sup>2</sup> V<sup>1</sup> s<sup>-1</sup> dependiendo de la técnica de fabricación. La movilidad de electrones promedio en películas delgadas se puede tomar como:

$$\mu_F = \frac{\mu_B}{1 + \frac{1}{\gamma}} \tag{7}$$

Donde:  $\mu_{B} = e \tau_{B} / m^{*}$  = movilidad del material macizo

 $\gamma = t/l$  = relación entre el espesor de la película y la longitud del camino libre medio de los portadores.

En películas delgadas policristalinas de InP a 300 K un valor de movilidad que fuera determinado por Sahu <sup>[69]</sup> es de 1727 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

#### 2.3.2. RESISTIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD.

La expresión para la conductividad de películas delgadas en la aproximación de banda plana es similar a la de los metales con la introducción de condiciones de contorno adicionales como aquella de que todos los portadores que inciden a ángulos menores que  $\theta_0$  con respecto a la normal a la superficie son dispersados de manera difusa y los que inciden a ángulos mayores son reflejados especularmente <sup>[70]</sup>, esto es:

$$\sigma_F = e n_B \mu_B \left( 1 - \frac{3}{8} \frac{I}{\gamma} sen^4 \theta_0 \right) \qquad (\gamma >> 1)$$
(8)

у,

$$\sigma_{F} = e n_{B} \mu_{B} \left[ \frac{3}{2} \cos \theta_{0} \left( 1 - \frac{\cos^{2} \theta_{0}}{3} \right) \right] \qquad (\gamma << 1)$$
(9)

Diversos estudios revelan que los efectos de tamaño tienen gran influencia en la resistividad de las películas, por lo que la comparación de valores provenientes de diversas fuentes debe tomarse con precaución. De los trabajos de Sahu <sup>[71]</sup> en películas delgadas policristalinas los valores de resistividad, movilidad y concentración de electrones determinados experimentalmente por este autor se resumen en la tabla 3:

Tabla 4. Propiedades eléctricas del InP en películas delgadas policristalinas ( según Sahu, 1990)

Temperatura (K)	Resistividad ρ (Ω cm)	Movilidad μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Concentración de e n (cm <sup>-3</sup> )
300	6.24 x 10 <sup>-4</sup>	1727	5.79 x 10 <sup>18</sup>
91	5.66 x 10 <sup>-4</sup>		-

### 2.3.3. EFECTO DE ELEMENTOS DOPANTES EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LINGOTES DE InP.

#### 2.3.3.1. Efecto del Sb, Ga y As en lingotes de InP.

El antimonio en una concentración aproximada de 3.6 x 10<sup>-2</sup> cm<sup>-3</sup> produce una densidad de dislocaciones del orden de 10<sup>2</sup> cm<sup>-2</sup>, el arsénico en una concentración de 6.2x 10<sup>-2</sup> cm<sup>-3</sup> produce cerca de 10<sup>3</sup> cm<sup>-2</sup> y el galio en concentraciones mayores a 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> produce cristales libres de dislocaciones en la parte superior del cristal. Las propiedades eléctricas del fosfuro de indio a 400 K en función del dopado con Sb, As y Ga se sumariza en la tabla 4 <sup>[72]</sup>.

Tabla 5	. Propiedades eléctricas del	InP en lingotes a 400 K	como función
	de los elementos dopantes	( extractado de Jacob,	1982)

Dopante del lingote de InP	Resistividad ρ (Ω cm)	Movilidad μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Concentración de e n (cm <sup>-3</sup> )
Sb	1.5 x10 <sup>-1</sup>	4150	1 x 10 <sup>16</sup>
As	1.06 x 10 <sup>-1</sup>	3300	1.8 x 10 <sup>10</sup>
Ga	1.5 x 10 <sup>-1</sup>	3870	$1.06 \times 10^{16}$

#### 2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL InP.

El ancho de banda del fosfuro de indio es de 1.35 eV <sup>[73]</sup> y el espectro de absorción óptica en películas delgadas <sup>[74]</sup> muestra valores cercanos a 0.05 para la longitud de onda de 1200 nm y próximos a 0.3 para longitudes de onda cercanas a los 840 nm. Para el mismo material recocido a 300°C durante dos horas en vacío, la absorbancia es un poco menor.

El índice de refracción del InP para una longitud de onda de 2  $\mu m$  tiene un valor de 3.7.

## **CAPÍTULO III**

# ELECTRÓLISIS Y CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS

1. DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA EN MEDIOS ACUOSOS.

1.1. FUNDAMENTOS.

El proceso de electrodeposición es utilizado desde hace bastante tiempo existiendo bastantes libros de texto y manuales al respecto [75][76][77][78][79].

El equipamiento utilizado para producir la electrólisis es básicamente simple y consiste de dos electrodos inmersos en un electrolito adecuado. Cuando se introducen dos electrodos en la disolución de un electrolito y se aplica una cierta diferencia de potencial, ocurren reacciones químicas en los electrodos produciéndose el fenómeno de la electrólisis. Al electrodo que adquiere carga positiva, es decir, aquel que adquiere un defecto de electrones al aplicarse una diferencia de potencial, se lo denomina *ánodo* y al electrodo que adquiere carga negativa, *cátodo*. Los electrodos pueden ser inertes o reactivos <sup>[80]</sup>.

Los procesos electrolíticos fueron estudiados amplia y cuantitativamente por primera vez por Michael Faraday, en 1820, quien formuló las leyes de la electrólisis de 1831 a 1834 <sup>[81]</sup>, alcanzando la importante conclusión de que un equivalente de productos de electrólisis se logra por el paso de 96484.56 C de carga. Esta es la carga de un número de electrones igual al de Avogadro.

Los iones positivos son depositados en el cátodo y la relación entre la masa del material depositado y los diversos parámetros de la electrólisis están dados por la primera y segunda leyes de la electrólisis <sup>[82]</sup>, las cuales pueden resumirse en la siguiente expresión <sup>[83]</sup>:

$$\frac{M}{A} = j \cdot t \cdot E \cdot \alpha \qquad [g \text{ cm}^{-2}] \tag{7}$$

Donde: M = masa del material depositado [g] A = área [cm<sup>2</sup>] j = densidad de corriente [A cm<sup>-2</sup>] t = tiempo [s] E = equivalente electroquímico [g C<sup>-1</sup>] α = eficiencia de la corriente [adimensional]

Esta ecuación introduce el término  $\alpha$  ó eficiencia de la corriente que es la relación entre la masa experimental depositada y la teórica, y cuyo valor se encuentra por lo general entre 0.5 y 1.

La ecuación (7) puede ser escrita en forma un tanto diferente para determinar la velocidad de deposición. Si, I, es el espesor de material depositado en un tiempo, t, entonces la velocidad de deposición, I/t, está dada por:

$$\frac{l}{t} = \frac{j \cdot E \cdot \alpha}{\rho} \quad [\text{cm s}^{-1}] \tag{8}$$

donde, p, es la densidad de la película en [g cm-3].

1.2. EQUIVALENTES ELECTROQUÍMICOS DEL FÓSFORO Y DEL INDIO.

Los equivalentes electroquímicos del fósforo y del indio calculados a partir de los pesos atómicos listados en la tabla 1, de la constante de Faraday y para dos números de oxidación se resumen en la tabla 6.

	EQUIVALENTE (	ELECTROQUÍMICO	
ELEMENTO	Número de oxidación		
	(± 3)	(+ 5)	
FÓSFORO	0.107	0.064	
INDIO	0.397		

Tabla 6. Equivalentes electroquímicos del fósforo e indio

#### 2. NATURALEZA DE LOS ELECTROLITOS EN DISOLUCIÓN.

#### 2.1. CONDUCTANCIA ELÉCTRICA DE DISOLUCIONES.

Las medidas de conductancia de las disoluciones acuosas se realiza mediante una célula de conductancia y un sistema de circuitos eléctricos. Para evitar la fijación de cargas de signo opuesto en las proximidades de cada electrodo se emplea corriente alterna lo que evita, además, la aparición de una resistencia eléctrica adicional debida al contacto del electrodo metálico con la disolución.

Se ha comprobado que las células de conductancia cumplen la ley de Ohm, aunque es más conveniente expresar la conductancia, *L*, en vez de la resistencia, *R*, del electrólito, definida por:

$$L = \frac{1}{R} \qquad [\Omega^{-1}] \qquad (9)$$

La resistencia y por ende la conductancia dependen del área transversal, A, y de la longitud, I, de la región entre los electrodos en la célula de conductividad. Expresado en forma de ecuación es:

$$L = k \frac{A}{I} \qquad [\Omega^{-1}] \qquad (10)$$

Donde:

k = conductividad específica
I = longitud entre electrodos

La conductancia específica se puede considerar como la conductancia de un cubo de disolución de electrólito de arista igual a la unidad, y en la práctica se determina en una solución de conductancia específica conocida a fin de obtener la constante de la celda (*I/A*) o coeficiente geométrico. Aunque la conductancia específica es una medida de la facilidad con que la corriente fluye a través de un cubo de arista unidad, no es una magnitud adecuada para el estudio de los fenómenos de conducción en las disoluciones de electrólitos <sup>[84]</sup> ya que disoluciones de diferente concentración tendrán distintas conductancias específicas, esto debido a que un mismo volumen de diferentes disoluciones contiene distinta cantidad de electrólitos.

Por ello se utiliza la conductancia equivalente, *A*, que es aquel valor de conductancia que presenta una célula de conductancia cuando sus electrodos están separados una unidad de longitud y con una sección suficientemente grande como para que en el volumen de disolución comprendida entre éstos, exista un equivalente de electrólito. La conductancia equivalente es una medida de la capacidad de transporte de la corriente por un equivalente de soluto.

La conductancia equivalente, se expresa por la siguiente ecuación [84] :

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{C} \cdot k \qquad [\Omega^{-1} \,\mathrm{m}^2] \qquad (11)$$

Donde:

c = concentración [equivalentes/litro]

En la práctica se utiliza una célula corriente de conductancia, se mide L y se obtiene k de la expresión (10) y por último A, mediante la ecuación (11).

La variación de la conductactancia equivalente con la raíz cuadrada de la concentración determina el tipo de electrólito, siendo éste un electrólito fuerte si la variación es lineal y un electrólito débil si la aproximación al valor límite de las soluciones diluidas es casi tangencial. Este valor límite de la conductancia equivalente a dilución infinita se denomina conductancia equivalente límite,  $\Lambda_0$ , que es la base de la ley de Kohlrausch o de la migración independiente de los iones.

Dicha ley indica que la conductancia a dilución infinita depende de las contribuciones independientes de los iones, esto es:

$$\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- \tag{12}$$

Donde:  $\lambda_0$  = conductancia iónica equivalente de los iones positivos y negativos.

#### 2.2. GRADO DE DISOCIACIÓN.

De la teoría de Arrhenius para la disociación iónica, el grado de disociación,  $\alpha$ , se puede calcular a partir de los valores de conductancias <sup>[84]</sup>:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$$
(13)

La expresión (13) sólo es aplicable a las disoluciones en que los efectos interiónicos no son de considerable importancia o cuando dichos efectos se hayan corregido previamente y sólo en disoluciones de baja concentración iónica.

## **CAPÍTULO IV**

# DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE FOSFURO DE INDIO.

#### 1. INTRODUCCION.

Diversos autores <sup>[85][86]</sup> muestran que es factible la deposición electroquímica de compuestos semiconductores del grupo III-V a partir de soluciones acuosas y a temperatura ambiente para su utilización en celdas solares, pantallas para display planas y optoelectrónica.

En el presente capítulo se muestra el dispositivo experimental construido para el estudio de la deposición electroquímica de Fosfuro de Indio a partir de soluciones acuosas. Se describen las características del equipo construido y la calibración de los sensores e instrumentos de medición de las principales variables que afectan a la deposición del material compuesto. Se presentan la forma de medición y registro de variables tales como temperatura y pH durante las deposiciones para su utilización en la caracterización y estudio del proceso de deposición electroquímica del compuesto semiconductor, las dificultades encontradas durante la puesta a punto del equipo, y las soluciones adoptadas para el monitoreo y la obtención del compuesto.

#### 2. EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El dispositivo experimental consta básicamente de una cuba electrolítica, una fuente de corriente constante, y un sistema de medición y adquisición de datos.

#### 2.1. CUBA ELECTROLÍTICA.

En la figura 2 se puede observar un esquema de la cuba electrolítica construida y el diagrama básico de conexiones.

La cuba electrolítica para la realización de los depósitos está formada por un vaso de precipitado de 100 ml recubierto por un aislamiento de mica sobre el cual se realizó un arrollamiento de alambre para resistencia del tipo Ni-Cr. Todo el conjunto va inmerso dentro de otro recipiente de mayor tamaño conteniendo agua. La resistencia eléctrica se conecta externamente a una fuente de corriente alterna de 24 Voltios a fin de poder variar la temperatura del electrólito dentro del vaso dependiendo de las experiencias a realizar.





Una barra agitadora colocada en el interior de la cuba permite la agitación del electrólito durante las deposiciones. Todo el conjunto se apoya sobre un agitador magnético cuya velocidad de rotación se puede variar a voluntad.

Dos electrodos que se introducen desde la parte superior de la cuba se conectan a una fuente de corriente constante a fin de realizar las experiencias galvanostáticamente. El ánodo consta de una lámina delgada de platino de 2 mm de ancho cuya forma se puede variar a voluntad para simular diversas geometrías y disposiciones anódicas. Diversas geometrías y materiales pueden ser utilizados como cátodo para realizar las deposiciones electroquímicas.

#### 2.2. FUENTE DE CORRIENTE CONSTANTE.

Se construyó una fuente de corriente continua constante, la cual consta básicamente de un transformador de 220 a 12 V, cuatro diodos rectificadores, un regulador de tensión positivo, un capacitor de 1000 µF, un reóstato y un potenciómetro conectados en serie.

En la figura 3 se muestra un esquema de conexiones de la fuente de corriente constante donde puede observarse la disposición del reóstato que permite el ajuste grueso de la corriente constante de salida y el potenciómetro que permite realizar ajustes mas finos de la corriente a prefijar.



Figura 3. Diagrama de conexiones de la fuente de corriente constante.

#### 2.3. SISTEMAS DE MEDICIÓN Y CONEXIÓN DEL ADQUISIDOR DE DATOS.

Para la adquisición de datos de temperatura y pH se configuró un adquisidor de datos (datalogger) del tipo MM900 <sup>[87]</sup> conectado a una computadora personal mediante conexión RS232. Un termosensor a resistencia de platino del tipo PT100 se conectó a uno de los canales analógicos del mismo, mientras que otro de los canales se conectó a la salida externa de un pH-metro.

#### 2.3.1. CONEXIONES DEL SENSOR A TERMORRESISTENCIA TIPO PT100.

Para efectuar las mediciones de resistencia del sensor a termorresistencia PT100, se conectaron cuatro conductores de cobre de igual longitud, dos a un extremo de la termorresistencia y dos en el otro extremo. La conexión mediante cuatro cables minimiza la variación de resistencia de los conductores por efecto de la temperatura y evita variaciones de resistencia por efecto de la longitud de los cables dado que la caída óhmica de dos de los conductores es compensada con la caída óhmica de los otros dos. Dicha conexión permite obtener mediciones de resistencia con gran exactitud.

Los cuatro conductores se conectan a uno de los canales del adquisidor de datos. Uno de los conductores de un extremo de la resistencia se conecta al pin que provee la corriente constante que alimenta a la termorresistencia y cuyo valor se fijó en 2 mA, mientras que el otro conductor del mismo extremo se conecta al pin que corresponde a la señal positiva que ingresa al adquisidor. Todas las uniones se soldaron con estaño para evitar la resistencia de contacto. Mediante un software de tipo Dialog EMS <sup>[88]</sup>, la señal que proviene de los conductores que ingresan al adquisidor puede entonces ser leída en ohmios y transformada en unidades de temperatura.

En la figura 4 se muestra el esquema de conexión del sensor para la medición de temperaturas en la realización de las experiencias de deposición electroquímica.

CONEXIÓN DE TERMOSENSOR A RESISTENCIA TIPO PT100



Figura 4. Esquema de conexiones de la termorresistencia de Platino al adquisidor de datos.

#### 2.3.2. CONEXIONES DEL PH-METRO.

El pH-metro utilizado en la determinación del pH tiene una exactitud de  $\pm$  0.01 pH y una salida de voltaje externa. El electrodo es de vidrio y el tipo de referencia interna del electrodo de vidrio es Calomelano. La salida de voltaje externa del pH-metro se conectó a uno de los canales analógicos del adquisidor de datos. Previamente a la configuración del adquisidor se determinó la constante del pH-metro en milivoltios en una solución Buffer de pH=7.00  $\pm$  0.02 a una temperatura de 25 °C obteniéndose una constante del instrumento de 30.26 mV.

### 2.4. CONFIGURACIÓN DEL SOFTWARE DEL ADQUISIDOR DE DATOS 2.4.1. CALIBRACIÓN DE LA TERMORRESISTENCIA PT100. 2.4.1.1. Calibración a cero grados centígrados.

Para la calibración a cero grados centígrados, se colocó la termorresistencia en un recipiente aislado térmicamente (termo) conteniendo agua y hielo desmineralizados en equilibrio. Mediante un agitador mecánico, la mezcla fue permanentemente agitada y la temperatura del baño se comparó mediante un termómetro de mercurio calibrado marca FITE S.A. con un rango de lectura de -10 °C a 110 °C y con una mínima división de 1 °C, el cual se utilizó como patrón de comparación. Una tapa superior de material aislante (telgopor y convenientemente perforada permite la inserción del termómetro y la termorresistencia.

El esquema del dispositivo empleado para la calibración a cero grados centígrados se muestra en la figura 5.



CALIBRACIÓN DE TERMOSENSOR A RESISTENCIA PT100

Figura 5. Esquema del dispositivo utilizado para la calibración del termosensor a resistencia PT100 a temperatura de cero grados Centígrados.

Las mediciones se efectuaron cada 30 segundos y los valores obtenidos fueron contrastados con la temperatura medida mediante el termómetro calibrado cuya lectura se mantuvo constante en  $0 \pm 0.5$  °C.

La evolución de la resistencia en función del tiempo se puede observar en la gráfica de la figura 6 donde puede observarse que la resistencia promedio de la PT100 a 0 °C es de 99,99 ohms. Obsérvese que el promedio de los valores medidos difiere en sólo 0.01 ohm del establecido por el fabricante <sup>[89] [90]</sup>.



#### Figura 6. Resistencia del termosensor a T = 0°C

#### 2.4.1.2. Calibración en el punto de ebullición.

Mediante un dispositivo similar al de la figura 5, al que se le adicionó una resistencia eléctrica se obtuvo agua en ebullición, determinándose una resistencia promedio del termosensor a resistencia tipo PT100 de 138,77 ohms a temperatura de ebullición del agua y a presión atmosférica local y cuyo valor fue de 1004 hPa <sup>[91]</sup>. La temperatura promedio medida por el termómetro patrón fue de 99.5 °C  $\pm$  0.5 °C.

Realizando la corrección de la variación de la temperatura de ebullición del agua desmineralizada por presión atmosférica <sup>[92]</sup>, se determinó la temperatura de ebullición de la misma y su valor es:

que corresponde a una resistencia medida promedio de:

2.4.1.3. Determinación de la recta de calibración.

Ahora bien, suponiendo que la variación de resistencia del termosensor es lineal en el rango de 0 °C a 100 °C <sup>[93] [94]</sup>, se determinó la expresión de la recta de calibración para dicha termorresistencia y cuya expresión es:

 $R = 0.38881 * T + 99.99 \quad [\Omega] \quad (14)$ 

De donde conocido el valor de la medición de la resistencia en ohms puede determinarse el valor de la temperatura en °C. La expresión (14) se incorporó al software Dialog EMS para la determinación instantánea de la temperatura del electrólito. Esto permite monitorear la temperatura de la solución antes, durante y después de las deposiciones electroquímicas.

Obsérvese que el valor de la pendiente de la recta de calibración difiere de la pendiente de la curva europea ( $\alpha$  = 0. 385) sólo a partir de la tercera cifra significativa, mientras que si se utiliza la pendiente de la curva americana ( $\alpha$  = 0. 392) la discrepancia es mayor <sup>[96]</sup>.

#### 2.4.2. CALIBRACIÓN DEL pH-METRO.

Previamente a la configuración del adquisidor se determinó la constante del pH-metro en milivoltios en una solución Buffer de pH=7.00  $\pm$  0.02 a una temperatura de 25 °C obteniéndose una constante del instrumento de 30.26 mV con la cual se obtuvo un valor de voltaje calculado igual a 0.00  $\pm$  0.01 mV, esto es:

$$mV = mV_{medida} + 30.26 = 0.00$$
 a pH 7.00

Mediante el software se configuró el adquisidor para medir la señal en mV del canal analógico conectado al pH-metro y con la ecuación (15) incorporada al software se calculó el pH equivalente de cada medición a partir de la ecuación de Nemst y aplicando la definición original del pH propuesta por Söerensen <sup>[96] [97]</sup>, esto es:

$$pH = -\frac{mV - Constante}{0.198 \times T}$$
(15)

La expresión anterior es la que se utiliza para convertir los valores de f.e.m. medidos en rnV con el pH-metro en valores de pH. Los valores de temperatura T en Kelvin son determinados a partir de las mediciones de temperatura realizados con la PT100.

A partir de aquí, la calibración del pH-metro se efectuó con distintos Buffer de pH =  $10.00 \pm 0.02$ , pH =  $7.00 \pm 0.02$ , pH =  $4.00 \pm 0.02$ , pH =  $1.68 \pm 0.02$ , a cada una de las distintas temperaturas de trabajo y utilizando la ecuación (15) se determinó una constante promedio de 410.0 mV.

$$pH = -\frac{mV - 410}{0.198 \times T}$$

Se configuró el adquisidor para que las mediciones se efectuaran cada minuto, adquiriéndose los valores en mV y transformando dichos valores mediante cálculo a valores de pH. Para el cálculo se utilizó el valor de temperatura medido por la termorresistencia PT 100 en Kelvin en cada uno de los Buffer de calibración. De los valores de pH promedio obtenidos a pH =  $7.00 \pm 0.02$  y a pH =  $1.68 \pm 0.02$ , puede observarse que la discrepancia entre el valor teórico del Buffer 7 con el medido, es de 0.1 de pH, mientras que la discrepancia del pH del Buffer 1.68 con el valor medido es de 0.01 de pH. La discrepancia obtenida se considera aceptable dado que los pH de trabajo están en alrededor de pH=2.00 y es en estos valores de pH donde la discrepancia es menor.

#### 2.5. CONCLUSIONES

La calibración del sensor de temperatura permite lecturas de la temperatura del electrólito con una exactitud de 0.1 °C. La desviación estándar típica de los valores medidos a temperatura constante está alrededor de 0.2 °C.

La calibración del pH-metro permite obtener lecturas confiables de pH con una exactitud de 0.02 de pH a valores de pH ácidos y su exactitud es de cerca de 0.1 de pH a valores neutros. La desviación estándar típica de los valores a cualquier pH está alrededor de los 0.02 de pH. Dado que los valores de trabajo se fijarán cercanos a pH = 2.00, la calibración se considera aceptable ya que a valores ácidos la exactitud es mayor.

La fuente de corriente constante mostró algunas fluctuaciones menores durante el proceso de electrodeposición, debido posiblemente a: a) fluctuaciones en la tensión y/o corriente de alimentación ; b) variaciones en la resistividad del electrólito.

La primera de las posibilidades es más plausible que la segunda dado que, las variaciones en la corriente de deberse a variaciones de la resistividad del electrólito, éstas deberían haber sido muy grandes para que la fuente no compensara su variación. Prueba de ello es el hecho de que conectando diversas resistencias de valor conocido a la fuente en un amplio rango, la corriente se mantuvo prácticamente constante.

## **CAPÍTULO V**

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. PREPARATIVOS PRELIMINARES.

1.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

1.1.1. ÁNODO DE PLATINO.

De un crisol de platino se extrajo una cinta de aproximadamente 1.5 mm de ancho y 50 mm de longitud que se utilizará en todas las experiencias como ánodo y la cual previamente a las experiencias se sumerge en acetona a fin de eliminar cualquier residuo orgánico.

1.1.2. CÁTODOS.

Como cátodos se utilizaron diversos materiales, titanio, grafito, silicio y vidrio conductor eléctrico de bióxido de estaño dopado con flúor (SnO<sub>2</sub>:F). La preparación de los cátodos dependió del tipo de material y del tipo de probeta realizada. 1.2. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TITANIO.

#### 1.2.1. PROBETAS DE TITANIO.

Para la preparación de probetas de titanio se utilizó titanio en láminas de 0.25 mm de espesor y con una pureza de 99.7 %. Se prepararon dos tipos de probetas, cintas de 10 mm de ancho y 75 mm de longitud y cuadrados de 10 mm de arista. Éstas últimas fueron incluidas en una resina epoxi.

En las fotografías de las figuras 7 y 8 se pueden observar las imágenes de los dos tipos de probetas de titanio utilizados como substratos para la deposición del fosfuro de indio.



Figura 7. Fotografía de una probeta de titanio en lámina.



Figura 8. Fotografia de una probeta de titanio incluida en resina epoxi.

#### 1.2.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES.

#### 1.2.2.1. Pulido mecánico.

Los cátodos de titanio fueron mecánicamente pulidos con lija fina (1400) en la dirección de laminación, hasta obtener una superficie uniforme. Posteriormente se realizó un pulido con alúmina sobre un paño húmedo hasta obtener una superficie brillante.

#### 1.2.2.2. Saponificación y enjuague.

Luego del pulido se procedió a empapar la probeta en una solución de NaOH (hidróxido de sodio) 0.5 M durante un tiempo de aproximadamente 5 minutos. Las probetas fueron enjuagadas con agua desmineralizada a fin de eliminar residuos de hidróxido en la superficie de las probetas.

#### 1.2.2.3. Limpieza final y secado.

Luego del enjuague con agua se procedió a sumergir las probetas en un baño agitado de acetona en ebullición durante aproximadamente 30 minutos a fin de eliminar residuos orgánicos de su superficie. Las probetas se dejaron secar al aire unos 15 minutos suspendiéndolas mediante una pinza.

#### 1.2.2.4. Recubrimiento.

En las probetas sin incluir, mediante un pincel delgado empapado en un protector de metales (VERNIER) se recubrió la cara posterior y parte de la cara anterior del cátodo dejando una zona de 1 cm<sup>2</sup> sin recubrir y a fin de limitar el área de deposición. El tiempo de secado del recubrimiento protector fue de unas tres horas.

#### 1.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE SILICIO.

#### 1.3.1. PROBETAS DE SILICIO.

Se utilizaron dos tipos de silicio para la preparación de probetas, silicio grado metalúrgico y silicio grado electrónico. Las probetas de silicio grado metalúrgico se prepararon cortando trozos de 1 cm<sup>2</sup> de superficie e incluyéndolos en resina epoxi. Las probetas de silicio de grado electrónico se cortaron de láminas de 1 mm de espesor en trozos de entre 1 cm<sup>2</sup> y 4 cm<sup>2</sup> de superficie.

En la figura 9 se observa la fotografía de una probeta de silicio de grado metalúrgico con su superficie pulida e incluida en la resina epoxi.



Figura 9. Fotografía de una probeta de silicio incluida en resina epoxi.

#### 1.3.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES.

La preparación de las superficies en las probetas de silicio grado metalúrgico se efectuó de manera análoga al de las probetas de titanio incluidas en resina epoxi. Las probetas de silicio grado electrónico no precisaron de pulido ya que su superficie mostraba una gran calidad superficial y sólo fue requerida la saponificación, el enjuague y el lavado con acetona con un secado posterior.



#### 1.4. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE GRAFITO.

#### 1.4.1. PROBETAS DE GRAFITO.

Se utilizaron dos tipos de grafito, grafito grado comercial y grafito grado nuclear. Ambos tipos de grafito se incluyeron en resina epoxi. La calidad del material fue pobre, mostrando una gran cantidad de poros difíciles de eliminar, posiblemente debidos a una escasa compactación. En la figura 10 se puede observar una probeta de grafito grado comercial incluida en el soporte de resina y con un área de 0.5 cm<sup>2</sup>.



Figura 10. Fotografía de una probeta de grafito incluida en resina epoxi.

#### 1.4.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES.

La preparación superficial de las probetas de grafito consistió en un lijado con lija fina (1400) y un pulido sobre papel hasta lograr una superficie lisa y en lo posible exenta de poros. La limpieza consistió en un enjuague con agua desmineralizada y un lavado final con acetona. Se procedió a dejar secar las probetas por un tiempo de aproximadamente media hora.

1.5. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE VIDRIO CONDUCTOR ELÉCTRICO.

#### 1.5.1. PROBETAS DE VIDRIO CONDUCTOR.

Las probetas de vidrio conductor eléctrico no recibieron ningún tipo de tratamiento superficial, solamente se realizó la limpieza superficial con alcohol y agua desmineralizada. Se utilizaron vidrios de 4 cm<sup>2</sup> de superficie los cuales no se incluyeron en soportes de resina epoxi. El hidróxido de sodio se dejó de emplear al constatar que los bordes del recubrimiento de SnO<sub>2</sub>:F del vidrio perdían adherencia durante las deposiciones en aquellas probetas donde se realizó la saponificación. El tiempo de limpieza con acetona se disminuyó a cerca de unos 5 minutos en un baño agitado y a temperatura ambiente.

#### 2. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA.

#### 2.1. AGUA DESMINERALIZADA.

Para la preparación de las disoluciones se empleó agua desmineralizada. Las características del agua empleada se detallan a continuación:

#### 2.1.1. RESISTIVIDAD DEL AGUA.

La determinación de la resistividad del agua desmineralizada se realizó a partir de mediciones de la conductancia. Se empleó un equipo medidor de conductividades del tipo ANTARES IV, con un rango de 0.02 a 20 000  $\mu$ S en cuatro pasos, x1, x10, x10<sup>2</sup> y x 10<sup>3</sup> con una precisión de ± 1 % del valor leído, corrector de temperatura de 0°C a 80°C manual y celda del tipo de inmersión de vidrio Pyrex con electrodo de platino platinado de constante 1 cm<sup>-1</sup>.

Las resistividades mínimas y máximas del agua desmineralizada, calculadas mediante las ecuaciones (10) y (11) a partir de las mediciones de conductividad son las siguientes:

$$\rho_{minima} = 15.48$$
 [kΩ.cm]
  
 $\rho_{maxima} = 17.39$  [kΩ.cm]

#### 2.1.2. PH DEL AGUA.

Se midió el pH del agua desmineralizada, a fin de detectar presencia de iones contaminantes antes de la preparación de las disoluciones. El pH mínimo y máximo medido se detalla a continuación:

$$pH_{min} = 5.00$$
$$pH_{max} = 6.00$$

Puede observarse que el agua desmineralizada tiene un pH ácido lo que indica la presencia de algunos iones o compuestos contaminantes. Una causa es la disolución de bióxido de carbono CO<sub>2</sub> (g) en el agua.

#### 2.2. SELECCIÓN DE LOS REACTIVOS.

Para la preparación del electrólito, se seleccionaron dos compuestos solubles en agua, sales cuya pureza y composición permita realizar la codeposición de indio y fósforo sobre los diferentes substratos. Partiendo de los trabajos preliminares de Sahu <sup>[96] [99]</sup> se seleccionaron el hexaflúor fosfuro de amonio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) y el cloruro de indio (InCl<sub>3</sub>) en concentraciones próximas a los 58.3 mM y 1.25 mM respectivamente. Dichas concentraciones se tomaron como base para las experiencias ya que según el mencionado autor, proporcionan una composición atómica de indio y fósforo cercanas al 50 %.

Tanto el hexaflúor fosfuro de amonio como el cloruro de indio fueron adquiridos de la compañía Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA.

#### 2.2.1. HEXAFLÚOR FOSFURO DE AMONIO.

El hexaflúor fosfuro de amonio utilizado es una sal de color blanco cuya fórmula química es NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Es higroscópica y soluble en agua. La pureza del NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> utilizado es de grado analítico y su valor certificado por el proveedor es de 99.99 %. Su peso molecular es de 163.00278.

El NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> al ser una sal amónica es un compuesto heteropolar <sup>[100]</sup> que contiene iones amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, los cuales se disocian de los aniones en disolución acuosa.

El posible producto de reacción de la disolución de la sal de amonio en agua, se puede resumir como sigue:

$$\begin{split} NH_4 PF_6(ac) &\Leftrightarrow NH_4^{+1}(ac) + PF_6^{-1}(ac) \\ NH_4^+(ac) + H_2 O &\Leftrightarrow H_3 O^+(ac) + NH_3(ac) \\ PF_6^- + H_3 O^+ &\to HF + PF_5 + H_2 O \\ PF_5 + 4H_2 O &\to 5HF + PO_4 H_3 \end{split}$$

Cuya reacción resultante será:

$$NH_4PF_6(ac) + 4H_2O \Leftrightarrow NH_2(ac) + 6HF + PO_4H_2(ac)$$
 (16)

#### 2.2.2. CLORURO DE INDIO.

El cloruro de indio utilizado en las experiencias es una sal soluble en agua y en alcohol, altamente higroscópica y corrosiva. Es un polvo blanco de peso específico 3.46 a 25°C, su punto de fusión es de 586 °C y sublima a 300°C <sup>[101]</sup>. Su fórmula molecular es InCl<sub>3</sub> y su peso molecular es 221.179. El reactivo utilizado es de grado analítico y la pureza certificada por el proveedor es del 98 %.

