

Deposición electroquímica de fosfuro de indio

S. F. Gueijman*, C. E. Schvezov**, A. Lamagna***

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

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

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

La deposición electroquímica de un compuesto casi estequiométrico de fosfuro de indio fue obtenida a partir de soluciones acuosas de hexafluorofosfuro de amonio y cloruro de indio sobre substratos de titanio, silicio y grafito en diversas condiciones de pH, temperatura, agitación, geometrías y disposiciones del cátodo y del ánodo con respecto al flujo, densidades de corriente y tiempos de deposición. Las deposiciones fueron realizadas a corriente constante. Los estudios de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica revelan la presencia de películas, cristales aislados y granos. Los granos presentan diversos tamaños y morfologías formados por la coalescencia de cristales más simples y por la electrodeposición preferencial. Se determinaron algunas de las variables que influyen en la morfología de los cristales y en el tamaño de los mismos. Además se presenta aquí la puesta a punto del dispositivo experimental para la deposición electroquímica del fosfuro de indio.

Near stoichiometric Indium Phosphide was electrodeposited on Titanium, Silicon and Graphite substrates from Ammonium Hexafluorophosphate and Indium Chloride solutions. The deposits were obtained under constant current in a range of conditions for the pH of the solution, temperature, stirring, current density, deposition time and, cathode and anode geometries. Optical and electrical microscopy observations and microprobe analysis show the presence of films, isolated crystals and irregular morphologies.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un gran interés en la búsqueda de métodos eficaces y económicos para obtener compuestos semiconductores del grupo III-V para su utilización en una amplia gama de dispositivos en diversas ramas de la industria. Diversos autores [1], [2] 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. Las películas delgadas de fosfuro de indio preparadas por esta técnica muestran una pobre calidad superficial.

En el presente trabajo se reportan resultados de la deposición electroquímica de fosfuro de indio sobre diversos substratos. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones de compuestos conteniendo indio y amonio. Los estudios efectuados mediante el microanálisis dispersivo en energía en un microscopio electrónico de barrido (EDAX) y los primeros análisis cuantitativos mediante el microanálisis dispersivo en longitud de onda efectuados mediante microsonda electrónica indican la presencia de un compuesto casi estequiométrico de fosfuro de indio.

II. MATERIALES Y MÉTODOS:

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.

Cuba electrolítica: 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 electrolito dentro del vaso dependiendo de las experiencias a realizar.

Dos electrodos que se introducen desde la parte superior de la cuba se conectaron 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 fueron utilizados como cátodo para realizar las deposiciones electroquímicas. La agitación del electrolito se realizó mediante un agitador magnético.

En la figura 1. se puede observar un esquema de la cuba electrolítica construida y el diagrama básico de conexiones.

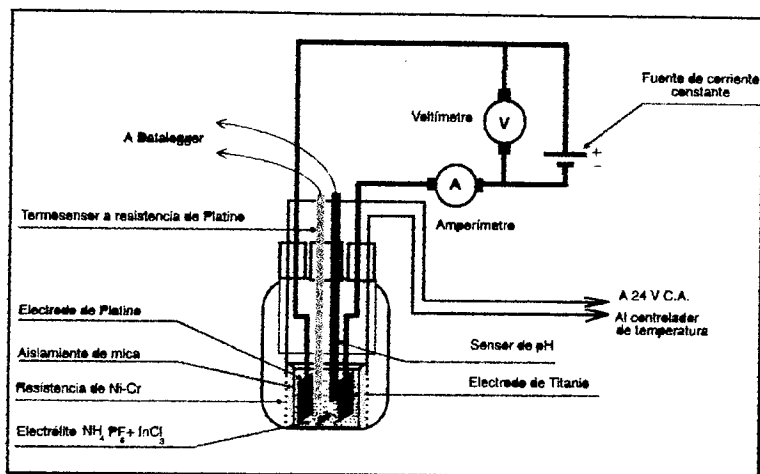


Figura 1. Esquema de dispositivo experimental para la deposición electroquímica de fósforo de indio a partir de soluciones acuosas.

Fuente de corriente constante:

Se construyó para el efecto 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 μ F, un reóstato y un potenciómetro conectados en serie.

En la figura 2 se muestra un esquema de conexiones. El reóstato permite el ajuste grueso de la corriente y el potenciómetro permite realizar ajustes mas finos.

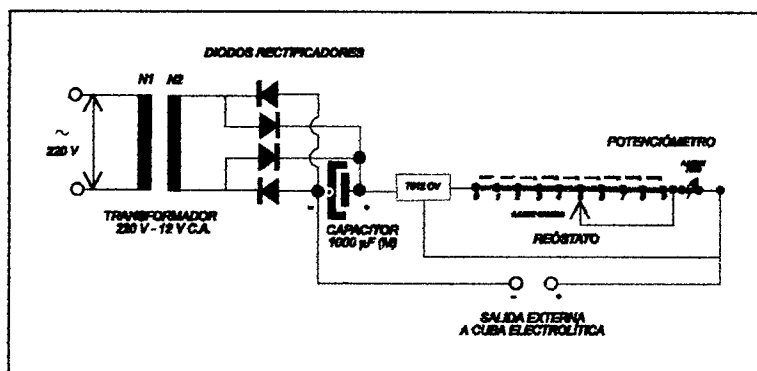


Figura 2. Diagrama de conexiones de la fuente de corriente constante.

Sistema de medición y configuración del adquisidor de datos:

Para la adquisición de datos de temperatura y pH se configuró un adquisidor de datos (datalogger) del tipo MM900 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 del pH-metro.

a) Conexión del sensor a termorresistencia tipo PT100:

Para efectuar las mediciones de temperatura se utilizó una conexión mediante cuatro conductores, lo que permite obtener mediciones con gran exactitud. Todas las uniones se soldaron con estaño para evitar la resistencia de contacto.

b) Conexión del pH-metro:

El pH-metro utilizado en la determinación del pH tiene una exactitud de ± 0.01 pH y una salida de voltaje externa. El electrodo es de vidrio y la referencia es del tipo Calomelano. La ecuación (2) incorporada al software permitió el cálculo del pH a partir de la ecuación de Nernst y aplicando la definición original del pH propuesta por Sørensen, esto es:

$$pH = \frac{mV - Constante}{0.198 \cdot T} \quad (2)$$

La expresión anterior es la que se utiliza para convertir los valores de fem medidos en mV 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.

La calibración del pH-metro se efectuó con distintos Buffer de pH = 10.00 ± 0.02 , pH = 7.00 ± 0.02 , pH = 4.00 ± 0.02 , pH = 1.68 ± 0