Como la mayoría de los haluros se hidrolizan completamente con agua, formando ácidos o hidróxidos y haluros de hidrógeno. Las posibles reacciones de su hidrólisis son:

$$InCl_{3}(ac) + 2H_{2}O \Leftrightarrow InO_{2}H(ac) + 3HCl(ac)$$
(17)  
$$InCl_{3}(ac) + 3H_{2}O \Leftrightarrow In(OH)_{3}(ac) + 3HCl(ac)$$
(18)

Obsérvese de la reacción (18) que el hidróxido de indio es insoluble <sup>[102]</sup> y precipitaría  
en la disolución, por lo cual es necesario realizar las deposiciones electroquímicas en un medio  
ácido para evitar la formación de In(OH)<sub>3</sub>. A fin de evitar este problema, se seleccionó trabaja  
con concentraciones de iones hidrógeno elevadas (
$$pH \approx 2$$
) ajustando el pH con gotas de HCI.

#### 2.2.3. ÁCIDO CLORHÍDRICO.

A fin de ajustar el pH de la solución se seleccionó el ácido clorhídrico que al ser un producto de la reacción (17) no interferirá en el proceso de deposición electrolítica y evitará la formación del hidróxido de indio. El ácido clorhídrico utilizado es de grado analítico (Merck).

La reacción del HCI con los iones oxhidrilos del agua se puede expresar mediante la siguiente relación:

 $HCl + OH^{-} \longrightarrow Cl^{-} + H_2O$  (19)

lo cual evita la formación de hidróxidos insolubles.

Además, con el ion amonio reacciona según la expresión:

$$ClH + NH_3 \Leftrightarrow ClNH_4$$
 (20)

reduciendo la basicidad de la solución e impidiendo el proceso de autoionización del amonio cuya reacción sería:

$$2NH_3 \Leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^{-1} \tag{21}$$

2.2.4. ÁCIDO FLUORHÍDRICO.

Si bien el ácido fluorhídrico no se incorpora a la solución electrolítica, de la ecuación de reacción (16) se deduce que se formará por la disolución del NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en agua. Posteriormente se determinó experimentalmente que esto realmente ocurre, ya que el vaso de vidrio donde se realizaron las electrodeposiciones, mostraban indicios de haber sido atacados, tanto en el lugar que estuvo en contacto con la disolución (mostrando una superficie con grabado liso) como en las partes que estuvieron en contacto con sus vapores (mostrando una superficie mate o esmerilada).

#### 2.3. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN.

La determinación de la masa de los reactivos se efectuó en una balanza analítica de precisión calibrada de 10<sup>-4</sup> g de apreciación. Previamente se colocaron en el interior del recinto de la balanza dos recipientes conteniendo un elemento desecador granulado. Antes de efectuar el pesado de las cantidades requeridas para preparar la disolución, se pesaron los frascos que contienen los reactivos, a fin de detectar variaciones de masa debido a la incorporación de moléculas de agua en los mismos.

El error de apreciación en la determinación de la masa en el caso del InCl<sub>3</sub> se estima en 0.0002 gramos debido a que el InCl<sub>3</sub> al ser altamente higroscópico aumentó entre tres y cuatro diezmilésimas de gramo el valor de la pesada final en un tiempo de aproximadamente 1 minuto a pesar de la presencia de los elementos desecadores. Los tiempos que duraron las determinaciones de las masas no sobrepasaron los 30 segundos.

Se prepararon soluciones 58.3 mM de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y 1.25 mM de InCl<sub>3</sub>. Para preparar la disolución, primero se colocó agua desmineralizada hasta aproximadamente la mitad de una probeta de 100 ml de capacidad, a la cual se le añadieron unas gotas de HCl obteniéndose valores de pH promedios cercanos a 1.90  $\pm$  0.02, el cual se varió dependiendo de las experiencias. A la disolución de agua desmineralizada y ácido clorhidrico se le adicionaron las cantidades previamente pesadas de InCl<sub>3</sub> y de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, en ese orden. Finalmente, a la disolución anterior se le adicionó agua desmineralizada hasta completar un volumen de (100.0  $\pm$  0.5) ml. El ajuste final del pH se efectuó nuevamente con gotas de HCl hasta llegar a un pH cercano a 2, el cual se varió un poco dependiendo de cada experiencia.

#### 2.4. DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA DE LA DISOLUCIÓN.

Retomando las posibles reacciones químicas de los reactivos en disolución, se tiene primeramente, al ajustar el pH del agua desmineralizada la disociación casi completa del HCI en agua de la ecuación (19). Se observa que no existe variación apreciable en la temperatura del agua al disolver unas gotas de ácido clorhídrico.

Ahora bien, al diluir una cantidad 1.25 mM de InCl<sub>3</sub> a la disolución anterior, puede escribirse la reacción:

$$InCl_{3}(ac) + 3OH^{-} \Leftrightarrow InO_{3}H(ac) + 3CI^{-} + H_{2}O$$
(22)

que disminuye aún más la concentración de iones hidroxilos en el agua, es decir, aumenta la concentración de hidronios. Experimentalmente se observó que esto ocurre, como se deduce de la disminución del pH luego de la disolución del InCl<sub>3</sub> en la disolución de agua y ácido clorhídrico. Por otra parte la temperatura disminuye un poco, lo que permite suponer que la reacción puede ser endotérmica, aunque la variación de temperatura detectada es bastante pequeña (~0.5 °C).

Ahora bien, retomando la reacción (16) deducida en la sección 2.2.1. correspondiente al posible producto de reacción de la disolución de la sal de amonio en agua, se observa que el pH de la disolución anterior, debería aumentar un poco tornándose más básico a causa de la producción de amonio y la producción del ion fluoruro derivado del ácido fluorhídrico, aunque esta basicidad se compensaría un tanto con la producción de iones H<sup>+</sup>. Experimentalmente se observó el aumento del pH de la disolución debido a la dilución de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, siendo este aumento del orden de 0.2 de pH. La variación de temperatura de la disolución es inapreciable con respecto a la variación en la temperatura ante la disolución de InCl<sub>3</sub>. La variación está dentro de la resolución del instrumento de medición (0.1 °C), por lo cual no puede decirse si se trata de una reacción exo o endotérmica.

#### 2.4.1. ECUACIONES DE REACCIÓN DE LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA.

Las consideraciones anteriores permiten suponer que las reacciones (16), (17) y (19) se producen en efecto y que la reacción de la disolución electrolítica se efectúa mediante las reacciones:

$$InCl_{3}(ac) + 3OH^{-} \Leftrightarrow InO_{2}H(ac) + 3CI^{-} + H_{2}O$$

$$VH_{4}PF_{6}(ac) + 4H_{2}O \Leftrightarrow NH_{3}(ac) + 6HF + PO_{4}H_{3}(ac)$$
(23)

### 2.4.2. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA.

Mediante el conductímetro descrito en el apartado 2.1.1., se midió la conductividad de la disolución electrolítica, determinándose los siguientes valores máximos y mínimos a 25 °C para las concentraciones de 58.3 mM de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y 1.25 mM de InCl<sub>3</sub>.

$k_{maxima} = 7.13 \times 10^3$	[μS/cm] ό [μΩ <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]		
$k_{} = 7.09 \times 10^3$	[μS/cm] ό [μΩ <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]		

De donde, la resistividad de la disolución es:

$$ρminima = 140.25$$
[Ω.cm]
  
 $ρmaxima = 141.04$ 
[Ω.cm]

## **CAPÍTULO VI**

# MECANISMOS POSIBLES DE LA DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DEL InP

#### 1. LA REACCIÓN DE EQUILIBRIO.

Como se deduce del capítulo anterior, una de las posibles ecuaciones de la reacción para la solución electrolítica dada por las ecuaciones (23) es:

$$InCl_3 + NH_4PF_6(ac) + 3H_2O + 3OH^- \Leftrightarrow InO_2H + NH_3(ac) + 6HF + PO_4H_3(ac) + 3Cl^-$$
(24)

donde la solución tiene en disolución ácido fosfórico, amoníaco, ácido fluorhídrico, ácido índico y cloruro.

Ahora bien, el ácido fosfórico al ser un ácido triprótico se ioniza escalonadamente <sup>[103]</sup>. Las tres etapas de la ionización del ácido fosfórico vienen indicadas por las reacciones siguientes:

$$PO_4H_3 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + PO_4H_2^ K_1 = 7.11 \times 10^{-3}$$
 (25)

 $PO_{4}H_{2}^{-} + H_{2}O \Leftrightarrow H_{3}O^{+} + PO_{4}H^{-2}$  K<sub>2</sub> = 6.34 x 10<sup>-8</sup>

$$PO_4H_2^{-2} + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + PO_4^{-3}$$
  $K_3 = 4.79 \times 10^{-13}$  (27)

(26)

En la disolución, por tanto, existirán los cuatro ácidos, H3O<sup>\*</sup>, PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub>H<sup>2</sup>, cuya fuerza decrece en el sentido en que están escritos, y las cuatro bases PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, PO<sub>4</sub>H<sup>2</sup>, PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-1</sup> y H<sub>2</sub>O cuya tendencia en ganar protones disminuye también en el sentido en el que están escritos; el anión PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> es una base muy fuerte<sup>[104]</sup>.

El NH<sub>3</sub> se comporta como base y forma el ion amonio en solución acuosa, como se deduce de la siguiente ecuación<sup>[105]</sup>:

$$NH_3(ac) + H_3O^+ \Leftrightarrow H_2O(ac) + NH_4^{+1}(ac)$$
  $K_b = 1.8 \times 10^9$  (28)

El HF que es un ácido débil se disocia mediante la reacción [106]:

$$HF(ac) \Leftrightarrow H^+(ac) + F^-(ac) \qquad K_a = 7.0 \times 10^{-4}$$
 (29)

y finalmente el InO2H se disocia en sus iones:

$$InO_2H + H_2O \Leftrightarrow In^{+3}(ac) + 3OH^{-}(ac)$$
 (30)

Aquí vale la pena mencionar que la presencia de cloruro en la solución electrolítica, en parte derivado del ácido clorhídrico, como también de la disociación de la sal InCl<sub>3</sub> incorporada a la disolución, permiten establecer aún otra reacciones posibles para la disolución del InCl<sub>3</sub>, aunque las concentraciones de dicha sal sean bajas y la solución sea muy diluída. Estas reacciones posibles son:

$$InCl_1 \Leftrightarrow InCl_2^{+1} + Cl^-$$
 (31)

$$InCl_{2} \Leftrightarrow InCl^{+2} + 2Cl^{-}$$
 (32)
## 2. MECANISMOS SUGERIDOS DE LA CODEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA.

2.1. PRIMER MECANISMO.

En términos de la electrodeposición del fosfuro de indio, la formación del compuesto que convierte al indio depositado sobre el substrato en fosfuro de indio estequiométrico puede efectuarse mediante la siguiente reacción:

$$In^{+3} + P^{-3} \to InP \tag{33}$$

Ahora bien, la deposición del indio, ocurrirá por la reacción electródica:

$$In^{+3} + 3e^- \rightarrow In(s)$$
 (34)

cuyo potencial de reducción es de -0.34 V (ENH)<sup>[107]</sup>.

Los iones de fósforo requeridos para la formación del compuesto son derivados de la reducción de los iones  $PO_4H_2^-$  y  $PO_4H^{-2}$  presentes en el electrólito. Las ecuaciones de reducción que se plantean, son entonces :

$$PO_{4}H_{2}^{-} + 4e^{-} \rightarrow P^{-3} + 2(OH)^{-}$$
(35)  
$$PO_{4}H^{-2} + 2e^{-} \rightarrow P^{-3} + (OH)^{-} + O_{2}$$
(36)

Estas reacciones son reversibles y los iones  $P^{-3}$  pueden reaccionar con los iones OH<sup>-</sup> para formar los iones  $PO_4H_2^-$  y  $PO_4H^{-2}$ .

Así, mientras se mantenga una alta concentración de los iones derivados del hexaflúor fosfuro de amonio en la solución electrolítica, se puede asegurar que, en condiciones de equilibrio, la mayoría de los iones P<sup>-3</sup> formados permanecerán cercanos al cátodo metálico. Esto transforma las inmediaciones del cátodo.

Al igual que en los mecanismos de corrosión, tanto la reducción (electronización) como la oxidación (deselectronización) están involucradas permitiendo la transferencia de carga bidireccional.

La reacción de reducción involucrada que provoca la ionización del indio depositado sobre el substrato es la reacción de reducción estándar del oxígeno [108].

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (37)

El potencial estándar de este proceso es de +0.4 V (ENH). Toda vez que este potencial es mayor que el potencial de oxidación del indio que es de +0.34 V (ENH) la reacción de oxidación del indio ocurrirá como sigue [109]:

$$In \to In^{+3} + 3e^{-} \tag{38}$$

La reacción anterior permitiría la formación del compuesto InP en la superficie del cátodo al reaccionar los iones P<sup>-3</sup> presentes en la interfase metal - electrólito con los iones In<sup>+3</sup> depositados en el substrato.

### 2.2 SEGUNDO MECANISMO.

Basado en el concepto de codeposición inducida <sup>[110]</sup>, si se considera la presencia de los iones amonio en la solución se puede formular otro mecanismo para la deposición del InP que se resume como sigue:

$$InO_2H + NH_4OH \Leftrightarrow NH_4InO_2 + H_2O \tag{39}$$

$$NH_4 INO_2 \Leftrightarrow NH_4 + INO_2$$
 (40)

Luego:

$$InO_2^{-} + (3-n)e^{-} \Leftrightarrow In^{+n}(\acute{oxido} / hidr\acute{oxido})$$
(41)

Donde *In<sup>+n</sup>* (óxido/hidróxido) representa cualesquiera óxido e hidróxido de indio con carga positiva que puedan formarse, esto es, In(OH)<sup>+2</sup>, In(OH)<sub>2</sub><sup>+1</sup>, InO<sup>+1</sup>, etc. y que pueden estar presentes en forma simultánea en la interfase metal electrólito.

Por otra parte, derivado del ácido fosfórico en medio ácido (pH=2) se tiene:

$$PO_{A}H_{3} + H_{2}O \Leftrightarrow PO_{A}H_{A}^{+} + OH^{-} \text{ (pH=2)}$$
(42)

Luego, la reducción:

$$PO_4H_4^+ + 1e^- \Leftrightarrow P(s) + 2O_2 + 2H_2 \tag{43}$$

por la cual se depositaría el fósforo en la superficie del substrato.

Y finalmente la oxidación producirá:

$$P(s) + 2H_2O \rightarrow PO_2^+ + 4H^+ + 5e^-$$

$$H^+ + e(yP) \Leftrightarrow H(yP)$$
(44)
(45)

De donde, combinando (41) y (45) se tiene:

$$xIn^{n+}(\dot{o}xido / hidr \dot{o}xido) + nH(vP) = In_{-}P_{-}$$
(46)

Donde, n es el estado de valencia del In en el compuesto intermedio (0 < n < 3), P(s) es fósforo elemental depositado en el cátodo, H(P) es el átomo de hidrógeno unido al fósforo en el depósito sólido, x e y son los números de átomos de indio y fósforo depositados en el cátodo.

2.3. TERCER MECANISMO.

La deposición del indio, puede también ocurrir por la reacción electródica [111]:

$$InCl^{+2} + e^{-} \rightarrow In^{+} + 2Cl^{-}$$

$$In^{+} + e^{-} \rightarrow In(s)$$
(48)

Ocurriendo la oxidación del indio como en el primer mecanismo:

$$In(s) \rightarrow In^{+1} + e^-$$
 (49)

que reaccionaría con los protones presentes en la interfase electrodo-electrólito para formar el desprendimiento de hidrógeno, mediante la reacción:

$$In^{+1} + 2H^+ \rightarrow In^{+3} + H_2 \tag{50}$$

y permitiría la unión de los iones P<sup>-3</sup> presentes en dicha interfase, que se liberarían de acuerdo al primer mecanismo como se mencionó en la sección 2.1., esto es:

$$In^{+3} + P^{-3} \rightarrow InP$$
 (51)

## 3. INFLUENCIA DEL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO.

Como en la reacción se desprende hidrógeno, y el medio es ácido, la reacción electródica del hidrógeno puede expresarse por [112]:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \tag{52}$$

Los probables caminos por los que se desprende hidrógeno, de acuerdo a los trabajos de Frumkin, Conway y Parsons, son dos <sup>[113]</sup>. Los protones hidratados se electronizan para formar átomos neutros sobre aquellas zonas de la superficie del electrodo formando átomos de hidrógeno adsorbidos.

$$M(e) + H_3O^+ \to MH + H_3O \tag{53}$$

Luego, el hidrógeno es desorbido por algún mecanismo, ya sea éste el propuesto por Tafel (desorción química):

$$MH + MH \rightarrow 2M + H_2$$
 (54)

bien por el mecanismo sugerido por Kobosew y Nekrassow, (desorción electródica):

$$MH + H_2O^+ + M(e) \rightarrow H_2 + H_2O + 2M$$
(55)

Ahora bien, si se produce la desorción química, la reacción para la formación de InP podría escribirse como:

$$HIn + HP \rightarrow InP + H_2$$
 (56)

ó bien pueden ocurrir las dos reacciones simultáneas siguientes:

$$HIn + HIn \rightarrow 2In + H_2$$
(57)  
$$HP + HP \rightarrow 2P + H_2$$
(58)

Si se considera la desorción electródica como la reacción por la que se produce hidrógeno la reacción puede escribirse como:

$$HIn + H_2O^+ + P^- \rightarrow H_2 + H_2O + InP$$
(59)

# 4. ALCALINIZACIÓN SUPERFICIAL.

La alcanización superficial producida por la reacción de desprendimiento de hidrógeno debe ser tenida en cuenta al interpretar los resultados obtenidos al estudiar el mecanismo de la deposición electroquímica del fosfuro de indio ya que afecta al comportamiento del indio acuoso.

El aumento local del pH formaría la especie InO<sub>2</sub><sup>-</sup> con una posterior formación de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultados que estarían en concordancia con los estudios realizados por Saidman, Bellocq y Bessone <sup>[114]</sup> del In en medio alcalino, es decir:

$In(OH)_3 + 3e^- \leftrightarrow In + 3OH^-$	E = - 0.4146 - 0.059 pH	(ECS)	(60)
$In_2O_3 + 6e^- \leftrightarrow In + 6OH^-$	E = - 0.4296 - 0.059 pH	(ECS)	(61)
$InO_2^- + 3e^- + 3H_2O \iff In + 4OH^-$	E = - 0.3931 - 0.059 pH + 0.0197	.log[InO2] (ECS)	(62)

Donde los potenciales de reducción están referidos al electrodo de Calomel saturado [115] a temperatura de 25 °C.

### 5. INFLUENCIA DEL CLORURO.

El cloruro tendría una gran influencia en el comportamiento catódico del indio a pH ácido como lo observara Muñoz y Bessone <sup>[116]</sup> ya que este comportamiento catódico estaría gobernado por una adsorción competitiva de iones OH<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>. Los iones OH<sup>-</sup> actuarían facilitando la transferencia de carga en la reducción del H<sup>+</sup>, mientras que los iones cloruro ocuparían sitios activos disminuyendo el efecto de los iones oxhidrilo y activando la disolución del metal. Experimentalmente se comprobó que si las películas de fosfuro de indio permanecen sumergidas durante algunas horas en la solución electrolítica sin suministro de corriente eléctrica externa, se produce la disolución del compuesto electrodepositado. Esto puede ser explicado mediante la adsorción de Cl' en sitios activos de la película.

## 6. CONCLUSIONES.

Para la determinación de los sucesivos pasos individuales de una reacción existen varios criterios de diagnóstico como la determinación de los coeficientes de transferencia y los órdenes de reacción electroquímicos <sup>[117]</sup>, sin embargo, la elección de un mecanismo, lejos de ser una cuestión rutinaria y sencilla es una actividad apasionante que a menudo implica deducciones e incluso intuiciones. La elección de uno o más de los mecanismos o modelos hipotéticos dependerá de muchos factores pero ante todo deberá basarse en aquel que concuerde mejor con las observaciones experimentales. La conexión entre los mecanismos propuestos y las observaciones experimentales se efectúa en el capítulo XIV que se refiere a las conclusiones generales del presente estudio.

Hasta aquí se ha realizado un somero estudio de los posibles mecanismos involucrados que permiten la codeposición electroquímica del indio y el fósforo para formar el compuesto InP. Un estudio más detallado de la electroquímica del proceso está fuera de los alcances del presente trabajo transformándose en un tema interesante para futuras investigaciones ya que se hace necesario una mejor comprensión del mecanismo de la deposición del fosfuro de indio, que al presente no es bien entendido.

Se plantean tres mecanismos básicos de la reacción, todos ellos plausibles en función de las observaciones experimentales y de los productos de la reacción obtenidos mediante el análisis de la composición de las películas depositadas que se estudia con más detalle en los capítulos siguientes.

# **CAPÍTULO VII**

# EXPERIENCIAS DE DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE InP

## 1. VARIABLES CONSIDERADAS EN LAS EXPERIENCIAS.

Las variables consideradas durante las experiencias de electrodeposición de InP fueron las siguientes:

- a) <u>Material del substrato</u>: Como materiales se utilizaron Titanio, grafito, silicio y vidrio conductor eléctrico de SnO<sub>2</sub> dopado con flúor.
- b) <u>pH</u> : El pH del electrolito se fijó en valores cercanos a pH = 2, pequeñas variaciones de pH alrededor de dicho valor fueron consideradas, así como su variación en el transcurso de las electrodeposiciones.
- c) <u>Densidad de corriente</u>: Las experiencias se realizaron en su mayoría galvanostáticamente trabajando con densidades de corriente entre 4.6 mA cm<sup>-2</sup> y 140 mA cm<sup>-2</sup>.
- d) <u>Tiempo de deposición</u>: Los tiempos de deposición se variaron desde un mínimo de 3 minutos hasta un máximo de una hora.
- e) <u>Temperatura</u>: Se trabajó a temperatura ambiente y a temperaturas cercanas a los 50°C

- f) <u>Concentración</u>: En las experiencias se efectuaron pequeñas variaciones de concentración de la solución alrededor de los valores de concentración definidos para obtener la estequiometría <sup>[118][119]</sup>.
- g) <u>Velocidad de agitación</u>: Se consideraron tres velocidades del agitador magnético; velocidad baja ( v ≤ 200 r.p.m.), velocidad media ( 200 r.p.m.< v < 500 r.p.m. ) y velocidad alta ( v ≥ 500 r.p.m.).</p>
- h) <u>Posición de las probetas en la cuba electrolítica</u>: Se adoptaron diversas disposiciones de las probetas; posición vertical, posición horizontal con la superficie a depositar hacia abajo, posición horizontal con la superficie a depositar hacia arriba y posición a 45 º con respecto de la vertical.

## 2. EXPERIENCIAS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE InP.

Se efectuaron un total de 33 experiencias de electrodeposición sobre distintos substratos, 10 de las cuales se realizaron sobre substratos de titanio, 5 sobre substratos de grafito, 4 sobre substratos de silicio, 10 sobre substratos de vidrio conductor eléctrico y 4 sobre óxido de titanio ( titanio evaporado sobre vidrio y recocido). Del total de experiencias efectuadas se listan 22, experiencias de las cuales se analizaron los resultados pudiéndose extraer conclusiones. Las restantes experiencias no se detallan debido a que fueron intentos fallidos de obtener la deposición del compuesto, ya sea debido a accidentes durante la electrodeposición, ó fluctuaciones de la corriente eléctrica y/o tensión de la energía de alimentación ajenas a la experimentación, rotura de las probetas durante su transporte antes de la caracterización, contaminación del compuesto depositado, entre otras. Las deposiciones efectuadas sobre óxido de titanio, no se detallan porque sobre las probetas con el óxido de titanio no pudo obtenerse la deposición del compuesto.

### 2.1. SUBSTRATOS DE TITANIO.

Un resumen de las experiencias de deposición electroquímica efectuadas sobre substratos de titanio, con los valores de las diversas variables consideradas, y las observaciones efectuadas se muestra en la tabla 7 donde se puede observar para cada probeta, las condiciones de la electrodeposición.

La disposición de las probetas incluidas en resina epoxi adoptada, varió dependiendo de la experiencia, donde las disposiciones se expresan con respecto a la superficie de la probeta donde se efectúa el depósito o área de deposición, esto es, vertical, horizontal superior (probeta horizontal con el área de deposición hacia arriba) y horizontal inferior (probeta horizontal con el área de deposición hacia abajo).

Las observaciones de la apariencia superficial, a las que se refiere la tabla 7 corresponden a observaciones del estado de la superficie de la probeta a ojo desnudo después de la electrodeposición. Se lista además las observaciones de la formación o no de película delgada sobre la superficie y el detalle de si ésta fue continua o no.

La observación mediante microscopio óptico metalográfico acerca del tamaño promedio de los cristales de InP depositados y si se encuentran o no granos de tamaño mayor se pueden también apreciar en dicha tabla. Obsérvese que a elevados tiempos de deposición y con velocidades de rotación del agitador magnético mayores a 200 r.p.m. no se encuentra película depositada sino granos de gran tamaño crecidos sobre el substrato de titanio.

La distinción entre cristales y granos efectuada se debe a la diferencia de tamaño y de morfología observada. Los granos fueron denominados así a causa de su apariencia al ser observados por microscopía óptica y electrónica. Los granos observados carecen, en su mayoría, de una forma geométrica regular y por lo general tienen un gran tamaño ( del orden de entre 10 y 200 micrones).

Los criterios utilizados para distinguir entre cristales y granos se basan en el hecho de que los granos formados por electrodeposición presentan una morfología irregular, estando formados por un sinnúmero de cristales que crecieron en las más diversas orientaciones. En cambio, los cristales electrodepositados tienen una morfología regular y simétrica, ya sea cúbica o en forma de paralelepípedos regulares siendo por lo general de pequeño tamaño (del orden del micrón). Los granos, además, no forman películas delgadas debido a que tienen un mayor volumen que los cristales.

Tabla 7. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre Titanio

Exp N°	Tipo de Probeta	Disposición	t (min)	j (mA/cm²)†	T (°C)‡	pH#	v	Apariencia superficial	Película	Cristales (µm)	Granos
1	lämina	vertical	. 7	140.0	26.5	1.75	alta	metálica	NO	≤5	NO
2	lámina	vertical	7	20.0	18.0	2.07	alta	blanca	SI	≤1	NO
3	lámina	vertical	7	18.5	22.2	1.90	media	metálica	SI	1a 10	NO
4	lámina	vertical	7	17.7	23.0	2.00	media	metálica	SI	1 a 10	NO
5	tămina	vertical	12	20.0	20.5	2.00	media	blanca	SI	1 a 10	SI
6	iricluida	horiz. Inf.	52	20.0	20.0	2.00	media	metálica	NO	> 10	SI
9	incluida	vertical	20	19.0	20.0	2.00	media	metálica	NO	1 a 10	SI
10	iricluida	horiz, Sup.	7	20.0	15.0	2.00	baja	coloreada	continua	≤1	algunos
11	iricluida	horiz, Sup.	15	19.8	15.5	2.00	baja	blanca	continua	1 a 10	algunos
12	incluida	horiz, Sup.	30	20.1	16.0	2.03	baja	blanca	SI	1 a 10	algunos

### **Observaciones:**

t = tiempo de deposición

V = Velocidades de rotación del agitador: 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 electrólito de valores medidos cada 10 segundos durante la electrodeposición

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

### 3.2. SUBSTRATOS DE GRAFITO.

Un resumen de las experiencias de deposición electroquímica efectuadas sobre substratos de grafito comercial y grafito grado nuclear, con los valores de las diversas variables consideradas, y las observaciones efectuadas se muestra en la tabla 8 en la cual se listan además las observaciones preliminares de las películas depositadas, la apariencia superficial de éstas y el tamaño promedio de los cristales y granos encontrados sobre su superficie.

### Tabla 8. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre grafito

Exp Nº	Tipo de Probeta	Disposición	t (min)	j (mA/cm²)†	T (°C)‡	pH#	v	Apariencia superficial	Pelicula	Cristales (µm)	Granos
7*	incluida	Vertical	20	20.1	15.5	2.05	media	substrato	NO	1a 10	SI
8*	incluida	Horiz, Inf.	32	19,9	16.0	2.16	media	substrato	NO	1a 10	SI
145	incluida	45°	7	20.1	15.0	2.00	media	blanca	discont.	1a 10	algunos
15§	incluida	45°	10	20.0	50.0	2.00	media	blanca	discont	> 10	= 150um
16§	incluida	Horiz, sup.	20	20.0	50.0	2.30	media	blanca	SI	> 10	= 150µm

### **Observaciones:**

\* Grafito grado comercial.; § Grafito grado nuclear.

t = tiempo de deposición

† Densidad de corriente promedio calculada durante la electrodeposición

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

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

v = Velocidades de rotación: (200 r.p.m. < media < 500 r.p.m.)

### 3.3. SUBSTRATOS DE SILICIO.

En la tabla 9 se muestra un resumen de dos experiencias de deposición electroquímica efectuadas sobre substratos de silicio metalúrgico y silicio grado electrónico, con los valores de las diversas variables consideradas, y algunas de las observaciones preliminares efectuadas.

Tabla 9. Valores de las variables consideradas en la electrodeposición de InP sobre silicio

Exp Nº	Tipo de Probeta	Disposición	t (min)	j (mA/cm²)†	T (°C)‡	pH#	v	Apariencia superficial	Pelicula	Cristales (µm)	Granos
13*	incluida	45*	7	20.0	15.0	2.00	media	blanca	discont.	1a 10	algunos
20§	sin incluir	Horiz, Sup.	7	20.0	20.0	2.03	baja	substrato		≤1	

### **Observaciones:**

\* Silicio grado metalúrgico; § Silicio grado electrónico.

t = tiempo de deposición

† Densidad de corriente promedio calculada durante la electrodeposición

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

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

v = Velocidades de rotación: (Baja < 200 r.p.m ; 200 r.p.m. < media < 500 r.p.m. )

### 3.4. SUBSTRATOS DE VIDRIO CONDUCTOR ELÉCTRICO SnO2:F.

En la tabla 10 se lista un resumen de las experiencias de deposición electroquímica efectuadas sobre substratos de vidrio conductor eléctrico SnO<sub>2</sub> dopado con flúor, los valores de las diversas variables consideradas, y las observaciones efectuadas. Cabe notar que en las experiencias sobre vidrio conductor eléctrico la corriente no se mantiene constante durante la deposición ya que al depositarse el InP semiconductor forma una película aislante aumentando la resistividad de la probeta. La intensidad de la corriente disminuye asintóticamente a cero a medida que el tiempo de deposición supera los tres minutos; por ello en la tabla 10 se consignan las densidades de corriente iniciales que resultan de dividir la corriente inicial entre la superficie total de la probeta (4.0 cm<sup>2</sup>).

La apariencia superficial de las películas depositadas sobre vidrio conductor eléctrico, muestra que ésta es semitransparente, donde la coloración obtenida depende fundamentalmente del espesor de la película depositada. Las películas doradas mostraron ser más gruesas que las películas grises. El tamaño de los cristales en todos los casos debería ser inferior al micrón ya que no se detectan mediante microscopía óptica con aumentos de 1000 X.

runna re-runnico de lao runanico constaciadas en la cicca odebosición de nin-sobre sitor.	Tabla	10.	Valores de las	variables	consideradas e	n la	electrodep	osición de	InP sobre	SnO2	F
---	-------	-----	----------------	-----------	----------------	------	------------	------------	-----------	------	---

Exp	Tipo de	Disposición	t	le	т	pH#	v	Apariencia	Película	Cristales	Granos
Nº	Probeta		(min)	(mA/cm <sup>2</sup> )†	(°C)‡			superficial		(µm)	
21	sin incluir	vertical	7	20.0	20.0	2.03	baja	marrón	SI	≤1	NO
22	sin incluir	vertical	3	20.0	20.0	1.85		bordó - marrón	SI	≤1	NO
23	sin incluir	vertical	10	5.0	25.0	1.85		dorada - gris	SI	≤1	NO
24	sin incluir	vertical	6.5	27.5	25.0	1.85		dorada - canela	SI	-	NO
25	sin incluir	vertical	5.3	4.6	20.0	1.85		gris - marrón	SI	≤1	NO
26	sin incluir	vertical	7	11.78	20	2.00	baja	gris - azulada	SI	≤1	NO

#### **Observaciones:**

t = tiempo de deposición

† Densidad de corriente inicial calculada durante la electrodeposición

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

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

v = Velocidades de rotación: (Baja < 200 r.p.m ).

# PARTE II

# CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

# SEMICONDUCTORAS DE InP

# **CAPÍTULO VIII**

# CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBSTRATOS

## 1. INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL SUBSTRATO.

1.1. SUBSTRATOS DE TITANIO.

La calidad superficial del substrato es una de las propiedades más importantes del substrato, toda vez que es allí donde ocurren los fenómenos de interacción entre la película depositada y el substrato <sup>[120]</sup>. Varios tipos de irregularidades hacen a la calidad superficial del substrato, a diversas escalas; éstas son:

- a) En la escala atómica, defectos puntuales, dislocaciones, etc.
- b) En escala submicrónica: maclas de deformación, recristalización por pulido, poros debidos a disminuciones de densidad con respecto a la densidad del material, etc.
- c) En escala micrónica: rayas de pulido, bordes de cristales en substratos policristalinos, poros del material, etc.
- d) Macrodefectos: rayas superficiales e inclusiones entre otras.

La calidad superficial de algunas de las láminas de titanio utilizadas como substrato mostraron defectos a partir de la escala micrónica. La preparación superficial mediante pulido con alúmina, si bien elimina las rayas de pulido producidas con lija, no elimina la deformación superficial producida por la recristalización, además de producir deformaciones y poros no deseados en la superficie del material.

Minimizando estas imperfecciones mediante un cuidadoso pulido, pueden obtenerse películas de InP en áreas que abarquen casi la totalidad de la superficie de deposición.

En la figura 11 se muestra la determinación de la rugosidad de una de las probetas en lámina sin incluir (probeta Nº 5), la cual fue efectuada mediante un profilómetro marca Alfa-Step en las instalaciones de CITEFA (Buenos Aires). Pueden observarse además, las imágenes fotográficas de la superficie a 50 X y a 100 X correspondientes a dicho substrato.







Figura 11. Rugosidad superficial de un substrato de titanio en lámina sin incluir de 0.25 mm de espesor pulido con alúmina.

Puede verse que la profundidad de los poros en la superficie del material está en promedio en el orden del micrón, alcanzando un valor máximo de hasta 6 micrones. La pendiente de la gráfica de la figura 11 se debe al no paralelismo de las superficies inferior y superior de la lámina después del pulido.

La rugosidad promedio aritmética (AA) puede calcularse mediante la ecuación (63)<sup>[121]</sup>:

$$AA = \frac{a+b+c+d+\dots}{ML}$$
(63)

Donde **a**, **b**, **c**, etc. son las áreas de los picos y valles de la gráfica obtenida mediante el profilómetro, **M** es la magnificación vertical y **L** la longitud asignada al recorrido de la punta trazadora.

Así, la suma de las áreas se determinó a partir de la gráfica de la figura 11, rotando la curva obtenida y fijando una línea de base tal que la suma de las áreas superiores e inferiores a dicha línea sean iguales, como se observa en la figura 12.



Figura 12. Determinación de las áreas bajo los picos del perfil de rugosidad.

La suma de las áreas para una longitud asignada de L = 100  $\mu$ m arroja un valor de 25.7 $\mu$ m<sup>2</sup>.

Considerando que la magnificación vertical puede determinarse como:

$$M = \frac{10}{50} = 0.2$$

el valor de la rugosidad promedio aritmética será:

$$AA = \frac{25.7}{100 \times 0.2} = 1.285$$
 [µm]

El ataque químico de la superficie del titanio, mediante un reactivo compuesto por 100 ml de agua destilada, 2 ml de ácido fluorhídrico (40%) y ácido nítrico (1.40) durante entre 3 y 10 segundos permite obtener superficies mas lisas en los granos del titanio, sin embargo, los escalones producidos por la diferente orientación cristalina de los granos y el ataque preferencial en los bordes de grano dificulta la formación de películas continuas ya que las diferencias de altura superan a las obtenidas mediante el pulido con alúmina de grano fino. En la figura 13 puede observarse la fotografía de la superficie de una probeta de titanio luego del pulido químico con el reactivo antes mencionado.



Figura 13. Fotografía de la superficie de un substrato de titanio en lámina de 0.25 mm de espesor pulido químicamente.

La superficie de las probetas preparadas con substratos de titanio que se incluyeron en resina epoxi, luego del pulido con alúmina mostraron al microscopio óptico metalográfico una calidad superficial superior a la de las láminas sin incluir, como puede observarse en la comparación entre las superficies en las fotografías de las figuras 14 y 15, disminuyéndose la rugosidad superficial en un 50%. Esto se debió a que el procedimiento de pulido se facilita al mejorarse la sujeción de las probetas incluidas en resina epoxi.



de titanio en lámina sin incluir pulido con alúmina. (50X)



Figura 14. Fotografía de la superficie de un substrato Figura 15. Fotografía de la superficie de un substrato de titanio en lámina incluido en resína epoxi pulido con alúmina. (50X)

67

### 1.2. SUBSTRATOS DE GRAFITO.

Las superficies de los substratos de grafito utilizados en las experiencias de electrodeposición muestran al microscopio una alta rugosidad y una gran porosidad . Sin embargo, y a pesar de ello, fueron obtenidas películas policristalinas que cubren la casi totalidad de la superficie de la probeta.

En las fotografías de las figuras 16 y 17 se puede apreciar la calidad superficial de uno de los substratos de grafito utilizados luego del pulido con papel sin abrasivo.





68

Figura 16. Fotografia de la superficie de un substrato de Figura 17. Fotografía de la superficie de un substrato de grafito pulido con papel sin abrasivo. (50X) grafito pulido con papel sin abrasivo. (100X)

### 1.3. SUBSTRATOS DE SILICIO.

La calidad superficial del substrato de silicio grado metalúrgico utilizado en la experiencia de electrodeposición mostraba tener una superficie lisa con poros y oquedades productos de la solidificación. La rugosidad superficial de las superficies lisas en estas probetas no fue registrada.

La calidad superficial del substrato de silicio grado electrónico fue muy superior a la de silicio grado metalúrgico pulido con alúmina. El silicio grado electrónico utilizado era monocristalino. La rugosidad promedio aritmética superficial de la probeta de silicio grado electrónico, si bien no fue medida, es de un valor menor a 100 Å ya que no fueron observadas imperfecciones superficiales en microscopio óptico a aumentos de 1000X ni tampoco en el microscopio de barrido a aumentos de 3200 X.

### 1.4. SUBSTRATOS DE VIDRIO CONDUCTOR ELÉCTRICO SnO2:F.

La calidad superficial de las probetas de vidrio conductor eléctrico no fue medida pero se estima que la rugosidad promedio aritmética no debe ser mayor al espesor de la película de SnO<sub>2</sub>:F depositada sobre el vidrio por "spray pyrolisis" en el Laboratorio de Materiales para Conversión de Energía del Departamento de Materiales de CNEA y cuyo valor es de aproximadamente 0.3 µm, valor que fuera estimado en dicho laboratorio a partir los colores de interferencia producidos sobre una oblea de silicio <sup>[122]</sup>.

### 2. INFLUENCIA DE LA LIMPIEZA SUPERFICIAL DEL SUBSTRATO.

La limpieza superficial de los substratos fue verificada antes de las deposiciones electroquímicas en todas las probetas mediante dos métodos de ensayo, el método del ensayo por rociado (Atomizer test)<sup>[123]</sup> y el método de la ruptura de la película de agua (Water-break Test)<sup>[124]</sup>.

En el primer método, la superficie seca del substrato fue rociada con una fina llovizna de agua desmineralizada, observándose que las gotas permanezcan sin coalescer sobre la superficie.

En el segundo método, las probetas fueron sumergidas en agua desmineralizada y constatando que la película continua de agua permanezca sobre la superficie sin romperse. En el caso de los substratos de titanio, silicio y vidrio conductor ambos métodos dieron buen resultado, sin embargo en los substratos de grafito, sólo el método de la ruptura de la película de agua pudo ser aplicado.

Las probetas que no pasaron dichos ensayos satisfactoriamente fueron nuevamente someticas al proceso de limpieza por el método descrito en el apartado 1.2.2. del capítulo V.

## 3. CONCLUSIONES.

La caracterización de los substratos utilizados, desde el punto de vista de la calidad superficial del mismo, se hace necesaria para la interpretación de los resultados de la deposición electroquímica de fosfuro de indio. Además de la rugosidad de la superficie y de el estado de la limpieza superficial, existen otras variables a ser tenidas en cuenta cuando se analizan los resultados de la deposición electroquímica; entre ellas se puede mencionar la reactividad o no con las especies en disolución, la formación de óxidos sobre los substratos, la compatibilidad química del substrato con el InP, entre otras.

Los substratos de titanio, silicio y grafito no reaccionaron con las especies en disolución, sin embargo en el caso del vidrio conductor eléctrico, si el bióxido de estaño se reduce mediante las reacciones (64) y (65):

$$SnO_2 \to SnO^{+2} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$
 (64)  
 $SnO^{+2} \to Sn^{+2} + \frac{1}{2}O_2$  (65)

es posible la formación de compuestos en la interfaz SnO2 - InP tales como:

$$Sn^{+2} + In^{+3} + P^{-5} \rightarrow Sn(InP)$$
  
 $SnO^{+2} + In^{+3} + P^{-5} \rightarrow SnO(InP)$ 
  
(66)

La presencia de otros elementos contaminantes en la superficie de los substratos tiene también una gran influencia sobre la calidad de las películas de fosfuro de indio depositadas, como se verá más adelante donde se detectó la ruptura de la película en substratos de silicio grado metalúrgico debido a la presencia de hierro presumiblemente electrodepositado conjuntamente con el InP en forma de óxido de hierro o bien debido a un óxido de hierro presente como impureza del material. La pérdida del oxígeno gaseoso de la partícula de óxido produciría burbujas que, al abrirse paso entre la película produciría la ruptura de ésta.

Se observa que la rugosidad superficial del substrato influye notablemente en la calidad de las películas depositadas desfavoreciendo la deposición de películas delgadas y favoreciendo el crecimiento de cristales y granos.

# **CAPÍTULO IX**

# CRECIMIENTO Y ESTRUCTURA DE LOS DEPÓSITOS DE InP

# 1. ASPECTOS DE LA ESTRUCTURA FÍSICA DE LAS PELÍCULAS DE InP.

Una de las primeras características de los depósitos de fosfuro de indio que se observan a simple vista luego de la electrodeposición es que en determinadas condiciones se forman películas que tienen una cierta coloración. La coloración de las películas varía con el espesor del material depositado, el cual depende proporcionalmente del tiempo de deposición y de la intensidad de corriente como se mencionó en la parte 1 del capítulo III. Dicha coloración también varía con el contenido de indio y de fósforo presentes en la película.

Aunque la coloración de la película no permite por sí sola establecer la mayor o menor cantidad de los elementos fósforo e indio presentes en ella, para un mismo espesor de película policristalina sobre un substrato de titanio, las películas blancas son probablemente mas ricas en indio que en fósforo como lo estima Sahu<sup>[125] [126]</sup>.

Tanto el espesor cuanto la coloración de las películas, varía con el producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición, como se puede observar en la tabla 11. A partir de aproximadamente 8400 mA ·s / cm <sup>2</sup> éstas muestran una apariencia superficial blanca y por debajo de este valor son semitransparentes.

En el caso de las películas depositadas sobre vidrio conductor, la gran variabilidad de los colores con respecto a dicha variable se debe a la dificultad de determinar la densidad de corriente puesto que ésta no permaneció constante durante la deposición.

1.1. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE InP.

El espesor de las películas de fosfuro de indio depositadas sobre substratos de titanio y vidrio conductor eléctrico fue medido mediante una técnica de videograbación interferométrica con un microscopio metalográfico invertido marca EPIPHOT TME de la F.C.E.Q.y.N. (U.Na.M.), al cual se le adicionó una filmadora JVC GR-AX900 que cuenta con un zoom de 120 X y ajuste de balance blanco MWB (Manual White Balance). En el caso de películas depositadas sobre substratos de silicio y grafito, el espesor se calculó a partir de los valores medidos de concentraciones atómicas normalizadas de fósforo e indio determinados por medio de una microsonda electrónica marca CAMECA del Departamento de Materiales de CNEA. Un método de cálculo propuesto para la determinación de los espesores de las películas de fosfuro de indio a partir de las mediciones de concentración atómica se detalla en el Apéndice.

### 1.1.1. DETERMINACIÓN DE LOS ESPESORES DE PELÍCULA.

La técnica experimental de videograbación seguida para la determinación de los espesores de película en películas de fosfuro de indio depositadas sobre substratos de titanio se detalla a continuación<sup>[127]</sup>:

#### 1.1.1.1. Ajustes del microscopio y filmadora.

Puesto que el color por temperatura 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 a fin de detectar variaciones de espesor en las filmaciones de las películas depositadas. Se utilizó una lámpara de luz halógena con un voltaje de entre 8 y 10 V y un filtro del tipo balance de color NCB 10.

Para realizar el ajuste de balance blanco MWB en la filmadora, se colocó una hoja plana de papel blanco delante del lente de la misma. En el modo MWB, la filmadora ajusta automáticamente la temperatura de color de la muestra iluminada manteniendo el color por temperatura durante la filmación, de tal forma que las variaciones de color por temperatura de diferentes partes de la muestra no son afectadas por la de los alrededores<sup>[128]</sup>.

### 1.1.1.2. Determinación del espesor.

La interferencia de las ondas de luz reflejadas en la interfaz entre las películas de fosíturo de indio y los substratos reflectantes produce cambios de coloración en las imágenes filmadas que corresponden a variaciones de espesor en la película depositada. Considerando que los substratos pulidos de titanio son superficies completamente reflectantes, que la luz proveniente de la lámpara de luz halógena se refleja íntegramente en la interfaz y que la lámina delgada tiene sus superficies plano paralelas, el espesor de la película puede ser determinado con una buena aproximación.

En concordancia con que la diferencia de camino óptico **AS** de dos rayos de luz monocromática que interfieren al reflejarse en una lámina de superficies planoparalelas no debe ser muy grande para poder observar la interferencia, la diferencia de camino de dos rayos puede expresarse por:

$$\Delta S = 2hn \cdot \cos(r) + \frac{\lambda}{2} \tag{67}$$

Donde: h = espesor de la lámina

n = indice 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 en la magnitud  $\pi$  al reflejarse. 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.

La interferencia con luz blanca se puede observar en láminas (películas) muy finas cuyo espesor no sobrepase los 10 µm.

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 una primera aproximación:

$$h = \frac{N\lambda}{2n} \tag{68}$$

o bien con mayor exactitud [129]:

$$h = \frac{N\lambda}{2n_2\cos\theta_2} + \Delta t_{\varphi} + \Delta t_r \tag{69}$$

donde: N = orden dado por los números N = 1/2, 3/2, 5/2, etc.  $n_2 =$  índice de refracción de la película  $\theta_2 =$  ángulo de refracción en la película  $\Delta t_{g} =$  corrección de espesor por ángulo de fase  $\Delta t_r =$  corrección por reflectividad

De tal manera, el espesor promedio medido de las películas en función del producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición determinado por esta técnica, arroja los valores que se listan en la tabla 11, considerando un índice de refracción para el fosfuro de indio n = 3.7.

Cabe mencionar aquí que el espesor de una misma película es variable en una misma probeta, por lo cual los datos que se presentan son valores promedio. Además, en la tabla 11 se listan las mediciones de la superficie efectivamente cubierta por los depósitos, en aquellos casos donde pudo ser determinada.

Los valores que se observan en la tabla 11 permiten comparar los valores medidos con los espesores calculados a partir de la ecuación (8) como se desarrolló en el acápite 1.1. del capítulo III, esto es:

$$I = \frac{j \cdot E \cdot \alpha \cdot t}{\rho} \qquad [cm] \qquad (70)$$

Donde, los siguientes valores fueron considerados para el cálculo:

- a) Densidad del fosfuro de indio a temperatura ambiente de 4.787 g/cm<sup>3</sup>
- b) El equivalente electroquímico del InP de 24.29 g/eq. (0.292 mg/C);
- c) Factor de eficiencia de la corriente = 0.1

Tabla 11	. Espesores	s, área	de los	depósitos	y col	oración	de la	s película	s sobre	divers	sos
	substratos	en fund	ión de	l producto	de la	densida	ad de	corriente	por el t	iempo	de
	deposición.			112.5						000	

				Espesores	(µm)		
Código de Probeta	Material del substrato	jxt (mA ∙s /cm²)	Teórico promedio calculado (")	Promedio medido por diversas técnicas (**)	Determinados por mediciones de concentración (***)	Superficie del depósito (mm²)	Coloración de la película observada (#)
P V 25	SnO <sub>2</sub> :F	1464	0.0893	0.05 (‡)		340	gris - marrón
P V 23	SnO <sub>2</sub> :F	3000	0.1830	0.07 (‡)	-	130	bordes dorados centro metálico
PV22	SnO <sub>2</sub> :F	3600	0.2196	0.20 (‡)		225	bordó - marrón
PV 26	SnO <sub>2</sub> :F	4950	0.3019	0.30 (‡)	-	221	bordes azules centro grisáceo
P Ti 4	Titanio	7434	0.4535				transparente
P Ti 3	Titanio	7770	0.4740				transparente
P V 21	SnO <sub>2</sub> :F	8400	0.5124	0.45 (‡)	-	125	marrón
PTi2	Titanio	8400	0.5124				blanca
P Ti 10	Titanio	8400	0.5124	0.89 -1.05 (§)	0.917 - 1.382	75	coloreada
P Si 14	Silicio	8400	0.5124				transparente
P Si 13	Silicio	8400	0.5124		0.210 - 0.745	70	blanca
PG 14	Grafito	8442	0.5149		0.143 - 0.977	75	bianca
PV 24	SnO <sub>2</sub> :F	10725	0.6542	-	-	-	bordes dorados centro canela
PG 15	Grafito	12000	0.7320		-		blanca
PTi5	Titanio	14400	0.8784		-		blanca
P Ti 11	Titanio	17820	1.0980	1.19 - 1.50 (§)	0.882 - 1.025	25	blanca
PG 16	Grafito	24000	1.4640				blanca
P Ti 12	Titanio	36180	2.2069	2 - 5 (†)	1.224 - 2.279	2.5	blanca
P Ti 6	Titanio	62400	3.8063			0.05	no película

### **Observaciones:**

- (\*) Espesor teórico calculado mediante la ecuación de la cantidad de material depositado en función de la densidad de corriente y el tiempo de deposición.
- (\*\*) Espesor determinado a partir de técnicas de interferencia
  - (‡) Determinado para probetas de vidrio conductor eléctrico mediante los colores observados bajo iluminación de luz fluorescente por comparación con cartilla de colores de películas de SiO<sub>2</sub>
     (§) Determinado mediante técnica de video grabación interferometrica.
  - (†) Estimado a partir de mediciones del tamaño de grano en la película a partir de fotografías.
- (\*\*\*) Espesor determinado a partir de las mediciones de las concentraciones atómicas normalizadas obtenidas con microsonda electrónica
- (#) Las películas son semitransparentes. Los colores observados se incluyen sólo para comparación y corresponden a la probeta iluminada con luz blanca.

En la gráfica de la figura 18, se observan los espesores derivados del cálculo

mediante la ecuación (70) y los espesores promedio medidos por diversas técnicas.

En la gráfica de la figura 19 se puede observar como varía el área de la superficie cubierta por la película depositada sobre el substrato.



Figura 18. Espesor de las películas de fosfuro de indio obtenidas por electrodeposición. Valores calculados y valores medidos mediante diversas técnicas



Figura 19. Superficie cubierta por las películas de fosfuro de indio obtenidas por electrodeposición.

En las figuras 20, 21, 22 y 23 se puede observar una secuencia de fotografías obtenidas con el microscopio óptico metalográfico de películas de fosfuro de indio depositadas sobre substratos de titanio a diferentes tiempos de deposición 7, 15, 30 y 50 minutos respectivamente, utilizando la misma densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 20. Fotografía del borde de una película de InP sobre substrato de titanio (50 X); PROBETA PTI 10: Tiempo de deposición = 7 minutos Espesor promedio = 1 μm; Área depositada = 75 mm<sup>2</sup>



Figura 21. Fotografía del borde de una película de InP sobre substrato de titanio (50 X); PROBETA PTi 11: Tiempo de deposición = 15 minutos Espesor promedio = 1.3 μm; Área depositada = 25 mm<sup>2</sup>



Figura 22. Fotografía de una película de InP sobre substrato de titanio (50 X); PROBETA PTi 12: Tiempo de deposición = 30 minutos Espesor promedio = 1.8 μm; Área depositada = 2.5 mm<sup>2</sup>



**Figura 23.** Fotografía de una película de InP sobre substrato de titanio (400 X); PROBETA PTI 6: Tiempo de deposición = 50 minutos Espesor promedio = 4 μm ; Área depositada = 0.05 mm<sup>2</sup>

Puede observarse un engrosamiento de las películas en los bordes de éstas y que a medida que se incrementa el tiempo de deposición para la misma densidad de corriente, el área de la superficie cubierta disminuye y el espesor aumenta.

En las figuras 24 a 28 se puede observar como varía el espesor en tres probetas de titanio depositadas a igual densidad de corriente y distintos tiempos de deposición y en tres probetas sobre distintos substratos a igual tiempo de deposición. Los espesores fueron calculados a partir de mediciones de concentración efectuados mediante microsonda electrónica y corresponden a las experiencias 12, 11, 10, 13 y 14 respectivamente.



Figura 24. Espesor de película promedio calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PTi 12.



Figura 25. Espesor de película promedio calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PTi 11.



Figura 26. Espesor de película promedio sobre substrato de titanio calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PTi 10.



Figura 27. Espesor de película promedio sobre substrato de silicio calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PSi 13.



Figura 28. Espesor de película promedio sobre substrato de grafito calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda. Probeta PG 14.



Figura 29. Espesor promedio ponderado de películas de InP sobre substratos de titanio a tres tiempos de deposición diferentes e igual densidad de corriente. Espesores calculados a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda.

En la figura 29 se puede observar la comparación de los espesores promedio ponderados para tres probetas electrodepositadas sobre substratos de titanio a tiempos de deposición diferentes e igual densidad de corriente. Puede notarse como a medida que aumenta el tiempo de deposición el espesor en promedio de la película aumenta, si bien con tiempos de deposición entre 7 y 15 minutos la diferencia en los promedios es pequeña y está dentro del error de las determinaciones, se nota una leve tendencia a incrementarse el espesor promedio con el aumento del tiempo de deposición manteniendo la densidad de corriente constante. Debe notarse que en la determinación de los promedios se consideraron únicamente los espesores determinados sobre las películas y que las experiencias se efectuaron a temperatura ambiente.

En la gráfica de la figura 30 se puede observar la comparación entre los espesores promedio determinados sobre distintos substratos a similares tiempos de deposición y densidades de corriente (j X t = 8.4 A.s/cm<sup>2</sup>).



Figura 30. Espesores promedio de películas de InP sobre tres substratos diferentes a igual densidad de corriente y mismo tiempo de deposición a temperatura ambiente. Calculados a partir de mediciones de concentración atómica normalizada efectuada mediante microsonda.

En la figura 30 se puede ver como la diferencia en el material del substrato afecta al espesor de la película depositada, habiéndose determinado espesores promedio de película mayores en substratos de titanio que en substratos de silicio o grafito.

Un fenómeno similar ocurre con los substratos de vidrio conductor eléctrico, como puede apreciarse en la secuencia fotográfica de la figura 31. El área de la superficie cubierta disminuye aunque el espesor no alcanza a los valores que se obtienen sobre substratos de titanio debido a que la densidad de corriente disminuye asintóticamente a cero a medida que se aumenta el tiempo de deposición. Es conveniente notar que a elevados tiempos de deposición y densidades de corriente, la película pierde adherencia y comienza a desprenderse del substrato.



a)  $A = 340 mm^2$ 





c) A=210 mm<sup>2</sup>



d)  $A = 175 mm^2$ 

84

Figura 31. Fotografías de películas de InP sobre substrato de vidrio conductor (1X). De izquierda a derecha aumenta el producto de la densidad de corriente inicial por el tiempo de deposición y aumenta el espesor de la película.

### 1.2. RUGOSIDAD SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE InP.

La rugosidad superficial de las películas de fosfuro de indio electrodepositadas se estimó a partir de las imágenes fotográficas obtenidas a aumentos de 400 X y 1000 X sobre substratos de titanio. Estas estimaciones se compararon con las derivadas de micrografías obtenidas mediante el microscopio de barrido (SEM) y las imágenes de electrones retrodifundidos obtenidos con la microsonda y si bien dichas estimaciones son aproximadas, permiten establecer que la rugosidad superficial de las películas aumenta progresivamente con el producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición.
En la figura 32 se puede apreciar la imagen fotográfica de la superficie de una película de InP sobre substrato de titanio depositada a una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> y en la figura 33 se observa la imagen de electrones secundarios para la misma probeta.



**Figura 32.** Fotografía de la rugosidad superficial cerca del borde de una película de InP sobre substrato de titanio (1000X). La rugosidad promedio es de ~ 0.7 μm (7 minutos de deposición).



**Figura 33.** Imagen de electrones secundarios mostrando la rugosidad superficial y las ondulaciones de una película de InP sobre substrato de titanio (1000X). La rugosidad superficial promedio es de ~0.5 μm (7 minutos de deposición)



Figura 34. Secuencia de imágenes digitalizadas SEM a diferentes aumentos mostrando la calidad superficial de una película de InP sobre substrato de titanio. Probeta: PTi 11. (15 minutos de deposición)





Obsérvese de las figuras 34 y 35 la diferencia en la rugosidad superficial de ambas probetas, con el aumento en el tiempo de deposición para una misma densidad de corriente.



**Figura 36.** Imagen digitalizada SEM mostrando la rugosidad superficial de una película de InP sobre substrato de titanio (1600 X). La rugosidad superficial promedio es de ~2 μm Probeta PTi 11. (15 minutos de deposición)



Figura 37. Imagen digitalizada SEM mostrando la rugosidad superficial de una película de InP sobre substrato de titanio (1600 X). La rugosidad superficial promedio es de ~ 3 μm Probeta PTi 12. (30 minutos de deposición)

 INFLUENCIA DE LAS CORRIENTES SUPERFICIALES EN EL ÁREA DE LOS DEPÓSITOS.

Mediante un experimento se determinó que tanto la acumulación del fosfuro de indio observada en los bordes de las películas como la disminución en el área de la superficie cubierta ocurre en gran medida por efecto de las corrientes eléctricas superficiales. El experimento realizado se detalla a continuación:

Como cátodo se empleó una probeta de vidrio conductor eléctrico SnO<sub>2</sub>:F de 4 cm<sup>2</sup> de área, sujetándola de uno de sus vértices. Al comenzar la electrodeposición se utilizó una densidad de corriente muy baja (5 mA / cm<sup>2</sup>), observándose que durante la formación de la película, todo el substrato se iba oscureciendo. En esta situación la película tenía una apariencia uniforme cubriendo la totalidad del substrato. A cada minuto de transcurrida la electrodeposición se incrementó la intensidad de corriente en pasos de 20 mA hasta llegar a una intensidad de corriente de 105 mA.

Con cada incremento de corriente se observa un mayor oscurecimiento de los bordes de la película, un aumento en el desprendimiento de hidrógeno y la aparición de un borde claro en toda la periferia de la probeta que corresponde al descubrimiento del substrato debido al movimiento de los bordes de la película. Los bordes de la película se mueven a una velocidad mayor cuanto mayor es la intensidad de la corriente y la dirección de su movimiento se determinó que sigue la dirección radial y hacia el lugar del contacto o vértice de la probeta, produciéndose una acumulación del material en los bordes, notado por el mayor oscurecimiento de la periferia de la película adherida al substrato.

Dado que el substrato de SnO<sub>2</sub> no es un buen conductor, los movimientos de los bordes de la película se producen con mayor notoriedad que en otros substratos a bajos tiempos de deposición ya que la circulación de la corriente es fundamentalmente a través de la superficie.

Entonces, es de esperar que el espesor de las películas en sus bordes no corresponda al espesor teórico calculado en base a la densidad de corriente y al tiempo de deposición mediante la ecuación (70) ya que a este espesor debería sumarse el del material acumulado por efecto de las corrientes eléctricas superficiales que producen la migración superficial de los iones aumentando la cantidad de material en los bordes de la película adherida.

En la figura 38 se observa una imagen fotográfica de la probeta mostrando las direcciones del movimiento de los bordes observada.



Figura 38. Imagen fotográfica de una película de InP sobre vidrio conductor luego de la deposición con intensidad de corriente variable. Las flechas indican las direcciones aproximadas del avance de los bordes de la película.

Este movimiento de contracción de la película no sólo produce acumulación del material en los bordes sino que también produce el desprendimiento de la película del substrato, como fuera notado en varias de las experiencias de deposición sobre vidrio conductor, donde pequeños trozos de película quedan flotando en la solución electrolítica.

# INFLUENCIA DE LAS BURBUJAS DE HIDRÓGENO EN EL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS.

Mediante la técnica de videograbación se determinó que el espesor de las películas depende fuertemente de la formación de burbujas de hidrógeno sobre éstas lo cual impide la deposición del compuesto. Las imágenes obtenidas mediante la videocámara ajustada con el balance de color blanco mostraron que la coloración de las películas iluminadas con la lámpara de luz halógena son azules en el interior de las marcas circulares dejadas por las burbujas y rojas en las zonas exteriores de dichas marcas circulares.

La diferencia en el espesor puede entonces ser calculado a partir de las longitudes de onda de los colores observados, esto es aplicando la ecuación (69) para la longitud de onda de la luz de color rojo ( $0.65628 \ \mu m$ ) y para la longitud de onda del azul ( $0.48613 \ \mu m$ ), obteniéndose:

$$h_{exterior} = \frac{N\lambda}{2n} = 1.02 \qquad [\mu m]$$
$$h_{interior} = \frac{N\lambda}{2n} = \frac{0.48613}{14.8} = 0.89 \qquad [\mu m]$$

de donde la diferencia de espesor puede fácilmente calcularse como:

$$\Delta h = 0.13$$
 [µm]

La diferencia de espesor detectada debido a la formación de las burbujas de hidrógeno influye en gran medida en el espesor de películas delgadas ya que películas de espesores del orden de 0.2 µm pueden llegar a tener variaciones de espesor de un 50 %. En la figura 39 se puede apreciar una imagen digitalizada de video de la superficie de una película de fosfuro de indio depositada sobre titanio mostrando las marcas circulares dejadas por las burbujas de hidrógeno.

La coloración corresponde a los colores de interferencia producidos con iluminación de luz blanca proveniente de la lámpara de luz halógena. La imagen fue filmada desde el ocular del microscopio óptico metalográfico a un aumento de aproximadamente 1000 X.



Figura 39. Imagen digitalizada de video mostrando los colores de interferencia producidos por las diferencias de espesor en la película a causa de las burbujas de hidrógeno que se desprenden del cátodo. (1000X).



Figura 40. Imagen de electrones retrodifundidos mostrando la rugosidad superficial, las ondulaciones y las marcas circulares dejadas por las burbujas de hidrógeno que se desprenden de la película de InP (1000X).

En la figura 40 se muestra una fotografía de la imagen de electrones retrodifundidos correspondiente a la misma muestra, donde pueden apreciarse las marcas circulares dejadas por las burbujas. Obsérvese que el diámetro de las marcas circulares oscila entre 5 y 20 µm y produce variaciones de espesor de orden de 0.1 µm en promedio.

En la figura 41 se presentan las mediciones del espesor determinado mediante la técnica de filmación interferométrica, dentro y fuera de las marcas circulares dejadas por las burbujas de hidrógeno sobre la película electrodepositada en un substrato de titanio (Probeta: PTi 10).



Figura 41. Espesores promedio de película de InP sobre substrato de titanio medidas en el interior y en el exterior de las marcas circulares dejadas sobre la película por las burbujas de hidrógeno que se desprenden del cátodo. Probeta PTi 10.

#### 4. CONCLUSIONES.

De la figura 18 se puede concluir que los valores de espesores teóricos determinados por la ecuación (70) que contempla el equivalente electroquímico, la densidad del material, la densidad de corriente y el tiempo de deposición tienen una buena correspondencia con los valores de espesores medidos en las películas por las diferentes técnicas. Sin embargo es conveniente notar que el valor de la eficiencia de la corriente es muy bajo ( $\alpha = 0.1$ ).

A medida que aumenta el producto del tiempo de deposición por la densidad de corriente, el espesor de las películas obtenidas es mayor, produciéndose un engrosamiento de las películas electrodepositadas y disminuyendo en forma exponencial el área cubierta por los depósitos, como se concluye de las mediciones del área superficial mostrada en la figura 19.

A mayor espesor de la película depositada, tanto mayor es la rugosidad superficial de la misma, lo que permite concluir que la rugosidad superficial de las películas es una función del producto entre el tiempo de deposición y la densidad de corriente. Se estima que la desviación en el espesor promedio es proporcional a la raíz cuadrada de dicho espesor.

La observación del movimiento de los bordes de la película a altas densidades de corriente permite concluir que existe un efecto de acumulación del material en los bordes de las películas debido a corrientes eléctricas superficiales, produciéndose un engrosamiento de estos bordes a expensas de material depositado sobre el substrato y produciéndose la contracción de la película dejando zonas del substrato expuestas. Esto posiblemente sea debido a una combinación de efectos de difusión superficial, fuerzas de arrastre debidas al flujo y corrientes eléctricas superficiales. Este último efecto fue detectado mediante un sencillo experimento que permitió determinar las direcciones aproximadas del movimiento de la película durante la electrodeposición.

A altas densidades de corriente los iones son arrastrados hacia la zona del contacto por efecto de las corrientes eléctricas de superficie produciéndose un transporte del compuesto a zonas próximas al contacto probeta - cátodo y produciéndose el desprendimiento de la película depositada.

Las burbujas de hidrógeno que se desprenden del cátodo debidas a la reducción de los iones muestran tener un notable efecto sobre el espesor de las películas obtenidas, habiéndose detectado que producen variaciones de espesor del orden de la décima de micrón en películas del orden de 1 micrón de espesor.

# CAPÍTULO X

# COMPOSICIÓN DE LOS DEPÓSITOS DE InP

### 1. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS DE InP.

1.1. ANÁLISIS CUALITATIVO Y SEMICUANTITIVO DE LA COMPOSICIÓN.

El análisis cualitativo de la composición química de las películas depositadas, junto con la determinación de los elementos presentes en éstas, se llevó a cabo analizando los espectros de energía - intensidad obtenidos mediante el análisis dispersivo en energía (EDAX) en el microscopio electrónico de barrido (SEM) del Departamento de Materiales de CNEA.

La altura de los picos de los elementos de la película en los espectros de energía de los rayos X, depende del peso atómico del elemento considerado, de su absorción, fluorescencia y de la mayor o menor cantidad de elemento presente en la película, entre otros<sup>[130]</sup>.

Los espectros de energía vs. intensidad de tres probetas de titanio con películas de fosfuro de indio electrodepositadas, se observan en las figuras 42 a 47. Las probetas fueron depositadas a similares densidad de corriente y tres tiempos de deposición diferentes.

La altura de los picos de los elementos del substrato en los espectros depende fundamentalmente del espesor de la película depositada sobre él, observándose que a mayores tiempos de deposición, la altura de los picos de los elementos del substrato disminuyen. Probeta 10. Substrato: Titanio Tiempo de deposición: 7 minutos; Disposición: Horizontal hacia arriba Densidad de corriente: 20 mA/cm<sup>2</sup> ; Temperatura; 15 °C ; pH: 2



Figura 42. Micrografía SEM de una película de InP. Probeta 10. (40 X)



Figura 43. Espectro de energía / intensidad de una zona de la película de la probeta 10.

Probeta 11. Substrato: Titanio Tiempo de deposición: 15 minutos; Disposición: Horizontal hacia arriba Densidad de corriente: 19.75 mA/cm<sup>2</sup>; Temperatura: 15 °C; pH: 2



 Date Calleding

 Label A

 PH(Rear

 BL

 ML

 PK

 2.56

 3.59

 4.54

 VECTOR

 BL

 PK

 PK

 PK

 PK

 PK

Figura 44. Imagen digitalizada SEM Probeta 11. (100X)

Figura 45. Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente a una zona de la probeta 11.

Probeta 12. Substrato: Titanio Tiempo de deposición: 30 minutos; Disposición: Horizontal hacia arriba Densidad de corriente: 20.1 mA/cm2; Temperatura: 15 °C; pH: 2



Figura 46. Imagen digitalizada SEM Probeta 12. (50 X)



Figura 47. Espectro de energía intensidad EDAX correspondiente al centro de la probeta 12

Dado que el indio tiene un peso atómico mayor que el fósforo y que la relación de sus pesos atómicos es de aproximadamente 3.7, es de esperar en primera aproximación que las películas que tienen igual cantidad de fósforo e indio muestren alturas de los picos de indio cerca de 4 veces más altas que las de los correspondientes al fósforo, despreciando los efectos de absorción, fluorescencia y electrones secundarios.

Los elementos determinados en los espectros dependen del tipo de substrato utilizado, de los elementos contaminantes de éstos, de los elementos extraños incorporados a las películas durante la electrodeposición, de la contaminación superficial de las probetas, entre otras.

Del análisis de los espectros correspondientes a las figuras 43, 45 y 47 se observa que a medida que aumenta el tiempo de deposición, el contenido promedio de indio en las películas aumenta para una dada densidad de corriente.

Además, si se comparan las alturas de los picos de intensidad del substrato de titanio, se observa que a medida que aumenta el tiempo de deposición el pico disminuye. Con un tiempo de deposición de 30 minutos el pico de titanio es casi imperceptible lo cual indica que el espesor de la película supera el micrón de espesor.

Un fenómeno similar en cuanto a la relación de las alturas de los picos ocurre cuando el substrato es de silicio grado metalúrgico o grafito, lo cual puede observarse en las figuras 48, 49, 50 y 51 correspondientes a los dos substratos distintos depositados con el mismo tiempo de deposición y similar densidad de corriente.

Del análisis de los espectros de energía vs. Intensidad de las probetas de titanio, silicio grado metalúrgico y grafito puede concluirse que, al mismo tiempo de deposición e igual densidad de corriente, la concentración de fósforo e indio promedio presentes en las películas mantienen la misma relación aproximadamente constante (2.5 a 1 y 3 a 1). La relación entre las alturas de los picos se mantiene independientemente del substrato.

Probeta 13. (PS13). Substrato: Silicio grado metalúrgico Tiempo de deposición: 7 minutos; Disposición: 45º con respecto a la vertical hacia abajo. Densidad de corriente: 20 mA/cm2; Temperatura: 15 ºC; pH : 2



Figura 48. Imagen digitalizada SEM Probeta PS13. Silicio (1000 X)



Figura 49. Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente a la probeta PS13

Probeta 14. (PG14). Substrato: Grafito Tiempo de deposición: 7 minutos; Disposición: 45º con respecto a la vertical hacia abajo. Densidad de corriente: 20.1 mA/cm<sup>2</sup>; Temperatura: 15 °C; pH : 2



Figura 50. Imagen digitalizada SEM Probeta PG14. Grafito (800 X)



Figura 51. Espectro de energía / intensidad EDAX correspondiente a la probeta PG14

98

#### 1.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA COMPOSICIÓN.

El estudio de la cantidad de elementos presentes en las películas de fosfuro de indio se efectuó mediante el análisis cuantitativo determinado a partir de la espectrometría con espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS) (Wavelength Dispersive System) mediante una microsonda electrónica (ME) del Departamento de Materiales de CNEA.

Las mediciones de concentración se efectuaron tanto en las películas depositadas como en los granos que crecieron sobre ellas. El análisis cuantitativo de los elementos presentes en las películas consistió en obtener las concentraciones atómicas normalizadas de los elementos presentes, partiendo de las concentraciones másicas aparentes resultantes del cociente entre las medidas de intensidad emitida por los elementos de la película y aquella emitida por una muestra patrón luego de la correspondiente corrección por los efectos de Número Atómico, Absorción y Emisión Secundaria de Fluorescencia, aplicando el método de correcciones ZAF<sup>[131]</sup>.

### 1.2.1. CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE SUBSTRATOS DE TITANIO.

En la figura 52 se pueden observar las coordenadas de las determinaciones experimentales de la concentración de fósforo e indio presentes en una película correspondiente a la probeta 10 con 7 minutos de deposición sobre substrato de titanio. En la figura 53 se pueden observar las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo en función de la distancia transversal a la película (coordenada X) y en la figura 54 la correspondiente a las concentraciones en función de la distancia (coordenada Y).



Figura 52. Coordenadas de las mediciones experimentales de las concentraciones de fósforo e indio presentes en una película delgada de InP correspondientes a la probeta 10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 53. Concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo en función de la distancia transversal de la película delgada de InP (coordenada X) correspondiente a la probeta 10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 54. Concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo en función de la distancia longitudinal de la película delgada de InP (coordenada Y) correspondiente a la probeta 10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Como se puede apreciar, la relación entre las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo presentes en la película guardan una cierta relación estequiométrica ya que dichas concentraciones caen dentro del error de la medición de la concentración que se estima en alrededor de un 2.5 %<sup>[132]</sup>.

6.1

Graficando las concentraciones atómicas normalizadas de fósforo en función de las concentraciones atómicas de indio como se muestra en la figura 55, y realizando un ajuste mediante regresión lineal de los valores de concentración experimentalmente determinados, se observa que la pendiente de la recta de regresión es de 0.95 con un coeficiente de correlación de 0.96.



Figura 55. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio correspondiente a la probeta 10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

La distribución de indio y fósforo en las películas es uniforme, aunque existen variaciones de concentración dependiendo del espesor de la película. Tanto el indio como el fósforo se distribuyen uniformemente en toda la superficie de la película correspondiendo a la naturaleza aleatoria de la electrodeposición, en las zonas de mayor concentración de indio se encuentra una mayor concentración de fósforo y viceversa. En la figura 56 se muestra un mapa de la distribución del contenido de indio obtenida mediante la microsonda y correspondiente a una zona de la superficie de la película en la probeta 10 electrodepositada en 7 minutos. En la figura 57 se puede observar un mapa de la distribución del contenido de fósforo a la probeta 10 electrodepositada en 7 minutos. En la figura 57 se puede observar un mapa de la distribución del contenido de superficie de la película en la probeta 10 electrodepositada en 7 minutos. En la figura 57 se puede observar un mapa de la distribución del contenido de superficie de la película en la probeta 10.



Figura 56. Mapa de concentración de indio correspondiente a la película de InP de la probeta 10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 57. Mapa de la concentración de fósforo correspondiente a la película de InP de la probeta 10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Como se puede observar, la distribución es uniforme, existiendo una menor concentración de ambos elementos en aquellas zonas circulares que corresponden a las marcas dejadas por las burbujas de hidrógeno que se desprenden de la superficie de la película.

En los bordes de la película las variaciones de concentración pueden llegar a ser considerables debidas fundamentalmente a variaciones de espesor de la película como se muestra en la imagen de electrones secundarios de la figura 58 en la cual se efectuó una determinación de la concentración de indio a lo largo de una línea longitudinal a la probeta.



Figura 58. Concentración de indio a lo largo de una línea longitudinal a la probeta en un borde de mayor espesor correspondiente a la Probeta PTi10 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Obsérvese de la figura anterior que a medida que aumenta el espesor de la película comienzan a notarse la aparición de fisuras en la película.

Ahora bien, considerando el mismo substrato de titanio pero a tiempos de deposición superiores a los 7 minutos, se observa que la relación entre las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo presentes en dichas películas también guardan una cierta relación estequiométrica.

En las figuras 59 y 60 se graficaron las concentraciones atómicas normalizadas de fósforo en función de las concentraciones atómicas de indio y se realizó un ajuste mediante regresión lineal de los valores de concentración experimentalmente determinados.



Figura 59. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio correspondiente a la probeta 11 con 15 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 60. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio correspondiente a la probeta 12 con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Obsérvese que los valores de las pendientes en las figuras anteriores son de 0.84 con un coeficiente de correlación de 0.97 para los 15 minutos de deposición y de 1.11 con un coeficiente de correlación de 0.97 para los 30 minutos de deposición .

1



Figura 61. Imagen de electrones secundarios correspondiente a una zona de la película de la probeta PTi12 con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>. Se observa la superficie cuarteada en las zonas mas gruesas y el desprendimiento de algunos trozos de la película dejando zonas del substrato expuestas.



Figura 62. Mapa de concentración de indio correspondiente a la película de InP de la probeta PTi12 con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 63. Mapa de concentración de fósforo correspondiente a la película de InP de la probeta PTi12 con 30 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

En la imagen de electrones secundarios de la figura 61 se muestra una zona de la película correspondiente a la probeta 12 con 30 minutos de deposición donde puede observarse el resquebrajamiento de la película debido al aumento del espesor y en las figuras 62 y 63 se pueden observar los mapas de concentración de indio y fósforo respectivamente correspondientes a dicha zona. Si bien la relación entre las concentraciones de fósforo e indio guarda una cierta estequiometría, su distribución en la superficie deja de ser uniforme existiendo una mayor cantidad de ambos elementos en las zonas más gruesas y una menor cantidad en las zonas más delgadas.

A medida que aumenta el tiempo de deposición, el espesor de la película aumenta y la misma se cuartea, la película deja de ser estable y las fisuras llegan hasta el substrato pudiendo producirse el desprendimiento de trozos de película en capas lo que se nota por las variaciones de la concentración de ambos elementos en la superficie de la película.

1.2.1.1. Influencia del tiempo de deposición en la concentración de indio y de fósforo en películas delgadas de InP sobre titanio

Del microanálisis cuantitativo se deduce que el tiempo de deposición influye en la concentración de indio y de fósforo depositado especialmente en películas delgadas donde las concentraciones atómicas normalizadas detectadas son menores al 10 %. Aunque el error en la estimación (2.5 %) a bajas concentraciones es grande si se lo compara con el valor de la concentración, se nota una cierta tendencia a aumentar la concentración de fósforo a valores bajos del tiempo de deposición por la densidad de corriente (< 10 A·s·cm<sup>-2</sup>), existiendo una tendencia a aumentar la concentraciones mas elevado.

El análisis anterior se muestra en la gráfica de la figura 64, donde se consideran tres tiempos de deposición distintos y similares densidades de corriente, notándose un aumento en la concentración de fósforo con respecto a la concentración de indio a tiempos de deposición bajos y un aumento de la concentración de indio a tiempos de deposición altos.



Figura 64. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en películas delgadas de fosfuro de indio correspondientes a probetas con substrato de titanio a distintos tiempos de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Es conveniente observar que si bien en la gráfica de la figura 64 se efectuó una regresión lineal, las concentraciones no siempre guardan una relación lineal como se observa en mas detalle en la figura 65 y a medida que la película aumenta en espesor las concentraciones tienden a igualarse.

Obsérvese en la figura 65 que el ajuste polinómico para la película delgada considerada (probeta 10) tiene un coeficiente de correlación mas cercano a la unidad que el de la regresión lineal, lo cual indica que a bajas concentraciones, esto es cuando la película es mas delgada, la concentración de fósforo es levemente superior a la de indio.



Figura 65. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de fosfuro de indio correspondientes a la probeta 10 con substrato de titanio a 7 minutos de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Obviamente, la deducción anterior no debe generalizarse puesto que no en todas las probetas depositadas ocurre esta situación, observándose que a mayores tiempos de deposición la linealidad se mantiene como se muestra en la figura 66.



Figura 66. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de fosfuro de indio correspondientes a la experiencia 11 con substrato de titanio a 15 minutos de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.



#### 1.2.2. CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE SUBSTRATOS DE GRAFITO.

Mediante el microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS) se determinaron las concentraciones atómicas normalizadas de películas de fosfuro de indio sobre substratos de grafito. Los resultados de las mediciones experimentales se resumen en la figura 67 para la probeta PG14 con 7 minutos de deposición.

Obsérvese de la figura 67 como la relación entre las concentraciones de fósforo e indio es lineal con una pendiente de 1.15 (%at. P / %at. In) y un coeficiente de correlación de 0.99. Además los valores medidos muestran una menor dispersión que los determinados en otros substratos.



Figura 67. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de fosfuro de indio correspondientes a la probeta PG 14 con substrato de grafito a 7 minutos de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

### 1.2.3. CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE SUBSTRATOS DE SILICIO.

Los valores experimentales de mediciones de concentración atómica normalizada para una película de fosfuro de indio sobre substrato de silicio grado metalúrgico se resume en la figura 68 correspondiente a las concentraciones atómicas determinadas en la probeta PSi 13 electrodepositada en 7 minutos con una densidad de corriente de 20 mA /cm<sup>2</sup>.

En la figura 68 se puede observar como se incrementó un tanto el valor de la pendiente, siendo su valor de 1.36 (%at. P / %at. In) con un coeficiente de correlación de 0.99.



Figura 68. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en una película delgadas de fosfuro de indio correspondientes a la probeta PSi 13 con substrato de silicio grado metalúrgico a 7 minutos de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

La concentración de indio y fósforo en la superficie del silicio grado metalúrgico muestra una buena uniformidad, al igual que en el grafito y el titanio aunque sus valores pueden ser mayores en los bordes de gran espesor.

En las figuras 69 y 70 se muestran las imágenes de electrones secundarios en una zona de la probeta PSi 13 electrodepositada sobre silicio grado metalúrgico en 7 minutos con una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, donde se pueden observar las mediciones de la concentración de indio y fósforo respectivamente a lo largo de una línea de la zona de la probeta considerada.



Figura 69. Concentración de indio en una línea sobre una zona de la película InP correspondiente a la probeta PSi13 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Figura 70. Concentración de fósforo en una línea sobre una zona de la película InP correspondiente a la probeta PSi13 con 7 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Obsérvese de la comparación de las figuras 69 y 70 el pequeño aumento en la concentración de fósforo con respecto a la de indio sobre la superficie de la película.

## 1.2.4. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE INDIO Y FÓSFORO EN PELÍCULAS SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS.

La comparación de las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo presentes en películas delgadas de fosfuro de indio depositadas a igual tiempo de deposición y similar densidad de corriente revela que el contenido de fósforo es mayor cuanto mayor es la resistividad del substrato.

Mientras los buenos conductores como el titanio ( $\rho > 1 \times 10^{-6} \ \Omega \cdot cm; \rho < 1 \times 10^{-4} \ \Omega \cdot cm$ ) <sup>[133]</sup> y el grafito ( $\rho \approx 8 \times 10^{-4} \ \Omega \cdot cm$ ) <sup>[134]</sup> muestran que el contenido de fósforo y el de indio no se apartan mayormente de la estequiometría, el silicio un material semiconductor con una alta resistividad ( $\rho > 1 \times 10^{-3} \ \Omega \cdot cm; \ \rho < 1 \times 10^{3} \ \Omega \cdot cm$ ) <sup>[135]</sup> o baja conductividad eléctrica en comparación con los anteriores favorece la deposición de fósforo en vez del indio.

Lo antedicho se observa gráficamente en la figura 71, donde se representan las concentraciones medidas sobre tres substratos distintos electrodepositados con el mismo producto de densidad de corriente por tiempo de deposición.



Figura 71. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio en películas delgadas de fosfuro de indio correspondientes a tres substratos distintos a 7 minutos de deposición y densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>. Una de las posibles causas del fenómeno anterior puede ser debida a que al aumentar la resistividad de la probeta, los campos eléctricos entre el ánodo y el cátodo aumentan, dado que la densidad de corriente es la misma en los tres casos, aumentando las fuerzas eléctricas sobre los iones presentes en la disolución y aumentando la velocidad de deposición de ambos iones, lo que ocasionarían la deposición preferencial del fósforo en vez del indio, dada la diferente movilidad de los iones.

El aumento del campo eléctrico entre ánodo y cátodo ocasiona un aumento de las cargas inducidas sobre la superficie del cátodo, estas cargas superficiales aparecen como resultado de la polarización u orientación de las moléculas de los dieléctricos, de manera que se trata de un fenómeno de volumen y no meramente de un fenómeno superficial. El grado de polarización o polarización de los dieléctricos, tanto del cátodo como de las interfases electrizadas y de las dobles capas, puede representarse como el producto del número de moléculas en la unidad de volumen por el momento dipolar. Si *q*<sub>i</sub> es la carga inducida en cada superficie de las láminas de área *A* y espesor *d*, y se considera a la lámina entera como un gran dipolo su momento dipolar será *q*<sub>i</sub>*d*. Su momento dipolar por unidad de volumen o polarización puede considerarse igual a la densidad superficial de carga inducida. Al variarse la susceptibilidad eléctrica del substrato, cambiando de substrato, varía el campo eléctrico y varía la polarización o momento dipolar por unidad de volumen, lo cual en el caso particular de una lámina de dieléctrico es numéricamente igual a la densidad superficial de carga inducida.

La migración superficial de los iones es otro de los efectos a ser tenidos en cuenta cuando se analizan distintos substratos, esto es, a mayor campo eléctrico para una igual densidad de corriente, la menor conductibilidad eléctrica disminuye las corrientes eléctricas superficiales, por lo cual la estequiometría del compuesto estará regida por la naturaleza aleatoria de la electrodeposición más que por la migración superficial de los iones.

# **CAPÍTULO XI**

# ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE LOS

# DEPÓSITOS DE InP

### 1. ORDEN ESTRUCTURAL DE LOS DEPÓSITOS DE FOSFURO DE INDIO OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN.

El orden estructural de los depósitos de InP, tales como el tamaño y la orientación de los cristales en las películas difiere notablemente de la del mismo material masivo.

Dependiendo de la movilidad de los átomos adsorbidos en la superficie durante la deposición, el orden estructural de las películas electrodepositadas en otros materiales puede variar desde un estado altamente desordenado (de apariencia amorfa) a un estado bien ordenado (crecimiento epitaxial)<sup>[136]</sup>.

En contraste con estas estructuras consideradas "normales" las estructuras del fosfuro de indio obtenidas por la electrodeposición en las condiciones experimentales utilizadas en las experiencias efectuadas y que se mencionaron en el capítulo VII, adquieren en ciertas condiciones estructuras anómalas en varias formas, como ser estructuras amorfas, superestructuras granulares y estructuras polimórficas que pueden ser metaestables, estables o altamente inestables. La comprensión del mecanismo de su formación puede traer una mayor comprensión de los mecanismos del crecimiento. Es bien conocido que las películas preparadas mediante la electrodeposición se forman átomo por átomo sobre un substrato <sup>[137]</sup>. Dicho proceso de deposición involucra una transformación de fase. Primero, el substrato tiene una naturaleza química diferente a la del material depositado y bajo estas condiciones existe una tercera fase en consideración, la fase adsorbida, en la cual los átomos adsorbidos en el substrato no se han combinado aún con otros átomos adsorbidos. La cristalización es iniciada por la formación de pequeños embriones formados por la combinación de varios átomos adsorbidos. Estos embriones se convierten en núcleos cuando alcanzan un radio crítico y el proceso de la formación de núcleos es llamada nucleación. El proceso de crecimiento de estos núcleos para formar una película coherente es un proceso térmicamente activado <sup>[138]</sup>. Frecuentemente, como en muchos materiales, tanto la nucleación como el crecimiento ocurren simultáneamente durante la formación de la película.

### IDENTIFICACIÓN DE LA CRISTALINIDAD DEL COMPUESTO EN LAS PELÍCULAS DE InP.

La identificación de la cristalinidad del fosfuro de indio presente en las películas electrodepositadas se efectuó mediante cuatro técnicas. La primera, consistió en la deerminación visual de los cristales mediante un microscopio óptico metalográfico marca EPIPHOT TME invertido de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales en la Universidad Nacional de Misiones.

La segunda consistió en la determinación visual de los cristales y su tamaño mediante un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS PSEM 500 determinándose su composición química mediante el espectro dispersivo en energía (EDAX) del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

La tercer técnica consistió en la determinación de la cristalinidad del compuesto mediante un microscopio electrónico de transmisión marca TEM PHILIPS EM 300 del Departamento de Materiales de CNEA para lo cual se electrodepositó el fosfuro de indio sobre las grillas de cobre del microscopio electrónico de transmisión.

La cuarta y última técnica utilizada fue la de difracción de rayos X efectuada por el personal encargado del difractómetro PHILIPS modelo PW3710 del Departamento de Materiales de CNEA. A partir de los difractogramas se determinaron los parámetros de red del fosfuro de indio cristalino.

### 2.1. CRISTALES DE FOSFURO DE INDIO OBSERVADOS MEDIANTE MICROSCOPÍA ÓPTICA Y DE BARRIDO.

#### 2.1.1. MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LOS CRISTALES.

Las observaciones efectuadas al microscopio óptico revelan la presencia de cristales de morfología cúbica y de paralelepípedos regulares crecidos ya sea directamente sobre el substrato (a altas velocidades de deposición) o sobre las películas de fosfuro de indio (a velocidades menores). Otra de las morfologías de los cristales observadas es la acicular.

La morfología de los cristales de fosfuro de indio obtenidos por electrodeposición y encontrados en diversas probetas con distintos tiempos de deposición se observan en las figuras 72, 73, 74 a densidades de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> y 140 mA/cm<sup>2</sup>. La morfología acicular puede notarse en la fotografía de la figura 75 obtenida sobre substrato de titanio a 140 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figura 72.** Fotografía de cristales de fosfuro de indio observados en el borde de la probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. El tamaño de los cristales es de entre 2 y 7 μm para los cristales cúbicos.



**Figura 73.** Fotografía de cristales de fosfuro de indio observados sobre la probeta PTi1. (1000X). 7 minutos de deposición. 140 mA/cm<sup>2</sup>. El tamaño promedio de los cristales es de 5 μm para los cristales cúbicos y de aproximadamente 7 μm para los cristales de forma de paralelepípedo rectangular. Obsérvese la diferente orientación debida a la mayor rugosidad del substrato.



a) 1600 X



b) 800 X

- Figura 74. a) Imagen digitalizada SEM de cristales de fosfuro de indio encontrados sobre la probeta PSi 20.El tamaño promedio de los cristales cúbicos es de 6 μm.
  - b) Imagen digitalizada SEM de cristales de fosfuro de indio encontrados sobre la probeta PSi 20. El tamaño promedio de los cristales prismáticos es de entre 12 y 25 μm.

Substrato silicio grado electrónico. 7 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>

1



Figura 75. Fotografía de un cristal de InP de morfología acicular observado sobre substrato de titanio. Probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. El tamaño del cristal es de aproximadamente 100 μm.

### 2.1.1.1. Influencia de la temperatura en la morfología y el tamaño de los cristales.

El tamaño de los cristales, se observó que depende fuertemente de dos variables, la primera, del producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición, y la segunda, de la temperatura del electrólito (o substrato). Cuanto mayor es la velocidad de deposición el tamaño de los cristales primero disminuye y luego tiende a aumentar un poco y al aumentar la temperatura de deposición, el tamaño de los cristales depositados crece considerablemente. En la figura 76 se puede apreciar el tamaño de un cristal de fosfuro de indio obtenido sobre un substrato de grafito a una temperatura de 50 °C.



Figura 76. Fotografía de un cristal de fosfuro de indio depositado sobre la probeta PG15 (1000X). El tamaño del cristal es de aproximadamente 100 μm. Substrato grafito grado nuclear, 10 minutos de deposición, 20 mA/cm<sup>2</sup>, temperatura 50 °C.

La longitud máxima de los cristales en distintas probetas y a dos temperaturas de deposición diferentes se muestra en la figura 77, donde puede observarse como existe una pequeña disminución del tamaño de los cristales cuando aumenta el producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición y como existe un aumento considerable de la longitud de los cristales prismáticos cuando aumenta la temperatura del electrólito.



Figura 77. Longitud de los cristales de fosfuro de indio depositados en función del producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición y de la temperatura del electrólito.

El hecho de que el tamaño de los cristales encontrados disminuya con el aumento del tiempo de deposición para una misma densidad de corriente no significa que los cristales reducen su tamaño, ya que éstos se agrandan debido a la coalescencia formando otras estructuras que dejan de ser cúbicas o prismáticas (granos). La variabilidad del tamaño de los cristales encontrados a diferentes tiempos de deposición no permite determinar una regla general del tamaño esperado de los cristales geométricamente regulares en función de la velocidad de deposición, pero se espera que el tamaño sea pequeño y la densidad de cristales sobre la probeta mas alta cuando la movilidad de los átomos en la superficie sea pequeña.

El efecto de la temperatura produce un significativo incremento del tamaño de los cristales, para la misma densidad de corriente y tiempos de deposición. Al aumentarse la agitación térmica de los iones y de los átomos del substrato se favorece el crecimiento de grandes cristales prismáticos. Sin embargo, cuanto mayor es el tamaño de estos cristales, tanto mayor son las imperfecciones que se observan en ellos, notándose ciertas imperfecciones en los prismas tales como puntas redondeadas en los extremos.

#### 2.1.2. DISTRIBUCIÓN DE LOS CRISTALES SOBRE EL SUBSTRATO.

La distribución de los cristales en las superficies del substrato depende de varios factores. En probetas sobre substrato de titanio depositadas a altas densidades de corriente (140 mA/cm<sup>2</sup>) la distribución de los cristales es regular, equiespaciada y aleatoria, al igual que lo que ocurre con probetas de substrato de silicio a bajas densidades de corriente (20 mA/cm<sup>2</sup>). En la fotografía de la figura 78 se observa la distribución de los cristales en una probeta de silicio grado electrónico.



Figura 78. Imagen digitalizada SEM de la distribución de los cristales de fosfuro de indio depositados sobre la probeta PSi 20.(400X) El tamaño promedio de los cristales cúbicos es de 6 μm. Substrato silicio grado electrónico. 7 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>, temperatura de deposición 20 °C.
A densidades de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, sobre substratos de titanio, los cristales se forman preferencialmente en los bordes de las probetas, especialmente notorio en aquellas probetas en lámina sin incluir en resina epoxi con un recubrimiento protector sobre su superficie que limita el área de deposición y que proporciona un borde más elevado y que sirve de mecanismo de contención para los iones que al disminuir su movilidad superficial permiten la formación de los cristales cúbicos. Estos cristales se alinean a lo largo de todo el borde del área de deposición en las proximidades del borde del recubrimiento protector como se observa en la figura 79. También esta situación fue observada cerca de los bordes de las películas de mayor espesor.



Figura 79. Fotografía de la distribución de los cristales de fosfuro de indio depositados en un borde de la probeta PTi5 sobre substrato de titanio. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>.(400X)

#### 2.1.3. LA COALESCENCIA DE CRISTALES.

Mediante microscopía óptica se observó la coalescencia de cristales que crecen en similares o en diferentes orientaciones. Esta etapa de coalescencia fue observada en la mayoría de las probetas electrodepositadas excepto en las probetas de vidrio conductor eléctrico, donde el tamaño de los cristales obtenidos, de existir, es muy pequeño no habiendo sido observados. Un ejemplo de la coalescencia de cristales se observa en la figura 80, donde puede apreciarse como comienzan a formarse nuevas estructuras con geometrías distintas a las regulares por la unión de cristales que crecen inicialmente en forma independiente.



**Figura 80.** Fotografía de la coalescencia de dos cristales en el borde de la probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X). El tamaño de los cristales es de aproximadamente 7 µm para el cristal cúbico y de aproximadamente 20 µm para el cristal de forma de paralelepípedo rectangular.

Otro de los fenómenos observados es el cambio en la dirección de crecimiento de los cristales que crecen inicialmente con una orientación y luego con otra, como puede apreciarse en la fotografía de la figura 81.



Figura 81. Fotografía de un cristal de InP mostrando el cambio en la dirección de crecimiento de un cristal depositado sobre substrato de titanio. Probeta PTi1. 7 minutos de deposición. 140 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).



#### 2.2. LA FORMACIÓN DE ISLAS.

La coalescencia de los cristales propicia la formación de islas de fosfuro de indio. Las islas son aglomeraciones del compuesto que tienen un espesor menor que las dimensiones de su superficie. El crecimiento de estas islas puede ser epitaxial ya sea coherente, semicoherente o incoherente, teniendo forma de terrazas escalonadas y presentando en su superficie una especie de lagunas de material depositado y pequeñas aglomeraciones del compuesto. En la figura 82 se muestra la formación de dos islas sobre un substrato de titanio, donde se puede observar la diferencia en la geometría de dichas islas y la forma de crecimiento heteroepitaxial, es decir, el crecimiento orientado o monocristalino de un material a partir de otro material donde hay relaciones cristalográficas entre el material crecido y el substrato. Por ejemplo, ciertos planos son paralelos y ciertas direcciones cristalográficas son paralelas. Puede haber una multiplicidad de relaciones entre orientaciones equivalentes de formas cristalográficas, en cuyo caso el crecimiento de monocristales no se lleva a cabo.

Se observa que no es necesario el uso de substratos monocristalinos para el crecimiento heteroepitaxial ya que se observaron algunos progresos de crecimiento de simples cristales en substratos cristalinos deformados por recristalización debidos al pulido de la superficie. Por ejemplo, en substratos de titanio pulidos con alúmina que presentan una superficie altamente deformada por recristalización se observaron cristales de InP que crecieron heteroepitaxialmente a partir de la superficie del titanio, en cambio, en depósitos efectuados sobre substratos de titanio cuya superficie fue atacada químicamente no se observó crecimiento heteroepitaxial.

Estas islas de material depositado, son formadas por la coalescencia de cristales y por la deposición de nuevo material en su superficie, como se observa en las fotografías de las figuras 83 y 84 donde se puede apreciar la formación de terrazas con alguna deformación en sus bordes juntamente con pequeños aglomerados del compuesto sobre la superficie cristalina de la isla. Estos pequeños aglomerados de InP se encuentran distribuidos aleatoriamente por todo el substrato.



Figura 82. Fotografía de dos islas de InP sobre un substrato de titanio donde se puede observar la geometría regular del cristal heteroepitaxial con pequeños charcos de material en el borde (isla mas grande y cuadrada) y el fenómeno de isoepitaxis en la isla mas pequeña. Probeta PTi1. 7 minutos de deposición. 140 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).



Figura 83. Fotografía de una isla de InP sobre un substrato de titanio donde se puede observar la geometría irregular del cristal con pequeñas aglomeraciones de material en su superficie. La epitaxis inicial ya no se observa porque la superficie se deforma a causa de los aglomerados electrodepositados. Probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).



Figura 84. Fotografías de islas de InP sobre un substrato de titanio donde se puede observar la geometría irregular del policristal con pequeñas aglomeraciones de material en su superficie. La superficie inicialmente epitaxial se observa mas deformada cuanto mas grande es el tamaño de la isla. Probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X).

Aparentemente la formación de películas monocristalinas sobre grandes áreas no es posible por electrodeposición a elevados tiempos de deposición ni con las densidades de corriente y temperaturas empleadas. De las teorías del crecimiento epitaxial <sup>[139]</sup> se deduce que estas podrían ocurrir a altas temperaturas del substrato y bajas sobresaturaciones.

Pashley <sup>[140]</sup> ha reconocido la importancia de la nucleación en el crecimiento epitaxial de películas delgadas en otros materiales, enfatizando que para que ocurra crecimiento epitaxial es necesaria la formación de bien orientados núcleos. Hirth et al.<sup>[141][142][143]</sup> han desechado la teoría del modelo capilar de nucleación heterogénea y han considerado la relación de la teoría de la nucleación al crecimiento epitaxial, prediciendo que la nucleación conlleva a que la epitaxis sea coherente, semicoherente o incoherente. En otras palabras, según Hirth et al. la orientación de los núcleos no es crítico para el crecimiento epitaxial, el requerimiento crítico es que una particular orientación tenga una menor energía libre de formación y una velocidad de nucleación más alta que cualquier otra orientación.

Moazed [144], ha considerado la aplicación de la nucleación heterogénea a la epitaxis y ha mostrado que las principales condiciones en la nucleación heterogénea que llevan a la formación de núcleos epitaxiales son:

> "- 1 Altas temperaturas del substrato. Una disminución en la temperatura del substrato disminuye la relación entre la velocidad de nucleación epitaxial y la velocidad de nucleación aleatoria.

> -2. Baja sobresaturación. A bajas sobresaturaciones sólo algunos sitios preferenciales pueden actuar como sitios de nucleación, mientras que a altas sobresaturaciones, la nucleación aleatoria es más fácil."...

La nucleación a bajas sobresaturaciones puede ocurrir por choque mutuo de grandes embriones subcríticos antes que por la adición de un átomo simple a un núcleo crítico.

# 2.2.1. CONDICIONES PARA LA FORMACIÓN DE UNA PELÍCULA EPITAXIAL DE FOSFURO DE INDIO

#### 2.2.1.1. Naturaleza del substrato.

Para que ocurra epitaxis, la selección del substrato en varios materiales es dictaminada por un dado número de factores <sup>[145]</sup>, a saber: (a) compatibilidad de la estructura cristalina (ej. simetría del cristal, orientación del cristal, parámetro de red). (b) Superficie libre de tensiones y defectos de clivaje. (c). Superficie químicamente inerte a la temperatura de deposición y (d) compatibilidad entre los coeficientes de expansión térmica entre el material del film y el substrato (en el caso de heteroepitaxis). Hay sin embargo excepciones a esto, por ejemplo metales fcc pueden crecer sobre mica y fallas de clivaje pueden favorecer a la nucleación.

La preparación del substrato puede tener una influencia importante en la orientación de la película. Los factores importantes que deben ser considerados incluyen la orientación del substrato, topografía de la superficie, y limpieza superficial. La topografía superficial como escalones o microfacetas puede tener una influencia directa en la orientación de la película. Sin embargo, no se ha concluido que esto juegue un papel determinante en la epitaxis.

En la electrodeposición de fosfuro de indio se han encontrado principios del crecimiento heteroepitaxial en las primeras etapas de formación de las películas a temperatura ambiente y sobre substratos de titanio pulidos con alúmina con superficies altamente deformadas por recristalización, pero no se ha observado crecimiento heteroepitaxial en substrato de titanio atacado químicamente dejando al descubierto superficies de granos lisos sin deformación. Esto puede deberse a la diferencia de estructura y de los parámetros de red entre el titanio y el fosfuro de indio.

Ni sobre substratos de grafito, ni sobre silicio se han encontrado evidencias de crecimiento heteroepitaxial del fosfuro de indio a las temperaturas de las experiencias, sin embargo, sobre grafito depositado a temperatura de 50 °C se puede observar isoepitaxis como se detalla en el apartado siguiente.

2.2.1.2.Temperatura del substrato.

Relacionando la temperatura del substrato junto con la velocidad de deposición, algunos autores <sup>[146][147]</sup>, y en otros materiales semiconductores, han mencionado que cabría esperar una relación de tipo Arrhenius que relaciona al logaritmo de la velocidad de deposición (Angstrom / min.) con la inversa de la temperatura del substrato (1/K).

Bruck <sup>[148]</sup> ha demostrado que hay una temperatura del substrato crítica debajo de la cual la epitaxis no puede ocurrir. Él ha encontrado una evidencia sistemática para este efecto en metales fcc sobre substratos de roca de sal. Sin embargo es generalmente reconocido que la temperatura epitaxial varía ampliamente para diferentes combinaciones de películas y substratos y que es influenciada por otras variables como ser (a) la preparación superficial del substrato, (b) velocidad de deposición y (c) contaminación superficial.

La temperatura del substrato junto con la velocidad de deposición es algunas veces responsable en la determinación de si la película será monocristalina, policristalina, o amorfa. La temperatura del electrólito coadyuva al crecimiento epitaxial ya que incrementando la temperatura del substrato se limpia la superficie debido a la desorción de contaminantes y además, se proporciona la energía de activación requerida para que la deposición de átomos torne la posición de alineación con la red del substrato. Esto también incrementa la superficie y la difusión en volumen debido a la acomodación cuando núcleos próximos crecen juntos. La interdifusión entre películas adyacentes se incrementa con el aumento de temperatura y por lo general el incremento de la temperatura del substrato ayuda al crecimiento epitaxial para una variada gama de combinaciones película substrato y para varios métodos de formación de películas.

Lo antedicho se ilustra en la figura 85 que es un diagrama que relaciona las estructuras observadas en las películas con la temperatura del substrato y el producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición. El tamaño promedio de los cristales se obtuvo a partir de las fotografías de las superficies de las probetas obtenidas en las experiencias de electrodeposición.



Figura 85. Estructura cristalina de los depósitos de InP sobre diferentes substratos en función de la temperatura del electrólito y el producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición.

La monocristalinidad de las películas no fue obtenida en ninguna probeta, en las condiciones experimentales ni con los substratos seleccionados, salvo a muy corto alcance, es decir, en pequeñas regiones de algunas probetas a más alta temperatura que la ambiente y con tiempos de deposición cortos.

La región determinada como amorfa en el diagrama de la figura 85, se obtuvo mediante una extrapolación del paralelismo de las curvas experimentales determinadas, no habiéndose obtenido experimentalmente ninguna estructura completamente amorfa.

En cristales de fosfuro de indio crecidos por electrodeposición y en las condiciones de las experiencias efectuadas sobre substratos de grafito a 50 °C se observó mediante microscopía óptica a aumentos de 1000 X principios del crecimiento isoepitaxial (pero no heteroepitaxial ) en cristales de un tamaño no mayor a 50 µm.

La observación de isoepitaxis en substratos de titanio a temperatura ambiente del electrólito es atribuible posiblemente a un aumento local de la temperatura debido al calentamiento del substrato que se produce a causa del proceso de electrodeposición por un aumento en el flujo de corriente en ciertos puntos de la probeta donde existe un mayor flujo de electrones (o iones). Estos aumentos locales de la temperatura del substrato fueron detectados durante experiencias de electrodeposición sobre substratos de titanio en lámina sin incluir debido a que se producen cambios en la coloración de la película y el substrato seguidos de una recristalización del compuesto más acentuada en dichas zonas de mayor flujo de corriente.

2.2.1.3. Influencia de la velocidad de deposición y del espesor de la película en el desarrollo epitaxial.

Una alta velocidad de deposición podría acarrear un aumento en la temperatura del substrato, debido al incremento de las colisiones entre los iones y los átomos del substrato, favoreciendo así la epitaxis y puede tener efecto en la coalescencia de los núcleos como fuera también notado por Matthews <sup>[148]</sup> en otros materiales.

Como se incrementa la aglomeración, la película semiconductora de fosfuro de indio se convierte en eléctricamente continua a un alto espesor promedio, este espesor promedio se denomina en muchos materiales espesor crítico. El espesor crítico se incrementa con la velocidad de deposición pero se aproxima a un valor constante a suficientemente altos productos de densidad de corriente por tiempos de deposición cuando una alta sobresaturación produce núcleos más estables debido a la interacción entre los iones. A bajas velocidades, el contenido de gases adsorbidos puede ser dependiente del espesor y puede producir una alta velocidad de contaminación de la película que podría favorecer la epitaxis. En deposición epitaxial, una cierta orientación es mantenida hasta cierto espesor, a partir del cual posteriores deposiciones tienen una pobre orientación y eventualmente una orientación aleatoria. La pérdida de una buena orientación es debida al desarrollo de *"twins", "stacking faults"* (fallas de apilarniento) y otros defectos que generalmente no están presentes en las etapas iniciales. La orientación, sin embargo puede producirse con el aumento de espesor como fue visto en el crecimiento de fosfuro de indio sobre grafito a temperatura de 50 °C. Esta nueva disposición se atribuye a la reorientación de los núcleos iniciales.

El tipo y grado de orientación en una película depende del espesor de la película a la cual la epitaxis es característica. Cambios en la estructura del cristal y orientación cristalográfica ocurren durante el crecimiento de la película. Las observaciones de películas delgadas a través del microscopio electrónico de transmisión, muestra que las películas delgadas electrodepositadas sobre las aberturas de grillas de cobre tienen una estructura cristalográfica muy diferente a las de las películas de mayor espesor depositadas sobre el substrato, (o grilla). En su estructura no se observan los cristales que se aprecian sobre las grillas y los anillos de difracción son difusos, lo cual no permite asegurar si éstas son policristalinas o amorfas.

Es notorio que el espesor de la película tenga un efecto tan marcado en la estructura cristalográfica de ésta.

En la figura 86 se observa una imagen digitalizada en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de una de las grillas de cobre electrodepositadas, mostrando los cristales de fosfuro de indio depositados en su superficie, sin embargo, las imágenes del microscopio de transmisión obtenidas de las películas depositadas en las aristas interiores de las oquedades de la grilla en la misma probeta y que se observan en la figura 88 muestran que la estructura

de la película delgada es muy diferente, apreciándose ya no cristales, sino nódulos del compuesto sin una orientación cristalográfica definida (mas bien amorfa). Esto es atribuible a que al no existir una estructura cristalina del substrato que favorezca la nucleación y subsiguiente desarrollo de cristales, los sitios en donde nuclea el compuesto tienden a formar mas bien fibras y nódulos o glóbulos del compuesto y no así cristales.



Figura 86. Imagen digitalizada SEM de la estructura cristalina y amorfa de los depósitos de InP en una película delgada electrodepositada sobre un substrato de cobre. Grilla del microscopio de transmisión TEM. 7 minutos de deposición (20 mA).







ł



a) 89000 X



b) 58400 X



c) 39500 X



d) Diagrama de difracción correspondiente a la foto (a) 89000 X

Figura 88. Fotografías de película delgada de fosfuro de indio observadas a través del microscopio electrónico de transmisión TEM. De izquierda a derecha y de arriba a abajo. a) Estructura amorfa con algunos microcristales. b) Estructura microfibrosa. c) Estructura nodular o esferoidizada. d) Diagrama de difracción correspondiente a la fotografía (a), obsérvese un punto en la parte inferior del diagrama de difracción denotando cierta cristalinidad en el compuesto.

Del análisis de la secuencia de fotografías de la figura 88 es conveniente observar que la estructura de las películas delgadas difiere mucho de las películas gruesas. En películas delgadas la estructura observada del fosfuro de indio adopta mas bien una estructura amorfizada, fibrosa o nodular. Los nódulos del compuesto se presentan al microscopio de transmisión como pequeñas esferas interconectadas entre sí mediante fibras del compuesto. Los halos difusos del diagrama de difracción no permiten determinar si el compuesto es policristalino con un tamaño de cristales muy pequeño orientados en todas direciones o su estructura es amorfa (sin orden estructural de largo alcance).

El punto brillante que aparece en la parte inferior del diagrama de difracción sugiere cierta cristalinidad en alguna parte de la película, pero la débil intensidad de éste no permite asegurar en forma concluyente que el compuesto en la lámina delgada es policristalino. Hay que tener en consideración que el bombardeo de electrones mediante el microscopio de transmisión puede ocasionar recristalización del compuesto inicialmente amorfo.

Además, es necesario tener en consideración, que el fosfuro de indio depositado sobre cobre puede acarrear la formación de otros compuestos (como fosfuro de cobre o fosfuros de cobre e indio) y los resultados de las observaciones de la amorficidad y morfologías del compuesto deberse a la presencia de estos compuestos.

## 2.2.1.4. Influencia de la contaminación de la película en el desarrollo epitaxial.

La presencia de impurezas es un serio problema para la obtención de películas epitaxiales. Las principales fuentes de contaminación son contaminantes gaseosos. Un efecto importante de la contaminación es el de la pérdida de una adecuada adherencia de la película depositada. En otros materiales, la contaminación de una superficie limpia expuesta al aire se vio que tiene una influencia sobre la orientación de una película epitaxial<sup>[149]</sup>.

El efecto de la contaminación es el de incrementar el número de sitios de nucleación y por consiguiente el número de núcleos inicial, que ocasionan la coalescencia muy pronto durante el desarrollo del film en consecuencia influyendo en la orientación de la película continua <sup>[150][151][152][153]</sup>. Las más mínimas cantidades de cualquier contaminante pueden influir en el comportamiento de la nucleación en la película delgada, pero es difícil estudiar este aspecto debido a la dificultad en detectar e identificar muy pequeñas cantidades de contaminantes.

## 2.2.1.4. Influencia de los campos eléctricos en el desarrollo epitaxial.

Un campo eléctrico continuo en el plano de la superficie del substrato puede inducir coalescencia en una etapa temprana del crecimiento de la película y ésta se vuelve entonces eléctricamente conductora a pequeños espesores promedio. Una reorientación y recristalización de los núcleos también es afectada por los campos eléctricos que a su vez afectan a la estructura de la película. El trabajo de Chopra y Khan <sup>[154]</sup> en el crecimiento epitaxial de CdS por evaporación en vacío proporciona un ejemplo de este efecto.

En películas de fosfuro de indio sobre substratos de vidrio conductor eléctrico, se determinó que las películas dejan de ser buenas conductoras cuando la película cubre por completo la superficie del bióxido de estaño dopado con flúor, por lo cual se estima que ésta es una de las causas por la cual es mas difícil obtener estructuras monocristalinas o policristalinas en substratos de vidrio conductor, tendiendo a ser estructuras amorfas. Las corrientes eléctricas superficiales determinadas y que se concluyen de las observaciones experimentales producen campos electromagnéticos paralelos a la superficie que pueden inducir coalescencia en los inicios del crecimiento de la película. Las cargas eléctricas sobre la superficie facilitarían la velocidad de condensación que a su vez crearía mas núcleos.

Además, en electrodeposición, las propiedades de la película son afectadas por la química y física del electrólito y la de los electrodos y por la densidad de corriente. La densidad de corriente controla la velocidad de deposición y, como se mencionó en el capítulo IX tiene un marcado efecto en las caracterísiticas de la película.

2.3. LA COALESCENCIA DE ISLAS.

Uno de los procesos determinados en la formación de películas de fosfuro de indio es el de la coalescencia de las islas formadas cuando éstas se encuentran muy próximas entre sí. La fusión de dos o mas porciones del compuesto electrodepositado puede dar lugar a la formación de islas de tamaño mayor, o más a menudo tienden a formar superestructura o granos de morfología variada. Experimentalmente se determinó que dichas islas del compuesto tienen movimientos de traslación y rotación sobre la superficie del substrato como se deduce de las posiciones relativas de las mismas con respecto al substrato determinadas a partir de filmaciones en el microscopio óptico de la superficie de las películas en distintas etapas durante su formación.

La coalescencia de islas puede observarse en la figura 89 donde se puede apreciar como la fusión de dos islas de diferentes tamaños y espesores produce islas de tamaño mayor con un espesor irregular.







Figura 89. Fotografía de la coalescencia de dos islas de diferente tamaño. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>).El tamaño de la isla es de aproximadamente 80 μm.

En las fotografías de la figura 89 se pueden observar vestigios de crecimiento heteroepitaxial entre la película de fosfuro de indio y la superficie deformada del substrato de titanio (parte izquierda de la isla) y asimismo la isoepitaxis que se nota por las lagunas del compuesto depositado sobre la superficie plana inicial del depósito a partir de un dado espesor crítico. A partir de dicho espesor crítico la superficie de la isla se encuentra deformada. Se nota un cambio gradual en el espesor entre la isla más grande (central) y la más pequeña (parte inferior derecha de la foto).

La coalescencia entre dos islas produce canales sin material que dejan superficies del substrato expuestas donde la nucleación de nuevo material es posible y las fusiones entre islas del compuesto produce muchas veces deformaciones superficiales adoptando las uniones una forma oblonga. Cuando dos islas coalescen los bordes de éstas tienden a minimizar su energía adoptando geometrías curvas antes que aristas agudas. La coalescencia de dos islas de similar tamaño se observa en la figura 90, donde pueden notarse los bordes redondeados en las uniones de las islas.



Figura 90. Fotografía de la coalescencia de dos islas de similar tamaño. Probeta PTi5. 12 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X). El tamaño de cada isla es de aproximadamente 20 µm.

Además de la coalescencia, se observa un cierto pseudomorfismo superficial que puede deberse a diferencias entre los parámetros de red de la película y el substrato, y entre monocapas de material formados sobe la misma isla, o debido a campos eléctricos superficiales que favorecen una dirección preferencial de crecimiento en las superficies de las islas, lo cual fue observado en islas de mayor espesor electrodepositadas sobre substratos de titanio, y que se muestra en la figura 91. Obsérvese en dicha fotografía la alineación de las estrías superficiales en una orientación preferencial.



Figura 91. Fotografía de una isla de gran tamaño. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup> (1000X). Se observan estrías superficiales sobre la isla de fosfuro de indio. El tamaño de la isla es de aproximadamente 100 μm.

#### 2.4. LA FORMACIÓN DE GRANOS.

Mediante microscopía óptica se observó, la formación de granos de geometría irregular a partir de las estructuras de islas más o menos regulares. La morfología de estos granos, es muy variada e impredecible.

Diferencias de potencial químico y eléctrico, tensiones superficiales, dilatación térmica y mecánica, son algunas de las fuerzas impulsoras que podrían producir la deformación de las láminas del compuesto produciendo granos de un volumen a veces considerable y en desmedro de la obtención de una película cristalina.

La formación de los granos comienza mediante dos mecanismos diferentes en esencia pero que producen resultados análogos, como se describe a continuación.

ł

En el primer mecanismo, la deposición del compuesto ocurre sobre las islas en ciertos lugares de la misma, aleatoriamente distribuidos debidas al proceso de deposición electroquímico lo cual produce aglomerados que crecen con variada morfología y en volumen hacia la solución. Las diferencias de altura entre los picos del compuesto y el substrato más plano, permite que el grano esté más cerca de la solución atravesando la doble capa eléctrica que su superficie inferior, por lo cual la cima de los granos eléctricamente cargados podría atrapar iones para favorecer el crecimiento de los granos en volumen antes de que el compuesto sea electrodepositado en la superficie del substrato. La variación de la concentración de los iones con la distancia desde la superficie del substrato produce un gradiente de concentración, y si las alturas entre los picos y las depresiones son pequeñas en comparación con la capa de difusión, la corriente de difusión en los picos será mayor que la corriente de difusión en las depresiones habiendo una mayor deposición en las partes del depósito que sobresalen. Por otra parte, se observa que la agitación de la solución produce granos más grandes cuanto mayor es ésta, en tanto que los granos son más pequeños cuando la agitación de la solución es mínima o inexistente. Dado que la agitación disminuye el espesor de la capa difusional pudiendo mantener una concentración de iones constante en la interfaz. el aumento en la convección favorecería el crecimiento de granos en vez de películas delgadas.

Por su parte la escasa agitación térmica cuando la electrodeposición se efectúa a temperatura ambiente impide la migración de los iones y su reacomodación para formar estructuras termodinámicamente más estables.

En el segundo mecanismo, la coalescencia de las islas produce aglomeraciones del compuesto formando granos de variada morfología que guardan una similitud morfológica con las islas de las cuales partieron. Los iones del compuesto y la subsiguiente deposición produce crecimientos de los granos en nuevas superficies creadas luego de la coalescencia.

Los mecanismos involucrados en la formación de los granos de fosfuro de indio (cristales de gran tamaño de morfología irregular) fueron determinados mediante el análisis y estudio de las filmaciones y las fotografías, obtenidas a diferentes aumentos en el microscopio óptico metalográfico, de la evolución del compuesto electrodepositado sobre substrato de titanio en distintas etapas de su formación.

La evolución de los granos en el tiempo se determinó interrumpiendo el proceso de la electrodeposición de una probeta (Experiencia Nº6. Probeta PTi6, 52 minutos de deposición total) a distintos tiempos de deposición (cada 2 minutos) observando la superficie de la probeta, filmándose y fotografiándose el estado de la superficie. Los resultados obtenidos se resumen en las secuencias fotográficas de las figuras 92 y 93, donde se pueden apreciar distintas etapas en la formación de dos granos y su posterior crecimiento en volumen y hacia el seno de la solución electrolítica.



Figura 92. Secuencia de fotografías de dos etapas en el crecimiento de un grano formado por coalescencia del material electrodepositado en el substrato y deposición electrolítica de iones de la disolución. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. Las fotografías se inclinaron a fin de mostrar la similitud geométrica.



Figura 93. Secuencia de fotografías en la formación de un grano de InP formado por coalescencia de dos granos. Probeta PTi6. 52 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>.

La morfología de los granos es tan diversa como aleatorio es el proceso de deposición, sin embargo algunas características morfológicas pueden ser deducidas siendo generales para todos los granos electrodepositados a temperatura ambiente y sobre substratos de titanio. Los granos de InP son transparentes, pudiendo verse el substrato a través de ellos. Cuanto mayor es el contenido de indio en el grano, su apariencia es mas bien negruzca y cuanto mayor es el contenido de fósforo su apariencia es amarillenta. Una combinación de ambos tipos de granos en el mismo cristal es posible por defecto de iones de uno u otro elemento. Entre las características morfológicas y de crecimiento se tienen: primero, los granos se forman donde se encuentra una mayor cantidad del compuesto depositado y están adheridos al substrato a través de islas de material depositado en forma de película, segundo, los granos tienen protuberancias que pueden ser formadas ya sea por aglomeración del compuesto en su superficie o por coalescencia con otros granos, tercero, los bordes de los granos son redondeados adquiriendo una superficie en lo posible exenta de aristas vivas, los bordes y cantos agudos se encuentran la mayoría de las veces solamente en la interfaz InP substrato, cuarto, la altura de los granos es comparable a las dimensiones de su longitud y quinto, la cantidad de defectos de los granos es mayor cuanto mas grande es su tamaño.

Sobre substratos de grafito, a temperaturas de 50 °C la morfología de los granos es mas geométrica y regular, como se mencionó en el apartado 2.1.1.1. La temperatura tiene un marcado efecto en la reacomodación de los cristales que forman el grano por activación térmica permitiendo el crecimiento de cristales más grandes en menor tiempo y con menor densidad de defectos superficiales. Ejemplo de esta situación es el hecho que para obtener un grano de 100 µm a temperatura de 20 °C se necesita un tiempo de casi una hora de electrodeposición, en tanto que aumentando treinta grados más dicha temperatura se obtienen granos del mismo tamaño en tan sólo 7 minutos y con menor cantidad de defectos superficiales. Lo anterior puede observarse en la figura 94 donde se muestra la fotografía de un grano de InP depositado electroquímicamente sobre grafito a una temperatura de 50 °C. Obsérvese la geometría más regular del grano aunque se siga manteniendo la redondez de sus superficies.



Figura 94. Fotografía de un grano de InP electrodepositado sobre substrato de grafito. Probeta PG16. 20 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. 50 °C. Obsérvese la geometría esferoidizada del cristal y la mayor regularidad de la superficie en comparación con los granos crecidos a temperatura ambiente.

Los granos de fosfuro de indio pueden crecer también sobre las películas ya sean policristalinas o no, debido a la acumulación del material en los bordes de las películas delgadas que tienen un mayor espesor y a la presencia de una mayor cantidad del compuesto depositado en las inmediaciones. La agitación de la disolución aumenta el tamaño y cantidad de los granos, al igual que el incremento de la temperatura.

Las burbujas de hidrógeno que se desprenden de la superficie favorece el crecimiento de los granos en los bordes de las marcas circulares dejadas por ellas sobre las películas.

En la figura 95 se observa la imagen digitalizada en el microscopio electrónico de barrido de un grano de fosfuro de indio crecido sobre el borde de mayor espesor de una película electrodepositada sobre substrato de titanio.



Figura 95. Imagen digitalizada SEM de un grano de InP crecido sobre el borde de una película depositada sobre substrato de titanio. Probeta PTi10. 7 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. 20 °C. Obsérvense las terrazas superficiales y la forma redondeada del grano crecido. Se observan rajaduras superficiales de la película en las proximidades del grano.



Figura 96. Diagrama de energía intensidad EDAX del grano de InP de la figura 105 crecido sobre el borde de una película depositada sobre substrato de titanio.

Obsérvese en la figura 96 cómo el contenido de fósforo del grano al que pertenece el diagrama es mayor que el contenido de indio. El grano formado en parte por el material del substrato y en parte por la electrodeposición se deforma posiblemente debido a la desigual concentración de los dos elementos presentes que produciría un desigual arreglo atómico en distintos puntos del cristal.

No en todos los granos de InP se presenta la situación anterior, esto es, que la cantidad de fósforo presente sea mayor que la de indio, a veces los granos son más ricos en indio que en fósforo y en otras las concentraciones son similares, dependiendo de algunos factores, a saber: tiempo de deposición, temperatura, densidad de corriente y concentraciones de la disolución, entre otros, como se detallara en el acápite 1.2.1. del capítulo 10 correspondiente al estudio de las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo presentes en las películas.



Figura 97. Concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo presentes en los granos en función del tiempo de deposición para similares temperaturas y densidades de corriente.

En la figura 97 se observa un gráfico comparativo de las concentraciones atómicas normalizadas determinadas en algunos granos de fosfuro de indio sobre substratos de titanio a dos tiempos de deposición diferentes y a temperatura ambiente. Obsérvense que las variaciones en la estequiometría del compuesto en el grano es mas acentuada que en las películas policristalinas.

# DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA Y DE LOS PARÁMETROS DE RED DE LOS CRISTALES DE FOSFURO DE INDIO.

Una vez que se identificaron los compuestos cristalinos presentes en las películas de InP, en base a las observaciones ópticas, de microscopía de barrido y a la determinación de las concentraciones de indio y fósforo presentes en los cristales, se procedió a la medición de los parámetros de red de los cristales mediante la técnica de difracción de rayos X en policristales.

El difractómetro utilizado es del tipo Philips modelo PW3710 y fue operado por personal del sector de cristalografía del departamento de materiales de CNEA. El método de identificación de los compuestos cristalinos presentes en las películas consistió en comparar los espaciados cristalinos de las probetas con los existentes en las tablas del International Centre for Diffraction Data<sup>[155]</sup>.

De un total de más de una decena de experiencias de rayos X efectuadas en películas de fosfuro de indio, electrodepositadas sobre substratos de titanio, grafito y vidrio conductor eléctrico, en cuatro de ellas se determinó efectivamente la presencia de compuestos estequiométricos de InP, tres de ellas corresponden a substratos de titanio, en particular la probeta PTi10 que presentó los picos más intensos y definidos; otra de las probetas en la que también pudo ser identificado inequívocamente el compuesto electrodepositado fue sobre vidrio conductor eléctrico SnO<sub>2</sub>:F y corresponde a la probeta PV21. En una probeta de grafito únicamente se detectó indio cristalino y no así InP.

Dado que las películas obtenidas son muy delgadas y las cantidades de InP electrodepositadas muy pequeñas, fueron requeridos pasos muy cortos (29 = 0.01 °) y tiempos por paso elevados (14 s) para poder identificar la presencia del compuesto.

Los compuestos cristalinos presentes en las películas de InP no siempre son substancias cristalinas de fórmula química estequiométrica. Es decir, que su estructura cristalina pueda describirse por una celda más un motivo <sup>[156]</sup>. La no estequiometría de los compuestos electrodepositados es inevitable dado el proceso aleatorio de la electrodeposición. La mayor o menor estequiometría fue determinada mediante la difracción de rayos X, ya que no en todas las películas depositadas pudo identificarse la presencia del compuesto estequiométrico de InP. Sobre substratos de titanio la identificación de la estequiometría por esta técnica fue infructuosa, posiblemente debido al escaso espesor de las películas y a las pequeñas cantidades del compuesto cristalino presentes en ellas, lo cual hace suponer que la mayoría de las películas tienen una estructura mas bien amorfa o policristalina con un muy pequeño tamaño de cristales. Toda la información que fue posible obtener de un diagrama de difracción proviene de tres características de los picos: posición, ancho e intensidad.

En la figura 98 se puede observar un diagrama de difracción obtenido de una película sobre substrato de titanio. En la película están presentes tanto el indio elemental en estado cristalino como el fósforo elemental en estado cristalino. En el difractograma se observa también la presencia de Ti<sub>2</sub>0, un óxido de titanio de estructura hexagonal cuyos parámetros de red son a = 2.9593 Å y c = 4.8454 Å <sup>[157]</sup>. Obsérvese que el titanio de estructura hexagonal tiene un parámetro de red de a = 2.940 Å <sup>[158]</sup> y el titanio alfa, de estructura hexagonal tiene un parámetro de red de a = 2.896 Å <sup>[159]</sup>.

Como se puede observar, el Indio elemental cristalino se presenta distribuido como un agregado de cristales que tiene orientaciones al azar, lo que significa que en los policristales de indio cada familia de planos {hkl} tiene todas las orientaciones posibles.



Figura 98. Difractograma de una película delgada de fosfuro de indio sobre substrato de titanio. 7 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. T=20°C.

El espaciado cristalino d<sub>hkl</sub> que presenta un pico más intenso es d<sub>hkl</sub> = 2.715 Å correspondientes a los planos (101) seguido del espaciado d<sub>hkl</sub> = 2.298 Å que corresponde a los planos (110) y cuyo pico de difracción aparece junto al pico del titanio como un doblete. Se puede deducir que el indio elemental policristalino tiene estructura tetragonal y pertenece al subgrupo espacial l4/mmm (139) con parámetros de red aproximados de a = 3.2517 Å y c = 4.9459 Å.

En la figura 98 también se puede observar que se encuentra fósforo en estado cristalino. Su pico más intenso se encuentra a los  $2\theta$  = 32.30 °, muy próximo al del indio que se ubica a los  $2\theta$  = 32.96 °, por lo cual es apenas perceptible aunque puede corresponder a los espaciados cristalinos d<sub>nid</sub> = 2.77 Å de los planos (631). Un pequeño pico de intensidad un poco menos que la mitad del anterior aparece como el correspondiente a los espaciados cristalinos d<sub>nid</sub> = 2.56 Å de los planos (721).

Los picos más notorios son los correspondientes a los planos (761) y (844) con espaciados cristalinos de 2.02 Å y 1.92 Å respectivamente, por lo que se puede deducir que el fósforo cristalino elemental corresponde al sistema cúbico con un parámetro de red aproximado de 18.8 Å. Obsérvese que el parámetro de red del fósforo elemental y cristalino es casi 6 veces más grande que el de el indio elemental cristalino.

En la figura 98 se puede ver que el fosfuro de indio aparece de dos formas, como un compuesto de estructura cúbica (marcado en rojo en el difractograma) del subgrupo espacial Fm3m (225) con parámetro de red a = 5.243 Å, y también, como un compuesto de estructura cúbica pero del subgrupo espacial F-43m (216) (marcado en rosado en el difractograma) con un parámetro de red aproximado de 5.869 Å.



Figura 99. Zonas ampliadas del difractograma de una película delgada de fosfuro de indio sobre substrato de titanio. 7 minutos de deposición. 20 mA/cm<sup>2</sup>. T=20°C.

Un estudio más detallado del cálculo de los parámetros de red experimentalmente determinados sigue a continuación, considerando una ampliación del diagrama de la figura 98 y que puede apreciarse en la figura 99.

A partir de la figura 99, las posiciones de los picos se determinaron a la mitad del ancho a altura mitad, calculándose los valores de los espaciados cristalinos d<sub>hid</sub> de cada compuesto para una longitud de onda promedio pesado correspondiente a las longitudes de onda de la radiación K<sub>a1</sub> = 1.54060 Å y K<sub>a2</sub> = 1.54439 Å provenientes del tubo del difractómetro con ánodo de Cu, esto es:

$$\overline{\lambda}_{\kappa_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{\kappa_{\alpha 1}} + \lambda_{\kappa_{\alpha 2}}}{3} = 1.54186 \text{ [Å]}$$
(71)

De donde, el espaciado cristalino d<sub>hid</sub> puede calcularse mediante la conocida ley de Bragg<sup>[178]</sup>:

$$d_{hkl} = \frac{\overline{\lambda}_{K_a}}{2sen(\theta)}$$
(72)

Utilizando el formalismo de la red reciproca [179], para el sistema cúbico, la expresión del parámetro de red del fosfuro de indio puede expresarse por:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
 (73)

Donde h, k y l son los índices de Miller de los planos considerados.

En el caso de presentarse dos o más picos se efectuó la deconvolución de los picos a fin de identificar los compuestos correspondientes a cada uno. La presencia de los característicos dobletes que se presentan a alto ángulo, introducen cierto error en la determinación de los parámetros de red y éste está dado por el error en el ángulo <sup>[180]</sup> :

$$\Delta(2\theta)_{1,2} = tg(\theta) \frac{\Delta \lambda_{1,2}}{\bar{\lambda}_{\kappa_{\alpha}}}$$
(74)

donde los subíndices 1 y 2 indican el doblete.

El error en la determinación del espaciado cristalino está dado por [181]:

$$\frac{|\Delta d|}{d} = \Delta(\theta) cotg(\theta)$$
(75)

Y el error en la determinación del parámetro de red por:

$$\Delta a = a \cdot \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \tag{76}$$

### Tabla 12.

Parámetros de red del fosfuro de indio calculados a partir de las mediciones de los ángulos de difracción en películas delgadas electrodepositadas sobre substrato de tiitanio.

Indices de Miller	Ángulos (grados)		Espaciado Intercristalino (A)		Parámetros de red (Å)	
{hkl}	(2 <i>0</i> ) experimental	(20) teórico	d <sub>bar</sub> experimental	d <sub>hki</sub> teórico'	a <sub>hii</sub> experimental	a teórico
111 (†)	29.20	29.529737	3.058	3.025	5.297	5.243
200 (†)	33.43	33.8520425	2.680	2.648	5.361	5.243
220 (†)	49.39	49.1419138	1.845	1.854	5.219	5.243
311 (†)	59.02	58.3687723	1.565	1.581	5,191	5.243
	60.45	60.5572336	1.531	1.529		5.243
400 (†)	71.57	71.7209009	1.318	1.316	5.274	5.243
420 (†)	82.18	82.2631008	1.173	1.172	5.246	5.243
111 (‡)	26.61	26.3054191	3.350	3.388	5.802	5.869
200 (‡)	30.82	30.4568383	2.901	2.935	5.803	5.869
220 (‡)	43.40	43.6424382	2.085	2.074	5.897	5.869
311 (‡)	51.22	51.6661335	1.784	1.7692	5.915	5.869
222 (‡)	54.20	54.138566	1.692	1.6941	5.862	5.869
400 (‡)	63.52	63.4154435	1.465	1.4668	5.859	5.869
331 (‡)	70,46	69.8674724	1.336	1.3463	5.825	5.869
420 (‡)	71.89	71.9609501	1.313	1.3122	5.873	5.869
422 (‡)	80.00 (*)	80.1167741	1.199	1.1979	5.876	5.869
511 (‡)	86.00 (*)	86.0945202	1.130	1.1294	5.874	5.869
440 (‡)	95.71	96.0108759	1.0398	1.0373	5.882	5.869
531 (‡)	99.18	101.971701	1.012	0.9922	5.990	5.869
600 (‡)		104.00363		0.9783		5.869
620 (‡)	112(*)	112.368818	0.9299	0.9279	5.881	5.869
533 (‡)	118.86	118.920777	0.8954	0,8951	5.871	5.869
622 (‡)		121.198127		0.8849		5.869
444 (‡)		131.033221		0.8471		5.869
551 (‡)		139.394092		0.822		5.869
640 (‡)		142.556482		0.814		5.869

#### **Observaciones:**

(†) Subgrupo espacial Fm3m (255)

(‡) Subgrupo espacial F-43m (216)

(\*) Picos de intensidades muy bajas

(1) Calculado para una longitud de onda  $\overline{\lambda}_{\kappa_{\mu}} = 1.54186 \,\text{A}$ 

En la tabla 12 se resumen los parámetros de red calculados a partir de las mediciones experimentales de los ángulos de difracción para el fosfuro de indio como un compuesto de estructura cúbica del subgrupo espacial Fm3m (225), y también, como un compuesto de estructura cúbica pero del subgrupo espacial F-43m (216).



Figura 100. Determinación del parámetro de red del InP correspondiente al subgrupo espacial Fm3m (225) electrodepositado sobre substrato de titanio.



Figura 101. Determinación del parámetro de red del InP correspondiente al subgrupo espacial F-43m (216) electrodepositado sobre substrato de titanio.

A partir de los valores de los parámetros de red  $a_{het}$  obtenidos para cada pico {hkl} y graficando  $a_{hkl}$  vs cos<sup>2</sup>( $\theta$ ) se obtuvo el parámetro de red del compuesto por extrapolación para un ángulo de  $\theta$  = 90°. En las figuras 100 y 101 se pueden observar las gráficas de los parámetros de red determinados para el fosfuro de indio con dos estructuras cristalinas diferentes, por extrapolación de los valores de  $a_{he}$ .

Así, el parámetro de red calculado a partir de las mediciones experimentales de los ángulos de difracción para el fosfuro de indio sobre substrato de titanio como un compuesto de estructura cúbica del subgrupo espacial Fm3m (225) es:

a InP(Fm3m) = 5.111 Å

También presente en la películas como un compuesto de estructura cúbica pero del subgrupo espacial F-43m (216), su parámetro de red obtenido por extrapolación es:

a InP(F43m) = 5.935 Å

Obsérvese que sobre substratos de titanio el parámetro de red del fosfuro de indio en cristales del subgrupo espacial Fm3m (225) presente en la película tiene un parámetro de red menor que el teórico determinado para el mismo compuesto puro, mientras que el parámetro de red del fosfuro de indio de estructura cúbica del subgrupo espacial F-43m (216), experimentalmente determinado es mayor que el correspondiente al valor teórico para el mismo compuesto puro.

# **CAPÍTULO XII**

# DEFECTOS EN PELÍCULAS DE InP

# 1. CAUSAS DE LOS DEFECTOS SUPERFICIALES DE LAS PELÍCULAS POLICRISTALINAS.

Los defectos más comunes encontrados en las películas policristalinas de fosfuro de indio electrodepositadas están relacionados con varios aspectos, a saber: El primero, el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el cátodo por efecto de las reacciones de reducción que se sugirieran en el acápite 2 del capítulo VI y que producen los defectos más comunes observados en las películas, como se mostró en el acápite 3 del capítulo IX, relacionado a la influencia de dichas burbujas en el espesor de las películas. El segundo aspecto y más fundamental, que produce defectos en las películas es, sin lugar a dudas, la presencia de impurezas y de contaminantes, como fuera sugerido en el acápite 2.2.1.4.

Aún existen más causas de los defectos superficiales observados y éstos están relacionados con diferencias en los coeficientes de dilatación térmica entre la película y el substrato, diferencia entre los parámetros de red, variaciones locales de la estequiometría de los cristales y el crecimiento de granos sobre las películas, aspecto éste que fuera mostrado en el acápite 2.4 del capítulo XI relativo a la formación de granos.

El aumento del espesor de la película produce defectos más visibles a escalas mayores, sin embargo, aún en películas delgadas éstos existen y aunque no son tan fácilmente observables, sus efectos pudieron detectarse mediante las observaciones a elevados aumentos. En el presente capitulo se analizan algunas de las causas de los defectos superficiales, encontrados en las películas electrodepositadas, relacionados con las rajaduras superficiales de las películas y con la presencia de impurezas detectadas o pequeñas cantidades de contaminantes.

# 2. RAJADURAS EN PELÍCULAS DE GRAN ESPESOR.

Posiblemente, la causa de la formación de rajaduras en las películas de gran espesor se deba fundamentalmente a diferencias en los coeficientes de dilatación térmica entre el compuesto electrodepositado y el material del substrato. Lo anterior se deduce del hecho de que éstas no se observan inmediatamente después de la electrodeposición, sin embargo aparecen un tiempo después de estar sometidas a las fluctuaciones normales de la temperatura ambiente. En la figura 102 se pueden apreciar las rajaduras en el borde de una película de gran espesor correspondiente a la probeta PTi 12 con 30 minutos de deposición.



Figura 102. Rajaduras observadas en los bordes de una película de gran espesor. (800 X) Probeta PTi 12. 30 minutos de deposición. (después de 30 días de la electrodeposición)



### 3. EFECTO DE LOS CONTAMINANTES GASEOSOS.

#### 3.1. EL EFECTO DE LA DESORCIÓN DE CLORO.

Otra de las causas de las imperfecciones en películas de InP electrodepositadas es la desorción de moléculas gaseosas de la superficie del substrato durante la electrodeposición. Lo anterior no debe confundirse con la liberación del hidrógeno molecular debido a las reacciones de reducción. Mientras éste se desprende durante la formación de la película y desde la superficie de ésta en contacto con el electrólito o disolución, la desorción de moléculas gaseosas de contaminantes se desprende del substrato atravesando la película y produciendo oquedades en ésta. Las moléculas gaseosas que se desprenden del substrato, no fueron identificadas experimentalmente ya que se encuentran en muy pequeñas cantidades, sin embargo uno de los elementos posibles y más probables sea el oxígeno adsorbido en la superficie del substrato que se desorbe durante la electrodeposición. Un ejemplo del efecto producido por la desorción de las moléculas gaseosas de la superficie del substrato fue observado sobre substratos de silicio grado metalúrgico y grafito. La desorción de las moléculas produce primero globos gaseosos que se ubican en la interfaz entre la película y el substrato, seguido de una liberación del gas a la superficie exterior de la película lo cual deja un orificio en ésta. Cuando la ruptura de la película se produce a causa del gas expulsado al exterior, parte del material es electrodepositado nuevamente en el borde del agujero dejado produciéndose cráteres con un borde de un mayor espesor que el resto de la película.

La formación de los globos en la interfaz película substrato, para el fosfuro de indio electrodepositado sobre grafito y silicio grado metalúrgico se puede observar en las figuras 103 y 104 que corresponde a imágenes digitalizadas obtenidas en el microscopio electrónico de barrido SEM. Obsérvense la característica peculiar de los globos formados, la de los orificios producidos debidos a la liberación del gas y como se notan principios del agrietamiento de la película en el borde de dichos globos.



Figura 103. a) Imagen digitalizada SEM de globos de fosfuro de indio producidos por desorción de gases de la superficie de un substrato de grafito (800 X) Probeta PG 14. 7 minutos de deposición. b) EDAX correspondiente a la imagen (a)



a)

b)

Figura 104. a) Imagen digitalizada SEM de un globo de fosfuro de indio producidos por desorción de gases de la superficie de un substrato de grafito. Ampliación de la figura 113. (3200 X) Probeta PG 14. 7 minutos de deposición. b) EDAX correspondiente al globo de la figura (a)

Los estudios EDAX efectuados de la composición de la zona donde se formaron los globos muestran que los compuestos que aparecen en los espectros de energía e intensidad son los correspondientes al indio, al fósforo, al material del substrato y al cloro como puede apreciarse en la figura 103 (b), por lo cual se deduce que el contaminante gaseoso desorbido es el cloro que fue liberado a la atmósfera como cloro gaseoso, dejando a su paso el orificio peculiar sobre el globo. Obsérvese que la ausencia de cloro en el EDAX de la figura 104 (b) sugiere que el cloro gaseoso del interior del globo ya fue liberado.

#### 3.2. EL EFECTO DE LA DESORCIÓN DE OXÍGENO.

Otro de los contaminantes detectados en algunas películas fue una forma impura del óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contaminada de óxido férrico, derivada de las lijas utilizadas para pulir (papel esmeril). Aún en pequeñísimas cantidades, este contaminante se deposita sobre el substrato en forma de aluminio y hierro y desprende el oxígeno gaseoso formando globos similares a lo que ocurre con el cloro gaseoso. El oxígeno al abrirse paso a través de la película produce globos que explotan produciéndose una acumulación del fosfuro de indio en los bordes de los globos, como puede apreciarse en la imagen digitalizada SEM de la figura 105 correspondiente a un globo observado sobre substrato de silicio grado metalúrgico cuyo EDAX arrojó trazas de aluminio y hierro además de los elementos normalmente presentes en estas películas. Obsérvese el aumento del espesor en las periferias del globo sobre el substrato, notado por una mayor rugosidad superficial del substrato y la deformación por contracción del globo luego de la expulsión del oxígeno gaseoso.



Figura 105. a) Imagen digitalizada SEM de un globo de fosfuro de indio producidos por la posible desorción de oxígeno gaseoso de la superficie de un substrato de silicio grado metalúrgico contaminado con óxido de aluminio y óxido de hierro.(1600 X) Probeta PSi 13. 7 minutos de deposición. b) EDAX correspondiente al globo de la figura (a)

La liberación del oxígeno por la reducción del óxido de hierro, produce acumulaciones del material en los bordes de las burbujas rotas y dejando al substrato expuesto tal como puede observarse en la imagen digitalizada SEM de la figura 106.
La disposición de la probeta (45° con respecto de la vertical) ocasionó que luego de la rotura del globo el material se aglomere en zonas más próximas a la parte superior del globo que a la parte inferior, produciendo una acumulación mayor en dicha zona.



Figura 106. Imagen digitalizada SEM mostrando la acumulación de fosfuro de indio producidos por la liberación de oxígeno gaseoso de la superficie de un substrato de silicio grado metalúrgico contaminado con partículas de óxido de hierro en la superficie. (200 X) Probeta PSi 13. 7 minutos de deposición.

De la figura 106 es interesante analizar cómo la acumulación del compuesto se produce en el borde del globo inicialmente formado adquiriendo la película un espesor considerable en dicha zona. Las marcas mas claras que se observan sobre el substrato expuesto corresponden al hierro electrodepositado sobre la superficie.

Un estudio mas detallado de las composiciones del material acumulado en los bordes de los globos y de los elementos contaminantes que se detectaron sobre la superficie del substrato en la probeta PSi 13, sigue a continuación. En la figura 107 se muestra una imagen ampliada de la figura 106 correspondiente al material acumulado y el EDAX puntual obtenido en dicho compuesto acumulado. Como se observará, únicamente están presentes el fósforo y el indio, además del silicio, lo cual sugiere que el elemento contaminante (en este caso hierro) no contamina al fosfuro de indio acumulado sino que simplemente se electrodeposita sobre el substrato de silicio grado metalúrgico. La burbuja de oxígeno desprendida desprende la película del substrato y acumula al material en sus bordes.



Figura 107. a) Imagen digitalizada SEM de la acumulación de fosfuro de indio producidos por la liberación de oxígeno gaseoso de la superficie de un substrato de silicio grado metalúrgico contaminado con óxido de hierro. (800 X) Probeta PSi 13. 7 minutos de deposición. b) EDAX correspondiente al compuesto acumulado de la figura (a). El pico de silicio corresponde al material del substrato.

Estudios de la composición del elemento contaminante efectuados mediante el análisis dispersivo en longitud de onda efectuados mediante microsonda electrónica muestran que, efectivamente, el elemento contaminante electrodepositado sobre la superficie del silicio grado metalúrgico es hierro, lo cual puede observarse en la figura 108 (b). Las composiciones de fósforo tomadas en una línea sobre la marca dejada por la burbuja luego de su explosión se observan también en la figura 108 (a).



a)



b)

Figura 108. a) Fotografía de la imagen de electrones secundarios de una marca dejada por la ruptura de una burbuja de oxígeno liberada del óxido de hierro contaminante electrodepositado sobre substrato de silicio grado metalúrgico. Concentración de fósforo en una línea longitudinal a dicha marca. Probeta PSi 13. 7 minutos de deposición.

b) Imagen de electrones secundarios correspondiente a la misma zona. Concentración de hierro en una línea longitudinal a la marca atravesando el borde de la marca y el substrato expuesto luego de la liberación del oxígeno gaseoso. Obsérvese de la figura 108 cómo la acumulación del material se produce en la periferia del globo de gas formado que al liberarse a la superficie arroja porciones del compuesto a su alrededor, los cuales vuelven a electrodepositarse cerca del borde. El hierro depositado permanece adherido al substrato en el centro de las marcas circulares dejadas por la burbuja de oxígeno.

La liberación de gases, ya sean estos desorbidos de la superficie del substrato, o por la coelectrodeposición de óxidos sobre la superficie de un substrato produce además de la acumulación del material en los bordes, el agrietamiento de la película, posiblemente debido a las tensiones extremas que sufre la película al producirse tanto el crecimiento del globo que se abre paso a través de la película como al producirse la liberación del gas hacia el exterior. Lo antedicho se observa en la imagen de electrones secundarios de la figura 109 tomada en una zona de una película sobre substrato de titanio donde no se detectó elemento contaminante sobre el substrato, lo que indica una posible desorción de gases desde el substrato.



Figura 109. Fotografía de la imagen de electrones secundarios mostrando el agrietamiento de una zona de la película y la acumulación de fosfuro de indio producidos por la posible liberación de gases desorbidos de la superficie de un substrato de titanio. Probeta PTi 11. Se observa el agrietamiento de la película y un aumento en el espesor de la zona de la película.



Figura 110. Fotografía del mapeo de la concentración de indio correspondiente a la zona de la película de la figura 109. Se observa una mayor acumulación de indio debido al aumento de espesor en dicha zona. Probeta PTi 11.





Figura 111. a) Concentración de fósforo en una línea sobre la zona de la película correspondiente a la figura 109. b) Concentración de indio en una línea sobre la zona de la película atravesando el orificio dejado por la burbuja de gas desorbida correspondiente a la misma imagen de la figura 109. Probeta PTi 11.

En las figuras 110 y 111 se puede apreciar que la concentración del fosfuro de indio en el pozo es nula, lo cual indica que en dicha zona se encuentra al substrato expuesto. La gran variabilidad en la concentración, tanto de fósforo como de indio, indica que las marcas observadas alrededor del pozo corresponden a grietas en la superficie de la película producidas por la liberación del gas que inicialmente se supone estuvo presente en toda la zona circular agrietada. La liberación hacia el exterior de dicho gas, a través de una zona más débil de la película se indica por la presencia del agujero.

Al emerger el gas a la superficie, el vacío producido debajo de la burbuja ocasiona la caída del material hacia el substrato lo cual produciría los agrietamientos observados. Dado que no se detectó la presencia de ningún otro elemento contaminante se puede suponer que el orificio es debido a la liberación de un gas desorbido desde la superficie del substrato. Una posibilidad (no descartada) es que alguna burbuja de hidrógeno haya quedado atrapada en los inicios de la electrodeposición, depositándose el compuesto sobre ella, cuando esta bolsa de gas alcanzó el suficiente tamaño irrumpió a la superficie produciendo el pozo y el subsiguiente agrietamiento por hundimiento de la película sobre el globo de hidrógeno gaseoso.

Sea cual fuere, el gas que produce los abultamientos entre la película y el substrato, el resultado sobre la película observado es el mismo, ya sea la formación de globos de gas recubiertos del compuesto, o bien, un engrosamiento de las zonas próximas al bolsón de gas atrapado luego de la liberación del gas, además del agrietamiento de las películas debidas a las tensiones superficiales entre los globos de gas y la película.

# CAPÍTULO XIII PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS PELÍCULAS DE InP

# RESISTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE FOSFURO DE INDIO POLICRISTALINAS.

Para las mediciones de resistividad en películas de fosfuro de indio obtenidas por electrodeposición sobre substratos de vidrio conductor eléctrico dopado con flúor SnO<sub>2</sub>:F se utilizó el método de cuatro puntas<sup>[160]</sup> debido a que es un método rápido que no requiere de una sección transversal regular de la probeta. Aunque el método no es recomendable para materiales policristalinos, en los trabajos preliminares de Sahu<sup>[161]</sup> se determinó la resistividad del InP en películas policristalinas electrodepositadas por dicho método, por lo cual, éstas mediciones se efectuaron a fin de poder comparar los resultados obtenidos mediante las experiencias con los del mencionado autor.

#### 1.1. MÉTODO DE CUATRO PUNTAS.

La resistividad volumétrica se define como la relación entre el gradiente de potencial paralelo a la corriente en el material y la densidad de corriente, esto es:

$$\rho = \frac{\nabla V}{j} \tag{77}$$

Cuatro puntas colineales se utilizan para hacer las mediciones. Una corriente directa es pasada a través de la película entre las puntas mas exteriores y la diferencia de potencial resultante se mide entre dos puntas interiores. La resistividad es calculada entonces a partir de la corriente, el potencial y unos factores apropiados que contemplan la geometría de la muestra. Apoyando las puntas colinealmente sobre la muestra, en lugares tales que la distancia desde cada punta externa al borde de la muestra sea al menos cuatro veces que el espaciado entre puntas, se hace atravesar una corriente a través de las puntas exteriores en una dirección y luego en la dirección contraria, midiéndose en cada situación la corriente y el voltaie, esto es <sup>[162]</sup>:

$$\rho_r = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{S} \frac{\mathbf{V}_r}{\mathbf{I}_r} \qquad \qquad \rho_r = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{S} \frac{\mathbf{V}_r}{\mathbf{I}_r} \qquad (78)$$

Donde:

 $\rho_r$ = resistividad para la corriente en una dirección ( $\Omega$ .cm)  $\rho_r$  = resistividad para la corriente en dirección contraria ( $\Omega$ .cm)  $V_r$  = Potencial entre las dos puntas interiores para la corriente en una dirección (V)  $V_r$  = Potencial entre las dos puntas interiores para la corriente en dirección contraria (V)  $I_r$  = Corriente en una dirección (A)  $I_r$  = Corriente en dirección contraria (V) S = Espaciado entre puntas adyacentes (cm)

Toda vez que las ecuaciones (78) son aplicables cuando el espesor de la película es mayor que 10 veces el espaciado entre puntas, y dado que el método de cuatro puntas ofrece un método bastante conveniente para la determinación de la resistividad, una variedad de correcciones han sido desarrolladas. A los efectos de la determinación de la resistividad en películas delgadas de fosfuro de indio, con espesores de película mucho menores que 0.1 veces el espaciado entre puntas, la expresión adoptada para la determinación de la resistividad en la resistividad en s<sup>[163]</sup>.

$$\rho_{pelicula} = 4.53 \cdot \mathbf{w} \cdot \frac{V_p}{I_p}$$
(79) para w < 0.1 S

Donde : w = espesor de la película

O bien expresado, en términos de resistencia específica:

$$R_s = 4.53 \cdot \frac{V_p}{I_p}$$
 (80) para w < 0.1 S

De esta manera, tanto la resistividad como la resistencia específica de la película puede calcularse como el promedio de las dos mediciones de resistencia a la temperatura de las mediciones.

#### 1.1.1. EVAPORACIÓN DE LOS CONTACTOS.

Para evitar que la película fuera dañada por las puntas se evaporaron contactos de plata sobre la película de InP. Las dimensiones de los contactos fueron de 0.5 mm de ancho por 15 mm de largo y equiespaciados en una distancia de 3 mm. Sobre la probeta, se evaporaron 6 (seis) contactos, utilizándose únicamente los cuatro contactos interiores para efectuar las mediciones de resistividad. La disposición de las cuatro puntas y los contactos evaporados puede observarse en la figura 112.



Figura 112. Esquema de la disposición de los contactos y las puntas para las mediciones de resistividad.

De esta manera las puntas no dañan la película depositada posibilitando la medición de la resistividad de la película. Las mediciones de V e I permiten determinar primeramente la resistencia  $R_1$  como el promedio de las dos resistencias medidas

## 1.2. MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA DE CONTACTO.

Para la medición de la resistencia de contacto, se siguió el siguiente procedimiento que se esquematiza en la figura 113. La medición del voltaje se efectuó entre los contactos (2) y (3), mientras que la corriente se midió primero entre los contactos (2) y (4) y luego entre los contactos (1) y (3). Con los resultados de la primer medición se determinó la resistencia R<sub>p1</sub> como el cociente entre el voltaje y la intensidad medida y con los resultados de la segunda medición se determinó la resistencia R<sub>p2</sub>. A partir de aquí se evaluó el promedio R<sub>p</sub> de las resistencias determinadas R<sub>p1</sub> y R<sub>p2</sub>.



Figura 113. Esquema de la disposición de las puntas para la determinación de la resistencia de contacto.

La resistencia de contacto, entonces puede evaluarse a partir de la medición de resistencia obtenida mediante el método de cuatro puntas como la diferencia entre Rp y R1, esto es:

$$\boldsymbol{R}_{\text{contacto}} = \boldsymbol{R}_{p} - \boldsymbol{R}_{1} \tag{81}$$

Donde:

 $R_p$  = Resistencia promedio entre  $R_{p1}$  y  $R_{p2}$  $R_1$  = Resistencia promedio de la película determinada mediante el método de cuatro puntas.

## 1.3. CÁLCULO DE LA RESISTIVIDAD DE LA PELÍCULA DE InP.

Los valores de resistencia de la película y de las resistencias R<sub>p</sub> y de contacto R<sub>c</sub> determinados para la probeta PV 25 se resumen en la tabla 12. Las determinaciones se efectuaron bajo dos condiciones diferentes: la primera, sin iluminación y la segunda con iluminación proveniente de una lámpara de 100 W. A partir de las mediciones de resistencia promedio obtenidos mediante el método de cuatro puntas y de la resistencia de contacto se calcularon los valores de resistencia efectiva de la película en las dos condiciones anteriores.

De las mediciones efectuadas y que se resumen en la tabla 13 puede observarse que los valores de resistencia efectiva de la película bajo condiciones de obscuridad es un poco menor que bajo condiciones de iluminación.

Tabla 13. Resistencias medidas en película de fosfuro de indio bajo condiciones de obscuridad y de iluminación, correspondiente a la probeta PV25 a temperatura de 16 °C.

	Resistencia sin iluminación (Ω)		Res ilun	istencia ninación	i con n (Ω)	Resistencia Rp (Ω)		cia	R. de contacto (Ω)		R. efectiva (Ω)		
Nº de medición	Rf	Rr	R1 prom.	Rf	Rr	R2 prom.	Rp1	Rp2	Rp prom.	Rc1	Rc2	R1	R2
1	5.468	5.468	5,468	5.471	5.471	5.471	5.695	5.729	5.712	0.244	0.241	5.224	5.231
2	5.472	5.472	5.472	5.470	5.471	5.470	5.695	5.736	5.715	0.243	0.245	5.229	5.226
3	5.470	5.470	5.470	-						0.244		5,226	
Promedio	5.470	5.470	5.470	5.471	5.471	5.471	5.695	5.732	5.714	0.244	0.243	5.226	5.228

De esta forma, a partir de la ecuación (79), para un espaciado entre puntas de 0.3 cm, y un espesor de película de (0.05 μm + 0.3 μm) la resistividad promedio en condiciones de obscuridad y a una temperatura de 16 °C para la película de fosfuro de indio electrodepositada sobre substrato de vidrio conductor eléctrico es:

$$\rho_{(obsc.)} = 8.286 \times 10^{-4}$$
 [ $\Omega \cdot cm$ ]

y la resistividad promedio en condiciones de iluminación y a una temperatura de 16 °C para la película de fosfuro de indio electrodepositada sobre substrato de vidrio conductor eléctrico es:

$$\rho_{(llumin)} = 8.289 \times 10^{-4}$$
 [ $\Omega \cdot cm$ ]

Obsérvese que la variación de resistividad en uno u otro caso es muy pequeña, estando dentro del error experimental de las determinaciones.

La resistencia específica del contacto Ag - InP, considerando un área del contacto A<sub>c</sub> = 0.07 cm<sup>2</sup> es:

$$\rho_c = 0.017 \qquad \left[ \Omega \cdot cm^2 \right]$$

Ahora bien, dado que la película de fosfuro de indio se encuentra electrodepositada sobre una película de SnO<sub>2</sub>, que tiene una resistividad intermedia, a fin de determinar la resistividad del InP se debe considerar el efecto de la resistividad de la capa o película inferior sobre la cual la película de InP está depositada.

La expresión que se utilizó para la determinación de la resistividad de la película de InP considerando una doble película de resistividades *p*<sub>InP</sub> y *p*<sub>Snoz</sub> está dada por <sup>[183]</sup>.

$$\rho_{med} = \rho_{lnP} \left( 1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{k^n}{\sqrt{1 + (2nt/15)^2}} - \frac{k^n}{\sqrt{4 + (2nt/15)^2}} \right] \right)$$
(82)

donde t es el espesor de la película de InP y,

$$k = \frac{\rho_{sno_2} - \rho_{lnP}}{\rho_{sno_2} + \rho_{lnP}}$$
(83)

Los siguientes valores fueron adoptados para el cálculo:

$$\rho_{sno2}^{[164]} = 2 \text{ a } 5 \text{ x } 10^{-4} \Omega.\text{cm}$$
  
 $t_{tnP} = 5 \text{ x } 10^{-6} \text{ cm}$   
 $\rho_{med} = 8 \text{ x } 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ 

A partir de la ecuación (82) y despreciando los términos de orden superior a siete, los valores de resistividad calculados para la película policristalina de fosfuro de indio, a temperatura ambiente y considerando dos resistividades distintas del substrato de vidrio conductor ( $2 \times 10^{-4} \Omega$ .cm y 5 x  $10^{-4} \Omega$ .cm), son:

$$\rho_{minimo} = 1.7 \times 10^{-3} \qquad [\Omega \cdot cm]$$

$$\rho_{minimo} = 2.9 \times 10^{-3} \qquad [\Omega \cdot cm]$$

# 2. CONCLUSIONES.

Si se comparan los valores de resistividad calculados para las películas de InP policristalino determinados sobre substrato de vidrio conductor eléctrico dopado con flúor y a temperatura ambiente, con los de la tabla 4 del acápite 2.3.2. del capítulo II para películas policristalinas de InP electrodepositadas, se observa que los valores de resistividad para las películas de fosfuro de indio a temperatura ambiente son mas bajos (6.24 x  $10^{-4} \Omega$ .cm) que los determinados aquí, lo cual puede deberse a varios factores, a saber: a) diferente composición del substrato (resistividad); b) diferente tamaño de cristales promedio; c) diferente espesor de película depositada; d) diferente método de medición.

# CAPÍTULO XIV

# SUMARIO Y CONCLUSIONES

## 1. SUMARIO.

Películas de fosfuro de indio en un rango estequiométrico son factibles de ser obtenidas por medio del método de electrodeposición acuosa galvanostática, partiendo de soluciones acuosas de hexaflúor fosfuro de amonio NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y de cloruro de indio InCl<sub>3</sub>, en concentraciones próximas a los 58.3 mM y 1.25 mM respectivamente, lo cual fuera también observado por Sahu<sup>[165]</sup>.

El sistema de adquisición y registro de los datos experimentales de pH y temperatura permitió elaborar algunas de las conclusiones mencionadas en el capítulo VI acerca de los posibles mecanismos de la deposición electrolítica del fosfuro de indio, así como también, permitió el monitoreo de las variables de la disolución durante la realización de las experiencias. Dicho monitoreo se constituyó en una herramienta valiosa en los estudios presentados, ya que pudieron controlarse y registrarse los tiempos de inicio y fin de la electrodeposición con una gran exactitud (10 segundos), evitando errores sistemáticos en la determinación de los tiempos de deposición. El registro de la temperatura durante las experiencias, permitió observar que la temperatura de la disolución no permanece constante durante la electrodeposición y determinar las temperaturas promedio de las deposiciones con suficiente exactitud. Los valores de temperatura proporcionados en el presente trabajo tienen una exactitud de  $\pm 0.1$  °C.

En cuanto al pH de la mayoría de las experiencias, existe una brusca variación del pH en el instante en que se inicia la electrodeposición y cuando ésta finaliza (lo que coincide con el instante en que se conecta o desconecta la corriente eléctrica). Una disminución del pH conforme aumenta el tiempo de deposición fue detectada y si bien esta variación del pH promedio es pequeña, del orden de 0.02 pH luego de 30 minutos de deposición, este efecto se repite sistemáticamente en todas las experiencias, lo cual denota un aumento de la acidez de la disolución conforme transcurre la electrodeposición.

Dichas observaciones experimentales, permiten afirmar que la concentración de iones H+ aumenta con el transcurso de la electrodeposición, lo cual avalaría en parte el segundo mecanismo propuesto para la deposición electrolítica del fosfuro de indio, mencionada en el acápite 2.2 del capítulo VI. Sin embargo esto no es suficiente para descartar los mecanismos primero y tercero mencionados en el acápite 2.1. y 2.3 del mismo capítulo ya que dicho aumento de los iones bien puede deberse al aumento de acidez derivado de las reacciones anódicas donde se libera cloro gaseoso, flúor gaseoso y oxígeno.

La determinación de los compuestos presentes en las películas, efectuada en el acápite 3 del capítulo XI relativo a la estructura cristalográfica de los depósitos de fosfuro de indio muestra que en las películas están presentes tanto el indio elemental cristalino como el fósforo elemental cristalino, por lo cual el mecanismo de codeposición inducida parecería no llevarse a cabo siempre, e indicaría que la deposición de los elementos indio y fósforo puede ser independiente y sin conexión aparente entre ambos. La presencia de compuestos estequiométricos de fosfuro de indio tanto del subgrupo espacial Fm3m (225) como del F-43m (216) indicaría que los tres mecanismos de deposición propuestos son factibles de llevarse a cabo y simultáneamente, por lo cual ninguno de los mecanismos se descarta. Asimismo, la presencia de InP estequiométrico tampoco descarta al mecanismo basado en el concepto de codeposición inducida.

La detección de granos de fosfuro de indio no estequiométricos como se mostró en el acápite 2.4 del capítulo XI, está justificado por este segundo mecanismo de codeposición inducida, donde bien pueden formarse compuestos de  $In_xP_y$  que fueron detectados en las mediciones experimentales de concentración atómica normalizada efectuadas en los cristales de fosfuro de indio y que mostraron una desigual concentración de indio y fósforo. Los estudios EDAX efectuados en estos cristales también muestran que hay una tendencia al aumento del contenido de fósforo en ellos.

El espesor de las películas depositadas varía con el tiempo de deposición, alcanzando valores máximos de 5 µm a los 30 minutos de deposición con una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, sin embargo la película obtenida en dicho tiempo es altamente inestable y muestra rajaduras superficiales. Dentro de los 7 minutos de deposición y con densidades de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> depositadas a temperatura ambiente se obtienen películas policristalinas de fosfuro de indio, lo suficientemente continuas como para ser utilizadas en dispositivos electrónicos, fotovoltaicos o similares.

De los análisis EDAX efectuados y como también fuera notado por Sahu, en general el contenido de fósforo aumenta cuando aumenta un poco la concentración de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. pero pequeños aumentos en la concentración de InCl<sub>3</sub> incrementan el contenido de indio en los depósitos. El hecho de que a una alta densidad de corriente ( >20 mA/cm<sup>2</sup>) o bajos pH (< 2.0) predomine la evolución del hidrógeno y se deposite en promedio mas indio que fósforo, puede ser contrarrestado con un incremento en la concentración de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, lo cual se deduce del estudio efectuado en el acápite 1.2.4. del capítulo X donde se analizaron las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo sobre diversos substratos.

La disminución en el contenido de fósforo, también puede ser atribuida al probable incremento de la eficiencia de la corriente catódica, a la basicidad de la interfase cátodo - electrólito y al potencial de deposición. La evolución del H a una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> incrementa el pH. Cuando aumenta la basicidad disminuye el contenido de fósforo.

Del análisis de los espectros EDAX y del análisis cuantitativo correspondientes a las probetas de InP sobre substrato de titanio se observa que a medida que aumenta el tiempo de deposición, el contenido promedio de indio en las películas aumenta para una dada densidad de corriente. Se nota una cierta tendencia a aumentar la concentración de fósforo a valores bajos del tiempo de deposición por la densidad de corriente (< 10 A·s·cm<sup>-2</sup>). En promedio, la relación estequiométrica de la película mejora con tiempos de deposición de entre 15 y 30 minutos, en tanto que con tiempos de 7 minutos, el contenido de fósforo es mayor en las partes delgadas de las películas e igual al de indio en las partes mas gruesas de la misma. Sin embargo, cuanto mayor es el tiempo de deposición aumentándose el espesor de la película la misma se vuelve inestable y pueden producirse fisuras.

De las experiencias efectuadas a temperaturas cercanas a la ambiente sobre substratos de grafito se puede mencionar que es notorio que la relación entre las concentraciones de fósforo e indio es lineal con una pendiente de 1.15 (%at. P / %at. In) y un coeficiente de correlación de 0.99 y que los valores de concentraciones medidos muestran una menor dispersión que los determinados en otros substratos.

La concentración de indio y fósforo en la superficie de las probetas con substrato de silicio muestra una buena uniformidad, al igual que en el grafito y el titanio aunque sus valores pueden ser mayores en los bordes de gran espesor.

Del análisis de los espectros de energía vs. Intensidad de las probetas de titanio, silicio y grafito puede concluirse que, al mismo tiempo de deposición e igual densidad de corriente, la concentración de fósforo e indio promedio presentes en las películas mantienen la misma relación aproximadamente constante. Aunque la relación entre las alturas de los picos de los espectros EDAX se mantiene independientemente del substrato, de las determinaciones de concentración atómica se concluye que el contenido de fósforo de los depósitos aumenta cuando aumenta la resistividad del substrato. Una alta resistividad o una baja conductividad eléctrica favorece la deposición de fósforo en vez del indio.

En las experiencias sobre vidrio conductor eléctrico la corriente no se mantiene constante durante la deposición, al contrario de lo que ocurre con las experiencias sobre substratos de titanio, silicio o grafito, puesto que al depositarse el InP semiconductor forma una película aislante aumentando así la resistividad de la probeta. En las experiencias sobre vidrio conductor, la intensidad de la corriente disminuye asintóticamente a cero a medida que el tiempo de deposición supera los tres minutos.

De la caracterización de la calidad superficial de los substratos utilizados, además de la rugosidad de la superficie y del estado de la limpieza superficial, existen otras variables a ser tenidas en cuenta cuando se analizan los resultados de la deposición electroquímica; entre ellas se puede mencionar la reactividad o no con las especies en disolución, la formación de óxidos sobre los substratos, la compatibilidad química del substrato con el InP, entre otras. Los substratos de titanio, silicio y grafito no reaccionaron con las especies en disolución, sin embargo en el caso del vidrio conductor eléctrico, la posible oxidación del bióxido de estaño posibilitaría la formación de otros compuestos en la interfaz SnO<sub>2</sub> - InP, como se analizó en el acápite 3 del capítulo X.

La rugosidad superficial del substrato influye notablemente en la calidad de las películas depositadas desfavoreciendo la deposición de películas delgadas y favoreciendo el crecimiento de cristales y granos.

Se puede concluir que los valores de espesores teóricos determinados por las leyes básicas de la electrólisis tienen una buena correspondencia con los valores de espesores medidos en las películas por las diferentes técnicas. Sin embargo se nota que el valor de la eficiencia de la corriente es muy bajo ( $\alpha = 0.1$ ).

A medida que aumenta el producto del tiempo de deposición por la densidad de corriente, el espesor de las películas obtenidas es mayor, produciéndose un engrosamiento de las películas electrodepositadas y disminuyendo en forma exponencial el área cubierta por los depósitos, como se concluye de las mediciones del área superficial. La observación del movimiento de los bordes de la película a altas densidades de corriente permite concluir que existe un efecto de acumulación del material en los bordes de las películas debido a corrientes eléctricas superficiales, produciéndose un engrosamiento de estos bordes a expensas de material depositado sobre el substrato y produciéndose la contracción de la película dejando zonas del substrato expuestas.

El espesor de las películas determinado en diferentes puntos de la misma puede tener una gran variabilidad debido a la rugosidad superficial. La rugosidad superficial aumenta con el producto del tiempo de deposición por la densidad de corriente y la desviación del espesor promedio se estima que es proporcional a la raíz cuadrada del espesor.

La influencia del desprendimiento de hidrógeno, justificado por cualquiera de los mecanismos propuestos en el capítulo XI, mostró tener una gran influencia en el espesor de las películas obtenidas y en la calidad superficial de ésta, como se estudió en el acápite 3 del capítulo IX. Se observó que las burbujas de hidrógeno que se desprenden del cátodo producen marcas circulares sobre la superficie de las películas que tienen un espesor menor que el resto de la película. Mediante una técnica de videograbación interferométrica se determinó que las burbujas pueden llegar a producir variaciones del orden de 0.1 µm en películas del orden de 1 µm.

De las observaciones efectuadas con microscopía óptica y electrónica cabe mencionar que en los depósitos se observan cristales cúbicos y con forma de paralelepípedos regulares crecidos ya sea directamente sobre el substrato (a altas velocidades de deposición) o sobre las películas de fosfuro de indio (a velocidades menores). Otra de las morfologías de los cristales observadas es la acicular. El tamaño de los cristales, se observó que depende fuertemente de dos variables, la primera, del producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición, y la segunda, de la temperatura del electrólito (o substrato).

En cuanto a la distribución de los cristales en las superficies del substrato, en probetas sobre substrato de titanio depositadas a altas densidades de corriente (140 mA/cm<sup>2</sup>) la distribución de los cristales es regular, equiespaciada y aleatoria, al igual que lo que ocurre con probetas sobre substrato de silicio a bajas densidades de corriente (20 mA/cm<sup>2</sup>).

La coalescencia de los cristales propicia la formación de islas de fosfuro de indio. El crecimiento de estas islas puede ser epitaxial ya sea coherente, semicoherente o incoherente. Las islas tienen forma de terrazas escalonadas y presentan en su superficie una especie de lagunas de material depositado y pequeñas aglomeraciones del compuesto. Estos pequeños aglomerados de InP se encuentran distribuidos aleatoriamente por todo el substrato.

Las observaciones de películas delgadas a través del microscopio electrónico de transmisión, muestra que los anillos de difracción son difusos, lo cual no permite asegurar si las películas son policristalinas o amorfas. Se observa que la estructura de la película delgada es muy diferente, apreciándose ya no cristales, sino nódulos del compuesto sin una orientación cristalográfica definida (mas bien amorfa).

La coalescencia entre islas del compuesto electrodepositado produce muchas veces deformaciones superficiales. Esta coalescencia propicia la formación de granos de un volumen a veces considerable y en desmedro de la obtención de películas.

Por microscopía óptica se observó que la formación de los granos comienza mediante dos mecanismos diferentes en esencia pero que producen resultados análogos: a) La deposición del compuesto ocurre sobre las islas en ciertos lugares de la misma, aleatoriamente distribuidos debidas al proceso de deposición electroquímico lo cual produce aglomerados que crecen con variada morfología y en volumen hacia la solución; b) La coalescencia de las islas produce aglomeraciones del compuesto formando granos de variada morfología que guardan una similitud morfológica con las islas de las cuales partieron.

Los granos de fosfuro de indio pueden crecer también sobre las películas ya sean policristalinas o no, debido a la acumulación del material en los bordes de las películas delgadas que tienen un mayor espesor y a la presencia de una mayor cantidad del compuesto depositado en las inmediaciones. La agitación de la disolución aumenta el tamaño y cantidad de los granos, al igual que el incremento de la temperatura. Las variaciones en la estequiometría del compuesto en los granos es mas acentuada que en las películas policristalinas.

Los defectos más comunes encontrados en las películas policristalinas de fosfuro de indio electrodepositadas están relacionados con el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el cátodo por efecto de las reacciones de reducción y con la desorción de moléculas gaseosas de la superficie del substrato tales como Cl<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Otro de los aspectos que produce defectos en las películas es, la presencia de impurezas y de contaminantes, diferencias en los coeficientes de dilatación térmica entre la película y el substrato, diferencia entre los parámetros de red, variaciones locales de la estequiometría de los cristales y el crecimiento de granos sobre las películas. La influencia de contaminantes sobre la calidad de las películas de fosfuro de indio depositadas, se analizó en el acápite 3 del capítulo XII.

En las películas electrodepositadas se encuentra tanto el indio como el fósforo elemental cristalino, además del InP en dos estructuras cúbicas de diferentes subgrupos espaciales, como se deduce de los difractogramas obtenidos mediante rayos X.

Los parámetros de red del fosfuro de indio electrodepositado sobre substratos de titanio determinados experimentalmente arrojan los valores de 5.111 Å como un compuesto de estructura cúbica del subgrupo espacial Fm3m (225) y de 5.935 Å como un compuesto de estructura cúbica pero del subgrupo espacial F-43m (216). Dicho parámetro de red en cristales del subgrupo espacial Fm3m (225) es un poco menor que el teórico determinado para el mismo compuesto puro, mientras que el parámetro de red determinado experimentalmente para el fosfuro de indio de estructura cúbica del subgrupo espacial F-43m (216), es un poco mayor que el correspondiente al valor teórico para el mismo compuesto puro.

Del presente trabajo y estudios efectuados pueden extraerse las siguientes conclusiones generales:

- El fosfuro de indio puede obtenerse mediante la deposición electroquímica galvanostática a partir de soluciones acuosas de hexaflúor fosfuro de amonio y cloruro de indio.
- Sobre substratos de titanio y de grafito se obtienen películas policristalinas de fosfuro de indio en un rango estequiométrico, utilizando densidades de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, tiempos de deposición de 7 minutos y concentraciones próximas a los 58.3 mM de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y a los 1.25 mM de InCl<sub>3</sub>.
- La electrodeposición de fosfuro de indio sobre substratos de silicio con densidades de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, tiempos de deposición de 7 minutos y utilizando concentraciones próximas a los 58.3 mM de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y a los 1.25 mM de InCl<sub>3</sub>, produce películas más ricas en fósforo que en indio.
- La electrodeposición del fosfuro de indio sobre substratos de vidrio conductor eléctrico dopado con flúor SnO<sub>2</sub>:F es posible.
- El valor de la eficiencia de la corriente catódica durante la electrodeposición del fosfuro de indio es muy bajo siendo de aproximadamente α = 0.1.
- La desviación del espesor promedio de las películas es proporcional a la raíz cuadrada del espesor.
- Sobre substratos de titanio, el espesor crítico de las películas, a partir del cual se vuelven inestables y se agrietan pudiendo desprenderse del substrato experimentalmente determinado es en promedio de 3 μm.

- A medida que aumenta el producto del tiempo de deposición por la densidad de corriente, el espesor de las películas obtenidas es mayor y el área cubierta por los depósitos disminuye en forma exponencial.
- A medida que aumenta el tiempo de deposición, el contenido promedio de indio en las películas aumenta para una dada densidad de corriente.
- Para un dado producto del tiempo de deposición por la densidad de corriente, un aumento de la resistividad del substrato favorece la deposición del fósforo.
- 11. La estructura de las películas delgadas difiere de las películas gruesas. En películas delgadas la estructura observada del fosfuro de indio adopta mas bien una estructura amorfizada, fibrosa o nodular.
- 12. La morfología de los cristales de fosfuro de indio electrodepositados es cúbica y de paralelepípedos regulares crecidos ya sea directamente sobre el substrato (a altas velocidades de deposición) o sobre las películas de fosfuro de indio (a velocidades menores). Otra de las morfologías de los cristales observada (aunque mas raramente) es la acicular.
- 13. El tamaño de los cristales de fosfuro de indio electrodepositados depende fuertemente de dos variables, la primera, del producto de la densidad de corriente por el tiempo de deposición, y la segunda, de la temperatura del electrólito (o substrato).
- 14. Para un mismo producto de densidad de corriente por tiempo de deposición a temperaturas próximas a la ambiente (20 °C) el tamaño de los cristales es del orden de entre 10 y 20 μm mientras que a temperaturas de 50 °C el tamaño de los cristales es del orden de entre 60 y 100 μm.

- 15. En probetas sobre substrato de titanio depositadas a altas densidades de corriente (140 mA/cm<sup>2</sup>) la distribución de los cristales es regular, equiespaciada y aleatoria, al igual que lo que ocurre con probetas de substrato de silicio a bajas densidades de corriente (20 mA/cm<sup>2</sup>).
- 16. La coalescencia de los cristales propicia la formación de islas de fosfuro de indio. El crecimiento de estas islas puede ser epitaxial ya sea coherente, semicoherente o incoherente.
- Granos de fosfuro de indio pueden crecer directamente sobre el substrato, sobre las islas o sobre las películas de InP ya sean éstas policristalinas o no.
- 18. La agitación de la disolución electrolítica produce granos más grandes cuanto mayor es ésta, en tanto que los granos son más pequeños cuando la agitación de la solución es mínima o inexistente.
- Los granos de InP tienen protuberancias que pueden ser formadas ya sea por aglomeración del compuesto en su superficie o por coalescencia con otros granos.
- 20. Sobre substratos de grafito, a temperaturas de 50 °C la morfología de los granos es mas geométrica y regular que los electrodepositados a temperatura ambiente.
- 21. Las burbujas de hidrógeno que se desprenden de la superficie favorece el crecimiento de los granos en los bordes de las marcas circulares dejadas por ellas sobre las películas y tienen un notable efecto sobre el espesor de las películas obtenidas, produciendo variaciones de espesor del orden de la décima de micrón en películas del orden de 1 micrón de espesor.
- 22. Las variaciones en la estequiometría del compuesto en los granos es mas acentuada que en las películas policristalinas.

- 23. En las películas electrodepositadas se encuentra fósforo cristalino elemental, indio cristalino elemental y fosfuro de indio cristalino de estructura cúbica en forma de dos subgrupos espaciales, el Fm3m (225) y el F-43m (216).
- 24. El parámetro de red calculado para el fosfuro de indio electrodepositado sobre substrato de titanio como un compuesto de estructura cúbica del subgrupo espacial Fm3m (225) es: a InP(Fm3m) = 5.111 Å. El parámetro de red calculado para el fosfuro de indio electrodepositado sobre substrato de titanio como un compuesto de estructura cúbica del subgrupo espacial F-43m (216), a InP(F43m) = 5.935 Å
- 25. Los valores de resistividad calculados para la película policristalina de fosfuro de indio, a una temperatura de 16°C, están entre los 1.7 X  $10^{-3}$  y los 2.9 x  $10^{-3} \Omega$ .cm.

### 3. APORTES DEL ESTUDIO REALIZADO.

Entre los aportes estimados del presente estudio al medio social, científico y tecnológico, se encuentra la puesta a punto de un sistema sencillo para la obtención de este tipo de películas semiconductoras, de bajo costo, rápido y no contaminante.

Los conocimientos adquiridos y volcados en el presente trabajo acerca del método de electrodeposición de este tipo de películas semiconductoras, la influencia de la densidad de corriente, tiempos de deposición, temperaturas y velocidades de agitación, así como las observaciones efectuadas en cuanto a la disposición de las probetas en la cuba electrolítica o geometrías catódicas adoptadas, pueden ser aplicables en un futuro, quizás no muy lejano, a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y celdas fotovoltaicas, estas últimas útiles tanto para su utilización agropecuaria, agroindustrial, industrial, doméstica, así como de aplicación aeroespacial. El método de cálculo de los espesores de película de fosfuro de indio desarrollado específicamente para el presente trabajo, partiendo de las concentraciones atómicas normalizadas de indio y fósforo determinados por microsonda electrónica, puede muy bien ser adaptado al cálculo de los espesores de otros materiales en películas delgadas y sobre otros substratos, previas modificaciones de algunos parámetros.

## 4. SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES.

Las estructuras obtenidas y las caracterizaciones efectuadas proporcionan un abundante material para investigaciones futuras acerca de la cristalización del compuesto e investigaciones de estado sólido. Se ha realizado un somero estudio de los posibles mecanismos involucrados que permiten la codeposición electroquímica del indio y el fósforo para formar el compuesto InP, lo cual es un primer inicio en lograr una mejor comprensión del mecanismo de la deposición. Un estudio más detallado de la electroquímica del proceso se hace necesaria, transformándose en un tema interesante para futuras investigaciones. El problema de catálisis heterogénea, en las primeras monocapas de las películas y en los granos de fosfuro de indio no fue estudiado aquí. La aplicación de técnicas como XPS (X- Ray Photoelectron Spectroscopy)<sup>[166]</sup> podría ser útil en futuras investigaciones y contribuiría a esclarecer las cinéticas de las reacciones y los elementos que la catalizan.

Asimismo, la electrodeposición a otras temperaturas y con otras concentraciones de los reactivos empleados, la selección de otros substratos y la adopción de otras variables del proceso como por ejemplo, la influencia de campos magnéticos externos no deja de ser interesante para completar y mejorar los estudios hasta aquí realizados.

Las observaciones experimentales en la formación de granos de fosfuro de indio o cristales de variada morfología obtenidos por electrodeposición, puede constituirse en un primer inicio para el crecimiento de monocristales de InP mediante la técnica de deposición electroquímica.

# APÉNDICE

CÁLCULO DE LOS ESPESORES DE PELÍCULA DE FOSFURO DE INDIO A PARTIR DE LAS CONCENTRACIONES ATÓMICAS DE IN Y P DETERMINADAS MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA

# APÉNDICE

# CÁLCULO DE LOS ESPESORES DE PELÍCULA DE FOSFURO DE INDIO A PARTIR DE LAS CONCENTRACIONES ATÓMICAS DE In Y P DETERMINADAS MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA

1. TAMAÑO DEL VOLUMEN DE INTERACCIÓN ENTRE LOS ELECTRONES INCIDENTES Y LA PELÍCULA DE FOSFURO DE INDIO.

1.1. RADIO DE INTERACCIÓN.

El tamaño del volumen de interacción entre los electrones y un dado material puede calcularse a partir de la relación dada por Castaing<sup>[167]</sup>:

$$r_{x} = 0.033 \cdot (V^{1.7} - V_{k}^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} \qquad [\mu m]$$
(1)

Donde: V = energía de los electrones incidentes  $V_k$  = absorción de borde del elemento A = Número atómico  $\rho$  = Densidad Z = Peso atómico

Si se desprecia la absorción de borde del InP en comparación con la energía de los electrones incidentes, que en las mediciones de concentración se fijó en 20 keV, las expresión anterior puede reducirse a la ecuación mas simple.

$$r_x = 0.033 \cdot V^{1.7} \frac{A}{\rho Z}$$
 [µm] (2)

Ahora bien, reemplazando los valores de densidad, número atómico y peso atómico para cada elemento de la película de fosfuro de indio, los radios del volumen de interacción calculados para el fósforo e indio son respectivamente:  $r_p = 1.429850$  [µm]  $r_{ln} = 0.313708$  [µm]

Obsérvese que el radio de interacción con el fósforo es aproximadamente 5 veces mas grande que con el indio.

Además, para los diferentes materiales utilizados como substratos, titanio, silicio y grafito, los radios de los volúmenes de interacción, serán respectivamente:

$T_{Titanio} = 0.547237$	[µ <i>m</i> ]
r <sub>silicio</sub> = 1.149601	[µ <b>m</b> ]
r <sub>Grafito</sub> = 1.187745	[µm]

## 1.2. VOLÚMENES DE INTERACCIÓN.

Suponiendo que el volumen de interacción de los electrones con el material del substrato tiene simetría esférica, éste puede calcularse a partir de las mediciones de concentración atómica normalizada obtenido para el material del substrato mediante el microanálisis dispersivo en longitud de onda obtenido con la microsonda electrónica.

Si sobre el substrato no hay ninguna película electrodepositada, se tendrá una concentración atómica normalizada cercana al 100 % del material del substrato y el volumen de interacción puede ser calculado a partir de los radios de interacción en cada material, esto es:

$$V_{Titanio} = 0.686460$$
 [µm<sup>3</sup>]  
 $V_{stilicio} = 6.364001$  [µm<sup>3</sup>]  
 $V_{arefitio} = 7.018725$  [µm<sup>3</sup>]

Ahora bien, cuando las mediciones de concentración se efectúan sobre una película delgada de material depositada sobre un substrato cualquiera, la concentración atómica normalizada del substrato disminuye en forma proporcional al volumen de interacción de los electrones con el material del substrato, de donde, la magnitud del volumen de interacción del material del substrato puede ser calculado como el volumen de un segmento esférico de radio *r* y profundidad *h*. Si la película es delgada, el volumen de interacción de los electrones con la película se puede calcular como el volumen de un cilindro de altura *t* y diámetro *s*, donde la altura *t* representa el espesor de la película. En la figura 1 se representa esquemáticamente la forma del volumen de interacción de los electrones con la película y el substrato que se puede considerar para el cálculo del espesor de la película.



Figura 1. Representación esquemática de los volúmenes de interacción de los electrones con la película y el substrato

# 1.3. CORRECCIÓN DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN POR EFECTO DE LA PELÍCULA.

Se define ahora el volumen corregido de la interacción de los electrones con el substrato por efecto de la película depositada como:

$$\mathbf{V}^*_{\text{substrato}} = \frac{\mathbf{x}_{\text{substrato}} \cdot \mathbf{V}_{\text{substrato}}}{100} \qquad \left[\mu \mathbf{m}^3\right] \tag{3}$$

Donde: x<sub>substrato</sub> = Concentración atómica normalizada del material del substrato medida. V<sub>substrato</sub> = Volumen de interacción del substrato para una concentración de 100 %

En efecto, V<sub>aubetrato</sub> representa el volumen de interacción teórico calculado para el material del substrato puro que en cada caso se considera y sin ninguna película depositada, mientras que el volumen corregido V<sup>\*</sup><sub>aubetrato</sub> es el volumen de interacción efectivo determinado a partir de la concentración atómica normalizada medida del substrato.

Considerando que el volumen de interacción corregido corresponde al volumen de un segmento esférico<sup>[168]</sup>, la profundidad de penetración máxima de los electrones en el material del substrato *h* puede calcularse por iteraciones sucesivas mediante la ecuación:

$$h = \sqrt{\frac{V_{substrato}}^{*}}{\pi \cdot \left(r_{substrato} - \frac{h}{3}\right)}$$
(4)

De donde el diámetro del círculo de la interfaz entre la película y el substrato puede ser fácilmente calculado como:

$$\mathbf{s} = \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{6 \cdot \mathbf{V}_{substrato}^*}{\pi \cdot \hbar} - \hbar^2 \right)} \quad (5)$$

Ahora bien, la fracción atómica de fosfuro de indio medida del microanálisis en la película está dado por:

$$x_{InP} = x_{In} + x_P \tag{6}$$

Donde:

x<sub>P</sub> = concentración atómica normalizada de fósforo (%)

 $x_{in}$  = concentración atómica normalizada de índio (%)

Se define el volumen de interacción de los electrones con la película de fosfuro de indio en función de las concentraciones atómicas de cada componente y de los volúmenes de interacción con cada elemento de la película, mediante la ecuación (7)

$$V_{lnP} = \frac{X_{ln} \cdot V_{ln} + X_P \cdot V_P}{X_{lnP}} \qquad \left[\mu m^3\right] \tag{7}$$

En la ecuación (7) se considera que tanto el fósforo como el indio están distribuidos homogéneamente en la película y el volumen así calculado corresponde al volumen de interacción con el fosfuro de indio para una película compuesta exclusivamente de fósforo e indio.

Se pueden deducir expresiones análogas a la expresión (3) para los volúmenes de interacción corregidos para el fósforo, el indio, y el fosfuro de indio, esto es:

$$V_{ln}^{*} = \frac{x_{ln} \cdot V_{ln}}{100} \qquad \left[\mu m^{3}\right] \qquad (8)$$

$$V_{P}^{*} = \frac{x_{P} \cdot V_{P}}{100} \qquad \left[\mu m^{3}\right] \qquad (9)$$

$$V_{lnP}^{*} = \frac{x_{lnP} \cdot V_{lnP}}{100} \qquad \left[\mu m^{3}\right] \qquad (10)$$

Donde:

 $V_{ln} = (4/3) \pi r_{ln}^{3}$  = Volumen de interacción con el indio para una película de 100 % de indio  $V_{P} = (4/3) \pi r_{P}^{3}$  = Volumen de interacción con el fósforo para una película de 100 % de fósforo

# 2. CÁLCULO DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE FOSFURO DE INDIO.

Dado que el volumen de interacción corregido para la película de fosfuro de indio puede expresarse por:

$$V_{lnP}^* = V_{ln}^* + V_P^*$$
 [µm<sup>3</sup>] (11)

Reemplazando la expresión (7) en la ecuación (10) se tiene:

$$\boldsymbol{V}^{*}_{lnP} = \frac{\boldsymbol{X}_{ln} \cdot \boldsymbol{V}_{ln} + \boldsymbol{X}_{P} \cdot \boldsymbol{V}_{P}}{100} \qquad \left[\mu \boldsymbol{m}^{3}\right] \tag{12}$$

que permite determinar el volumen de interacción corregido para la película en función de los volúmenes de interacción de los componentes y de sus fracciones atómicas normalizadas.

Una vez determinado el volumen corregido para ambos constituyentes de la película delgada a partir de las concentraciones de indio y fósforo este volumen efectivo de interacción con la película puede adoptarse igual al volumen de un segmento esférico truncado de volumen  $V_{InP}$ , dado por:

$$\boldsymbol{V}_{lnP}^{*} = \frac{\boldsymbol{X}_{lnP} \times \boldsymbol{V}_{lnP}}{100} = \frac{\pi}{8} \cdot \boldsymbol{t}_{lnP} \cdot (\boldsymbol{d}_{haz}^{2} + \boldsymbol{s}_{interfaz}^{2} + \frac{4}{3} \cdot \boldsymbol{t}_{lnP}^{2})$$
(13)

Donde:

 $d_{hax}$  = diámetro del haz de electrones incidentes sobre la película  $s_{interfaz}$  = diámetro del círculo de la interfaz película substrato  $t_{lnP}$  = espesor de la película de fosfuro de indio

Si se desprecia el diámetro del haz incidente que es del orden de 2 x 10<sup>-3</sup> µm en comparación con el diámetro de la interfaz, el espesor de la película depositada puede calcularse a partir de la expresión (13) por iteraciones sucesivas como:

$$\boldsymbol{t}_{lnP} = \sqrt{\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{8 \cdot \boldsymbol{V}^*}{\pi \cdot \boldsymbol{t}_{lnP}} - \boldsymbol{s}_{interfaz}^2\right)}$$
(14)

Si se considera a la película lo suficientemente delgada, este volumen efectivo de interacción con la película puede también adoptarse igual al volumen de un cilindro de volumen  $V_{InP}^{e}$ , suponiendo un diámetro del volumen de interacción aproximadamente igual al diámetro de la interfaz película substrato, de donde la ecuación (13) puede ser reemplazada por la expresión:

$$\boldsymbol{V}_{lnP}^{*} = \frac{\boldsymbol{X}_{lnP} \times \boldsymbol{V}_{lnP}}{100} = \frac{\pi}{4} \cdot \boldsymbol{d}_{interfaz}^{2} \cdot \boldsymbol{t}_{lnP}$$
(15)

a partir de la cual el espesor de la película puede determinarse mas fácilmente.

La adopción de la geometría cilíndrica en vez de la de un segmento esférico truncado, conlleva cierto error, pero ante la incertidumbre en las determinaciones de las concentraciones que es típicamente de un 2 %, el efecto de considerar un cilindro en vez de un segmento esférico no supera el 0.5% de error si la película es lo suficientemente delgada y el material del substrato tiene un tamaño del volumen de interacción pequeño. 3. VALORES DE LOS ESPESORES DE PELÍCULAS DE FOSFURO DE INDIO CALCULADOS A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN .

Los valores de los espesores calculados mediante un programa computacional efectuado para tal fin y que incorpora las ecuaciones anteriormente descritas se detallan en las tablas siguientes. Aunque los cálculos se efectuaron para todas aquellas probetas en las que se efectuaron mediciones de concentración, se listan aquí los valores calculados para las probetas mas representativas: tres probetas de titanio depositadas a igual densidad de corriente y distintos tiempos de deposición, y tres probetas de substratos distintos, una de película depositada sobre titanio, una sobre grafito y otra sobre silicio que se depositaron a igual densidad de corriente y mismo tiempo de deposición, experiencias que se utilizaron para realizar el estudio comparativo en el capítulo IX.

#### TABLA 1.

#### VALORES DE CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN Y ESPESORES DE PELÍCULA DEPOSITADA A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN EFECTUADOS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA PARA LA EXPERIENCIA Nº 10

PROBETA PTI. 10 SUBSTRATO: TITANIO TIEMPO DE DEPOSICIÓN: t = 7 minutos DENSIDAD DE CORRIENTE: j = 20 mA / cm<sup>2</sup> t X j = 8400 mA s / cm<sup>2</sup>

CONCENT ATÓMI	CONCENTRACIONES ATÓMICAS (%)		NES DE INTER (μm <sup>a</sup> )	ESPESORES CALCULADOS ( µm )		
Indio	Fósforo	Vin	VP	VInP	t1	t2
0.14	0.29		0.036	0.036	0.26011	0.32383
0.51	0.59	0.001	0.072	0.073	0.33392	0.18875
1.03	1.75	0.001	0.214	0.216	0.63873	0.6017
2.16	3.22	0.003	0.392	0.395	0.86748	0.75282
2.75	4.51	0.004	0.552	0.556	1.07194	0.85987
3.45	4.91	0.004	0.601	0.606	1.10097	0.88455
3.54	5.19	0.005	0.636	0.640	1.14259	0.90404
3.65	5.57	0.005	0.682	0.687	1.19837	0.92947
4.27	5.72	0.006	0.698	0.703	1.18767	0.93415
5.98	6.08	0.008	0.744	0.752	1.17732	0.94989
10.94	10.71	0.014	1.311	1.326	1.6761	1.17949
21.7	26.45	0.028	3.239	3.267	3.47455	1.67885
31.86	28.54	0.041	3.495	3.536	3.83307	1.7352

#### OBSERVACIONES:

El espesor *t1* corresponde al cálculo del volumen de interacción con la película considerando la geometría cilíndrica El espesor *t2* corresponde al cálculo del volumen de interacción con la película considerando la geometría esférica Los volúmenes de interacción calculados corresponden a los volúmenes efectivos de interacción con la película.

#### TABLA 2.

#### VALORES DE CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN Y ESPESORES DE PELÍCULA DEPOSITADA A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN EFECTUADOS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA PARA LA EXPERIENCIA Nº 11

PROBETA PTI.11 SUBSTRATO: TITANIO TIEMPO DE DEPOSICIÓN: t = 15 minutos DENSIDAD DE CORRIENTE: j = 20 mA / cm<sup>2</sup> t X j = 18000 mA s / cm<sup>2</sup>

CONCENTRACIONES ATÓMICAS (%)		VOLÚME	VOLUMENES DE INTERACCION (μm <sup>3</sup> )			ESPESORES CALCULADOS ( µm )	
Indio	Fósforo	VIn	VP	VInP	t1	t2	
0.04	0.01		0.001	0.001	0.02649	0.18021	
0.22	0.03		0.004	0.004	0.03716	0.27186	
0.07	0.21		0.026	0.026	0.2292	0.43713	
0.10	0.29		0.036	0.036	0.26928	0.22961	
1.34	0.77	0.002	0.094	0.096	0.32328	0.31581	
1.15	1.28	0.001	0.157	0.158	0.49977	0.81676	
1.74	1.90	0.002	0.233	0.235	0.61587	0.60965	
1.66	2.01	0.002	0.246	0.248	0.64849	0.62599	
1.92	2.57	0.002	0.315	0.317	0.75556	0.69036	
2.02	2.54	0.003	0.311	0.314	0.74196	0.68559	
3.06	2.39	0.004	0.293	0.297	0.64779	1.18169	
3.20	3.00	0.004	0.367	0.371	0.7674	0.72169	
4.06	3.92	0.005	0.480	0.485	0.89951	0.80109	
3.63	5.44	0.005	0.666	0.671	1.17854	0.92079	
5.08	5.47	0.007	0.670	0.676	1.11724	0.91395	
4.88	5.97	0.006	0.731	0.737	1.20376	0.94853	
5.75	6.16	0.007	0.754	0.762	1.1985	0.95625	
8.27	4.92	0.011	0.602	0.613	0.92123	0.85591	
28.09	23.93	0.036	2.930	2.967	3.15549	1.61541	

#### OBSERVACIONES:

El espesor *t1* corresponde al cálculo del volumen de interacción con la película considerando la geometría cilindrica El espesor *t2* corresponde al cálculo del volumen de interacción con la película considerando la geometría esférica Los volúmenes de interacción calculados corresponden a los volúmenes efectivos de interacción con la película.

## TABLA 3.

#### VALORES DE CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN Y ESPESORES DE PELÍCULA DEPOSITADA A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN EFECTUADOS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA PARA LA EXPERIENCIA Nº 12

PROBETA PTI. 12 SUBSTRATO: TITANIO TIEMPO DE DEPOSICIÓN: t = 30 minutos DENSIDAD DE CORRIENTE: j = 20 mA / cm<sup>2</sup> t X j = 36000 mA s / cm<sup>2</sup>

CONCENTRACIONES ATÓMICAS (%)		VOLÚME	NES DE INTER (μm <sup>3</sup> )	ESPESORES CALCULADOS (µm)		
Indio	Fósforo	VIn	VP	VInP	t1	t2
0	0.068		0.008	0.008	0.14845	0.28395
0.109	0.059	-	0.007	0.007	0.08381	0.77658
0.008	0.082		0.010	0.010	0.15602	0.12014
2.002	3.225	0.003	0.395	0.397	0.88496	0.75731
2.682	3.022	0.003	0.370	0.374	0.80027	0.7295
3.267	2.756	0.004	0.337	0.342	0.71487	0.69482
16.965	24.706	0.022	3.025	3.047	3.2797	1.63482
25.423	28.013	0.033	3.430	3.463	3.68871	1.71831
30.397	31.866	0.039	3.902	3.941	4.30653	1.81147

#### **OBSERVACIONES:**

El espesor t1 corresponde al cálculo del volumen de interacción con la película considerando la geometria cilíndrica. El espesor t2 corresponde al cálculo del volumen de interacción con la película considerando la geometria esférica Los volúmenes de interacción calculados corresponden a los volúmenes efectivos de interacción con la película.

#### TABLA 4.

#### VALORES DE CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN Y ESPESORES DE PELÍCULA DEPOSITADA A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN EFECTUADOS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA PARA LA EXPERIENCIA Nº13

PROBETA PSi. 13 SUBSTRATO: SILICIO TIEMPO DE DEPOSICIÓN: t = 7 minutos DENSIDAD DE CORRIENTE: j = 20 mA / cm<sup>2</sup> t X j = 8400 mA s / cm<sup>2</sup>

CONCENT ATÓMI	CONCENTRACIONES ATÓMICAS (%)		IES DE INTER (μm <sup>#</sup> )	ESPESORES CALCULADOS (µm)		
Indio	Fósforo	VIn	VP	VInP	t1	t2
0.02	0			-	0.00019	0.35872
0.05	0				0.0003	0.45026
0.02	0.03		0.004	0.004	0.0174	0.43203
0.08	0.19		0.023	0.023	0.04788	0.62856
0.4	1.28	0.001	0.132	0.133	0.1124	0.92384
0.63	2.6	0.001	0.318	0.319	0.19999	0.93318
1.08	3.26	0.001	0.399	0.401	0.21955	0.98112
7.98	11.43	0.010	1.40	1.410	0.41909	0.62248
10.39	15.2	0.013	1.861	1.875	0.50991	1.68079
13.19	18.09	0.017	2.215	2.232	0.57507	0.43958

## TABLA 5.

#### VALORES DE CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE INTERACCIÓN Y ESPESORES DE PELÍCULA DEPOSITADA A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN EFECTUADOS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA PARA LA EXPERIENCIA Nº14

PROBETA PG. 14 SUBSTRATO: GRAFITO TIEMPO DE DEPOSICIÓN: t = 7 minutos DENSIDAD DE CORRIENTE: j = 20 mA / cm<sup>2</sup> t X j = 8400 mA s / cm<sup>2</sup>

CONCENTRACIONES ATÓMICAS (%)		VOLÚMEI	NES DE INTER (μm <sup>3</sup> )	ACCIÓN	ESPESORES CALCULADOS (µm)		
Indio	Fósforo	Vln	VP	VInP	-t1	t2	
0.023	0.088		0.011	0.011	0.0321	0.53161	
0.004	0.206		0.025	0.025	0.05477	0.5996	
0.155	0.256		0.031	0.032	0.04932	0.72655	
0.465	0.477	0.001	0.058	0.059	0.06176	0.88614	
0.517	0.624	0.001	0.076	0.077	0.07364	0.91582	
0.608	0.755	0.001	0.092	0.093	0.08186	0.94865	
0.855	1.154	0.001	0.141	0.142	0.10412	1.01949	
1.056	1.052	0.001	0.129	0.130	0.09308	1.048	
4.336	4.792	0.006	0.587	0.592	0.22035	1.30357	
6.282	6.813	0.008	0.834	0.842	0.271	1.32412	
7.798	9.265	0.010	1.135	1.145	0.33344	1.21764	
7.917	9.452	0.010	1.157	1.168	0.33799	1.20074	

# 4. VALIDACIÓN DE RESULTADOS.

Si se comparan los valores de las tablas del apartado anterior, se observa que el primer método de cálculo arroja valores que por lo general son más bajos que los calculados por el segundo método. La adopción de una geometría cilíndrica para el volumen de interacción con la película da un limite inferior del espesor de la película, mientras que la adopción de una geometría de segmento esférico truncado da un límite superior del espesor de la película. La discrepancia entre los valores obtenidos por los dos métodos es mayor cuanto menor es la densidad del substrato, esto es, cuando el volumen de interacción con el material del substrato tiene un tamaño mayor. Sobre substratos de titanio, y en películas delgadas donde las concentraciones medidas son bajas, los valores calculados por los dos métodos es menor, como ocurre con el grafito, la discrepancia entre los valores calculados por ambos métodos es considerable.

Lo antedicho se ejemplifica en las figuras 2 a 6 donde se graficaron los valores de los espesores calculados por ambos métodos en los substratos de titanio, silicio y grafito. Como puede observarse en las figuras, la discrepancia de los valores es mínima en substratos de titanio con películas delgadas, y es máxima en substratos de grafito. La adopción de la geometría esférica para el volumen de interacción, da valores más elevados que los reales cuando se analiza el substrato expuesto sin película, allí donde las concentraciones medidas de fósforo e indio son prácticamente nulas o están en el orden del error instrumental de la medición de las concentraciones. Cuando los espesores de película calculados sobre titanio están en el orden del micrón de espesor, los resultados de los cálculos son más realistas y coincidentes con los valores medidos por otras técnicas, como la de interferometría descrita en el capítulo IX.



Figura 2. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración de fósforo e indio sobre substrato de titanio correspondiente a la experiencia Nº 10.

Es conveniente observar en la figura 2 como la discrepancia de los métodos crece al aumentar las concentraciones medidas.


Figura 3. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración de fósforo e indio sobre substrato de titanio correspondiente a la experiencia Nº 11.



Figura 4. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración de fósforo e indio sobre substrato de titanio correspondiente a la experiencia Nº 12.



Figura 5. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración de fósforo e indio sobre substrato de silicio correspondiente a la experiencia Nº 13.



Figura 6. Espesores de película de fosfuro de indio calculados a partir de mediciones de concentración de fósforo e indio sobre substrato de grafito correspondiente a la experiencia Nº 14

Obsérvese como la discrepancia en los valores calculados por ambos métodos aumenta con el aumento de la concentración y con la disminución de la densidad del substrato.

Además, uno de los factores que es conveniente analizar, es el hecho de que las películas tienen cierta rugosidad superficial y que esta aumenta con el espesor de la película, por lo cual los valores de espesor calculados estarán en un intervalo de incerteza aún mayor que la discrepancia de los valores obtenidos del cálculo. Esto es, si se considera que la desviación del espesor promedio de la película es proporcional a la raíz cuadrada del espesor, incluso para valores de espesores que muestren discrepancias del orden del micrón, como en el caso del grafito, la adopción de uno u otro método de cálculo es indistinta.

Un criterio de selección que se plantea es el de adoptar un espesor promedio entre los valores máximos y mínimos calculados por ambos métodos, fijando un intervalo de error que dependerá del material del substrato en cuestión y de las concentraciones involucradas en el cálculo. Se considera más conveniente el método de cálculo a partir de la geometría del volumen de interacción cilíndrico para bajas concentraciones y películas delgadas, mientras que el método a partir de la geometría esférica es más adecuado cuando se analizan espesores gruesos de película y / o granos. Lo anterior se deduce de las comparaciones con otros métodos de estimación de los espesores, tales como la interferometría o el análisis del tamaño de los cristales y granos a partir de imágenes fotográficas.

195

# BIBLIOGRAFÍA

## PARTE I. DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE FOSFURO DE INDIO

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

[1] Campbell, David S. (1970) in "Handbook of Thin Film Technology", Chapter 5."The Deposition of Thin Films by Chemical Methods". Editors Leon I. Maissel and Reinhard Glang. McGraw-Hill Company. p. 4

[2] Behrndt, K. H. (1964) "Thin Films", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, in . G. F. Wilsdorf (ed.), p.1

[3] Campbell, David S. (1966) "The Use of Thin Films in Physical Investigations", J. C. Anderson Editors, Academic Press Inc., New York, p. 11

[4] Chopra Kasturi, L. (1969) "Thin Film Phenomena", Chapter II "Thin Film Deposition Technology", McGraw-Hill Book Company, pp. 52-54.

[5] Campbell, David S. (1970) Op. cit. p. 2

[6] Gore G. (1877) "The Art of Electro-metallurgy" 3d. Ed. Longmans, Green & Co. Inc., New York. Mentioned by Chopra K. op.cit. pp. 1, 44.

[7] Bunsen R., (1852) J. Prakt. Chem., pp. 56-53.

[8] Potter E. C. (1956) "Electrochemistry" Cleaver-Hume, London

[9] Milazzo G. (1963), "Electrochemistry" Elsevier Publishing Company, Amsterdan.

[10] Lowenheim F. A. (Ed.) (1963) "Modern Electroplating" John Wiley & Sons, Inc., New York.

[11] Brenner A. (1963) "<u>Electrodeposition of Alloys</u>", vols. 1, 2. Academic Press Inc. New York.
[12] West J. M. (1965) "<u>Electrodeposition and Corrosion Processes</u>", D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton N. J.

[13] Conway B. E. and Bockris J. O'M. (1954) "Modern Aspects of Electrochemistry" Ed. Bockris J. O'M. Butterworths, London.

[14] Bockris J. O'M. and Reddy A. K. N. (1970) "Modern Electrochemistry", Vol. 1, 2. Plenum Press, New York.

[15] Bard A. J. and Faulkner L.R. (1980) "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons, New York.

[16] Galvele R. J. (1995) "Modern Aspects of Electrochemistry", Ed. White R. J., Bockris J. O'M. & Conway E. E. Vol 27. Plenum Press, New York.

[17] Chopra Kasturi, L. (1969) Op. Cit. p. 53.

[18] Chopra Kasturi, L. (1969) Op. Cit. p. 54.

[19] Stradling R. A and Klipstein P. C., (1989) "Growth and characterisation of semiconductors". Adam Hilger, Bristol and New York. p. ix

[20] Kogelnik H. (1978). Fiber Integrated Opt. 1, 227. Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[21] Schmidt R. V. and Buhl L. L. (1976). Electron. Let., 12, 575. Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[22] Garmire E. (1975) Semiconductors Components for Monolithic Applications in Integrated Optics, Springer. Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[23] Suematsu Y. (1975). IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT23, 16. Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[24] Reihart F. K. (1980) . Proc. 8th Conf. Solid State Devices, Tokyo, p. 357. Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[25]Barnoski M. K.; Chen B. V.; Joseph T. R.; Lee J. Y. M. and Ramer O. G. (1979). IEEE Trtans. Circuits Syst., CAS26, 1113. Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[26] Miller S. E. and Chynoweth A. G. (1979). "Optical Fiber Telecomunications", Academic Press. . Mencionado por Noblanc J. P. "Future of Integrated Optoelectronics" (1982) p. 380.

[27] Jacob G. (1982) "How to Decrease Defect Densities in LEC SI GaAs and InP Crystals", in "Semi-Insulating III-V Materials" Edited by Sherif Makram-Ebeid and Brian Tuck. Shiva Publishing Limited. France. p. 2

[28] Deb S. K. (1995) "Current Status of R&D on Thin film Photovoltaic Solar Cells" Workshop on Materials Science and Physics of non-conventional Energy Sources, Golden, Colorado, USA.

[29] Service R. F. (1996) "New Solar Cells Seem to Have Power at the Right Price". in Science, Vol 272, p. 1744.

[30] Noblanc J. P. (1982) "Future of Integrated Optoelectronics" Centre National d'Etudes des Télécommunications, p. 380.

[31] Wojtczuk S. J.; Karam N. H.; Gouker P.; Colter P. and Vernon S. M. (1994) IEEE First WCPEC Hawaii, p. 1705.

[32] Bell Trudy E. (1986) "The quest for ballistic action" IEEE Spectrum. p. 36.

[33] Cardona M.; Shklee K. L. and Pollak F. H. (1967) Phys. Rev. 154 - 696

[34] Adamski J. A (1983) J. Cryst Growth 64 - 1

[35] Taylor L. L. and Anderson D. A. (1983) J. Cryst Growth 64 - 55

[36] Coutts T. J.; Naseem S. and Ahrenkeil R. J. (1985) in Proceedings of the 6th. Photovoltaic Solar Energy Conference, London. Ed. Palz W. and Treble F. C. p. 174

[37] Sahu S. N (1989) "Aqueous electrodeposition of InP semiconductors Films". Journal of Materials Science Letters 8. Chapman and Hall Ltd. pp. 533-534

[38] Adamski J. A (1983) J. Cryst Growth 64 - 1

[39] Contour J. P.; Massies J. and Saletes A. (1985). "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of GaAs (001) and InP(001) Cleaning Procedures Prior to Molecular Beam epitaxy". presentes at de ISA-RIBER User's Meeting, Tokyo. L563

[40] Foxon C. T. and Joyce B. A. (1990) "Growth of Thin Films and Heterstructures of III-V Compounds by Molecular Beam Epitaxy". in <u>Growth and Characterisation of Semiconductors</u>. Ed. Stradling R. A. and Klipstein P. C. Adam Hilger, Bristol and New York, pp. 35-63

[41] Williams J. O. (1990) "Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOVCD) for the Preparation of Semiconductor Materials and Devices". in <u>Growth and Characterisation of</u> <u>Semiconductors</u>. Ed. Stradling R. A. and Klipstein P. C. Adam Hilger, Bristol and New York. pp. 17-32

[42] Zanotti L. (1989) "Crystal Growth in Technology. Binary Semiconductors: III-V Compounds" in "Crystal Growth in Science and Technology" Ed. Arend H. and Hulliger J. Plenum Press New York and London. Published in cooperation with NATO Scentific Affairs Division. p. 348.

[43] Vilela M. F.; Medelci N.; Bensaoula A.; Freundlich A. and Renaud P. (1994) "First time demonstration of InP p<sup>++</sup>/n<sup>++</sup> tunnel junction". *IEEE* First WCPEC Hawaii. p. 1946 [44] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous

[44] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358

[45] Sahu S. N. (1990) Op. cit. p. 349.

# CAPÍTULO II. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL FOSFURO DE INDIO

[46] Sargent-Welch Scientific Company (1968) "Periodic Table of the Elements". Catalog Number S-18806, Side 1, Skokie, Illinois

[47] Sargent-Welch Scientific Company (1968) "Table of Periodic Properties of the Elements". Catalog Number S-18806, side 2, Skokie, Illinois.

[48] VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1992) "Periodensystem der Elemente 1, 2." Nach Fluck und Heumann unter Berücksichtigung der IUPAC-Empfehlungen bis 1991, Federal Republic of Germany.

[49] Dey M. C. and J. Selbin (1969) "Theoretical Inorganic Chemistry, Litton Educational Publ. Co., New York.

[50] JCPDS-ICDD (1992) PDF-2 Sets 1-42 database. 41-1004 InP Indium Phosphide.

[51] McKelvey J. P. (1994) "Redes Cristalinas y Tipos de Cristales", Cap. 1. "Física del estado sólido y de semiconductores". Editorial Limusa, México. p. 23

[52] JCPDS-ICDD (1992) Op. cit.

[53] Hawley Gessner G. (1975) "Diccionario de Química y de Productos Químicos". Ediciones Omega S. A. Barcelona, España.

[54] Jordan A. S. (1985) "Some Thermal and Mechanical Properties of InP Essential to Crystal Growth Modeling". Journal of Crystal Growth 71. Elsevier Science Publishers B. V. North Holland, Amsterdam. pp. 559-565.

[55] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 560.

[56] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 560.

[57] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 560.

[58] Neuberger M. (1971) III-V Semiconducting Compounds, in : Handbook of Electronic Materials, vol. 2. IFI plenum, New York.

[59] Lundin C. E., Pool M. J. and Sullivan R. W. (1963), AF CRL-63-156[AD420015]; quoted by Touloukian Y. S. and Buyco E. H., Specific Heat - Nonmetallic Solids, in: Thermophysical Properties of Matter, Vol 5 (IFI Plenum, New York, 1970).

[60] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 561.

[61] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 561.

[62] Aliev S. A., Nashelskii A. Ya. and Shalyt S. S., (1965) Soviet Physics. Solid State 7 p. 1287.

[63] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 561.

[64] Jordan A. S. (1985) Op. cit. p. 563.

[65] Chopra Kasturi, L. (1969) "Transport phenomena in semiconducting films", Chapter VII "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, p. 435.

[66] Many A. Goldstein Y. and Grover N. B. (1965) in "Semiconductor Surfaces", chap. 8, North Holland Publishing Company, Amsterdam.

[67] Stringfellow G. B. (1987) "Technologies based on organometallic vapor phase epitaxy" in Crystal Growth in Science and Technology". Edited by. Arend H. and Hullinger J. NATOASI Series. p. 310.

[68] Stringfellow G. B. (1987) Op. cit. pp. 309-311

[69]Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358.

[70] Chopra Kasturi, L. (1969) "Transport phenomena in semiconducting films", Chapter VII "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, p. 438.

[71]Sahu S. N. (1990) Op. cit. pp. 349-358.

[72]Jacob G. (1982) "How to Decrease Defect Densities in LEC SI GaAs and InP Crystals". in "Semi-Insulating III-V Materials" Evian 1982. Edited by Sherif Makram-Ebeid and Brian Tuck. Shiva Publishing Limited. pp. 8-11.

[73] Cardona M., Shklee K. L and Pollak F. H (1967) Phys. Rev. 154 p. 696 [74]Sahu S. N. (1990) Op. cit. pp. 349-358.

CAPÍTULO III. ELECTRÓLISIS Y CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS

[75] Milazzo G. (1963), "Electrochemistry" Elsevier Publishing Company, Amsterdan.

[76] Lowenheim F. A. (Ed.) (1963) "Modern Electroplating" John Wiley & Sons, Inc., New York.

[77] Brenner A. (1963) "<u>Electrodeposition of Alloys</u>", vols. 1, 2. Academic Press Inc. New York.
[78] Barrow Gordon M. (1976) "<u>Química Física</u>". vol. 1 y 2. Tercera edición. Versión española de Senent S. Editorial Reverté, S. A. España.

[79] Perry R. H. y Chilton C. H. (1982) "<u>Manual del Ingeniero Químico</u>". Vol 1 y 2. Quinta edición. Segunda edición en español. McGraw-Hill. Bogotá. Colombia.
[80] Barrow Gordon M. (1976) Op. cit.

[81] Masterton W. L y Slowinski E. J. (1979) "Oxidación y Reducción: Celdas Electroquímicas". Cap. 22. "<u>Química General Superior</u>". 4ª Edición. Editorial Interamericana. México. p. 573-582

[82] Galvele J. R y Duffó G. S. (1995) "Corrosión Electroquímica". Cap. 3. "Procesos de Corrosión". Instituto de Tecnología. Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía atómica IT - 51/ 95. pp. 11-13

[83] Campbell, David S. (1970) "The Deposition of Thin Films by Chemical Methods". Chapter 5. "Handbook of Thin Film Technology", Editors Leon I. Maissel and Reinhard Glang. McGraw-Hill Company. p. 3

[84] Barrow Gordon M. (1976) Op. cit. vol. 2 pp. 644 - 649.

CAPÍTULO IV . DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE FOSFURO DE INDIO.

[85] Chandra S.; Srivastava O. N. and Sahu S. N. (1985) "Electrodeposited Tungsten Selenide Films (I)". Phys. stat. sol. (a) 88, pp. 497- 503.

[86] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358

[87] ELE International (1993). "Configuring the System". Chapter 2 in "Dialog and MM900 User Manual". Eastman Way. Hemel Hempstead. Hertfordshire. England.

[88] ELE International (1993). "Dialog and MM900 User Manual". Eastman Way. Hemel Hempstead. Hertfordshire. England.

[89] CELSIUS S.R.L. "Termorresistencias de Platino". Catálogos. Medición y Control de temperatura. Díaz Vélez. Ciudadela. Buenos Aires.

[90] DIN 43760 (1961) "Deutsche Industrie Normen" Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin W15 y Colonia.

[91] Servicio Meteorológico Nacional (1996). Comunicación personal. Fuerza Aérea Argentina. Aeropuerto. Regional Posadas.

[92] Perry R. H. y Chilton C. H. (1982) "Manual del Ingeniero Químico". Vol 1 y 2. Quinta edición. Segunda edición en español. McGraw-Hill. Bogotá. Colombia.

[93] Smithline H. (1993) "Practical Guidelines for Temperature Measurement". Ed. Chopey N. P. Chemical Engineering. pp. 78 - 81.

[94] Perry R. H. y Chilton C. H. (1982) Op. cit. p. 22-36

[95] Smithline H. (1993) Op. cit. pp. 78 - 81.

[96] Barrow Gordon M. (1976) "Fuerza Electromotriz de las Pilas Químicas". Cap. 23. "Química Física". vol. 2. Tercera edición. Versión española de Senent S. Editorial Reverté, S. A. España. pp. 715 - 717.

[97] Masterton W. L y Slowinski E. J. (1979) "Acidos y Bases". Cap. 19. "Química General Superior". 4ª Edición. Editorial Interamericana. México. pp. 482-483.

CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

[98] Sahu S. N (1989) "Aqueous electrodeposition of InP semiconductors Films". Journal of Materials Science Letters 8. Chapman and Hall Ltd. pp. 533-534

[99] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358

[100] Babor J. A. e Ibarz J. A. (1979) "Química General Moderna". Editorial Marín S.A. Barcelona, España, p. 619.

[101] Hawley Gessner G. (1975) "Diccionario de Química y de Productos Químicos". Ediciones Omega S. A. Barcelona, España.

[102] Masterton W. L y Slowinski E. J. (1979) "Reacciones de Precipitación" Cap. 18. "Química General Superior". 4ª Edición. Editorial Interamericana. México. p. 466 CAPÍTULO VI. MECANISMOS POSIBLES DE LA DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA DEL InP

[103] Babor J. A. e Ibarz J. A. (1979) "Química General Moderna". Editorial Marín S.A. Barcelona, España, p. 642.

[104] Babor J. A. e Ibarz J. A. (1979) Op. cit. p.418

[105] Babor J. A. e Ibarz J. A. (1979) Op. cit. p.616

[106] Masterton W. L y Slowinski E. J. (1979) "Ácidos y Bases" Cap. 19. "Química General Superior". 4ª Edición. Editorial Interamericana. México. p. 486

[107] Bockris J. O' M. y Reddy A. K. N. (1980) "Electroquímica Moderna" Vol. 2. Editorial Reverté, S.A. España. p. 1177.

[108] Bockris J. O' M. y Reddy A. K. N. (1980) Op. cit. pp. 1317-1330

[109] Garg A., Balakrishnan K. S. and Rastogi A. C. (1994) "Structural Properties and Growth Maechanism of Copper and Indium Selenide Films Prepared by Electrochemical Selenization of Metal Layers" J. Electrochem. Soc. Vol. 141, Nº 6 pp. 1566-1572.

[110] Chandra S. Srivastava O. N. and Sahu S. N. (1985) "Electrodeposited Tungsten Selenide Films". I Preparatory Technique and Structural Characterization. Phys. Stat. Sol. (a) 88, pp. 497-503.

[111] Kublanovskii V., S. Kosina S. A, (1987) Ukr. Khim. Zh., vol.53, Nº5, p. 500.

[112] Bockris J. O' M. y Reddy A. K. N. (1980) Op. cit. pp. 1317-1330

[113] Bockris J. O' M. y Reddy A. K. N. (1980) Op. cit. pp. 1296-1305

[114] Saidman S. B., Bellocq E. C. y Bessone J. B. (1990) Electrochem. Acta, Vol. 35, Nº 2, p.329

[115] Bard A. J., Parsons R., Jordan J. (Eds.) (1985) "Standard Potentials in Aqueous Solutions", Marcel Dekker, New York pp. 240 -242.

[116] Muñoz A. G. y Bessone J. B. (1995) "Comportamiento Catódico del In en soluciones de NaCI". VIII Jornadas Argentinas de Corrosión. Mendoza.

[117] Bockris J. O' M. y Reddy A. K. N. (1980) Op. cit. p. 1140

## CAPÍTULO VII. EXPERIENCIAS DE DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE InP

 [118] Sahu S. N (1989) "Aqueous electrodeposition of InP semiconductors Films". Journal of Materials Science Letters 8. Chapman and Hall Ltd. pp. 533-534
[119] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous

Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358

PARTE II. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE FOSFURO DE INDIO.

#### CAPÍTULO VIII. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBSTRATOS

[120] Brown Richard (1970) in "Handbook of Thin Film Technology", Chapter 6. "Thin Film Substrates". Editors Leon I. Maissel and Reinhard Glang. McGraw-Hill Company. p. 6-13 [121] Brown Richard (1970) Op. cit. p. 6-15

[122] Di Lalla N. (1996) "Avances en la Elaboración de Celdas Solares de Películas Delgadas de CdTe/CdS". 19ª Reunión de trabajo ASADES. Actas Tomo I. Mar del Plata

[123] Norma ASTM F21-62T Mencionado por Brown R. (1970) Op. cit. p.6-38

[124] Norma ASTM F22-62T Mencionado por Brown R. (1970) Op. cit. p.6-38

#### CAPÍTULO IX. CRECIMIENTO Y ESTRUCTURAS DE LOS DEPÓSITOS.

[125] Sahu S. N (1989) "Aqueous electrodeposition of InP semiconductors Films". Journal of Materials Science Letters 8. Chapman and Hall Ltd. pp. 533-534

[126] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358

[127] Gueijman S., Lamagna A., Schvezov, C. (1996) "Caracterización de Películas Semiconductoras de Fosfuro de Indio". Inédito. 81ª Reunión Nacional de Física. Asociación Física Argentina, Tandil.

[128] JVC (1994) Instructions Manual. Compact VHS Camcorder GR-AX900/AX800. Victor Company of Japan, Ltd.

[129] Pliskin W. A., Zanin S. J. (1970) "Film Thickness and Composition" Chapter 11 in "Handbook of Thin Film Technology", Editors Leon I. Maissel and Reinhard Glang. McGraw-Hill Company. p. 11.14.

### CAPÍTULO X. COMPOSICIÓN DE LOS DEPÓSITOS DE InP.

[130] Ipohorski M., Marcone N. J. (1995) "Microanálisis Dispersivo en Energía en el Microscopio Electrónico de Barrido". IT-43 / 95 pp. 12 - 20

[131] Vigna G. L. (1993) "Caracterización Puntual de los Materiales por Microsonda Electrónica". PMM/A 128/93. IT - 47/95.

[132] Ipohorski M., Versaci, R. A. (1995) "Técnicas avanzadas de microscopía electrónica". PMTM /A -104 / 90 IT-45 / 95 pp. 13 - 36

[133] Mullin J. W. (1993) "Crystallization" Third Edition. Butterworth - Heinemann, p. 16
[134] Gieck Kurt (1993) " Manual de fórmulas técnicas". 19<sup>a</sup>. ed. Ediciones Alfaomega S. A. México. p. Z1.

[135] Mullin J. W. (1993) "Crystallization" Third Edition. Butterworth - Heinemann, p. 17

# CAPÍTULO XI. ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE LOS DEPÓSITOS DE InP.

[136] Chopra K. L (1969) "Nucleation, Growth, and Structure of films", Chapter IV "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, p. 190.

[137] Neugebauer C. A. (1970) "Condensation, Nucleation, and Growth of Thin Films". Chapter 8. in "<u>Handbook of Thin Film Technology</u>", Editors Leon I. Maissel and Reinhard Glang. McGraw-Hill Company. p. 8.4.

[138] Sarce A. (1995). "Introducción a la Ciencia de los Materiales". Instituto de Tecnología. Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica. IT -34/95 pp. 211-212

[139] Khan I. H (1970) "The growth and Structure of Single-Crystal Films". Chapter 10. in "Handbook of Thin Film Technology", Editors Leon I. Maissel and Reinhard Glang. McGraw-Hill Company. pp. 10.2 a 10.4.

[140] Pashley, D. W., (1956) Advan. Phys., 5, 173

[141] Hirt J. P., and Pound G.M. (1963) "Condensation, Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics" Pergamon Press, New York.

[142] Pound G.M. and Hirt J. P., (1963) "Dayton International Symposium on Evaporation and Condensation of Solids", Gordon and Breach, Science Publishers, New York. Mentioned by Khan I. H. op cit.

[143] Hirt J. P., Hruska S. J., and Pound G.M. (1963) in "Single Crystal Films" Eds. M. H. Fracncombe and Sato H. Pergamon Press, New York. Mentioned by Khan I. H. op. cit.

[144] Moazed, K. L. (1966) "The use of Thin Films in Physical Investigations" Eds. Anderson J. C., Academic Press Inc, New York, p. 203. Mentioned by Khan I. H. op. cit.

[145] Khan I. H (1970) "The growth and Structure of Single-Crystal Films".op. cit.

[146] Chopra K. L (1969) "Nucleation, Growth, and Structure of films", Chapter IV "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, pp. 195-199.

[147] Khan I. H (1970) "The growth and Structure of Single-Crystal Films". Op. cit. p. 10.7

[148] Mattheus J. W. (1965). Phil. Mag. 12, p. 1143

[149] Khan I. H (1970) "The growth and Structure of Single-Crystal Films". Op. cit. p.10.8.

[150] Mattheus J. W. (1965). Phil. Mag. 12, p. 1143

[151] Mattheus J. W. and Grünbaum E. (1965). Phil. Mag., 11, p. 1233.

[152] Mattheus J. W. and Grünbaum E. (1964). Appl. Phys. Letters, 5, p. 106

[153] Mattheus J. W. (1966) J. Vacuum Sci. Technol., 3, p. 133

[154] Chopra K. L and Khan I. H. (1967) Surface Sci., 6, p.33

[155] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (1992). JCPDS-ICDD Pdf-2 Sets 1-42 database

[156] Hermida J. D. "Difracción de rayos X por Policristales" Instituto de Tecnología. Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica. IT -42/95 pp. 46-52

[157] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (1992). JCPDS-ICDD Pdf-2 Sets 1-42 database. Ti<sub>2</sub>0 11-218.

[158] Holt D. B. and Joy D. C. (Eds.) (1989) "The Emissive Mode and X-Ray Microanalysis" Chaprter 4 in "<u>SEM Microcharacterization of Semiconductors</u>". Academic Press Inc. London. pp. 142-144.

[159] Bonfiglioli A. F., Ipohorski M., Acuña R. J. y Hermida D. J. (1990) " Elementos de Cristalografía". Aplicaciones a la Metalurgia Física. Comisión de Energía Atómica. Departamento de Materiales CNEA-AC/90. PMTM-A/103. Buenos Aires. pp. 37-38.

CAPÍTULO XIII. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS PELÍCULAS DE InP.

[160] ASTM F 43 - 83 (1986) "Standard Test Methods for RESISTIVITY OF SEMICONDUCTOR MATERIALS". In Annual Book of ASTM Standards Section 10. Electrical Insulation and Electronics. Volume 10.05 Electronics II. DIN 50431.

[161] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Solar Energy Materials 20. Elsevier Science Publisher B. V. North Holland. pp. 349-358

[162] ASTM F 43 - 83 (1986) "Standard Test Methods for RESISTIVITY OF SEMICONDUCTOR MATERIALS". Op.cit.

[163] Runyan W. R. (1975) "Resistivity and Carrier-Concentration Measurements". Chapter 3 in "Semiconductor Measurements and Instrumentation". Texas Instruments Electronic Series. McGraw-Hill Book Company. p. 71.

[164] Di Lalla N. (1996) "Avances en la Elaboración de Celdas Solares de Películas Delgadas de CdTe/CdS". 19ª Reunión de trabajo ASADES. Actas Tomo I. Mar del Plata

CAPÍTULO XIV. SUMARIO Y CONCLUSIONES.

[165] Sahu S. N. (1990) "Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films". Op.cit. pp. 349-358

[166] Oviedo de González C. y García R. (1994) "Análisis de Superficies" ". Instituto de Tecnología. Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica. IT - 7/94 pp. 54-55.

APÉNDICE. CÁLCULO DE LOS ESPESORES DE PELÍCULA DE FOSFURO DE INDIO A PARTIR DE LAS CONCENTRACIONES ATÓMICAS DE IN Y P DETERMINADAS MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA.

[167] Castaing R. (1960) Advan. Electron. Electron Phys., 13, 317

[168] Kurt Gieck (1993) Manual de fórmulas Técnicas. 19<sup>a</sup> Edición. Coedición Cúspide-Alfaomega. México.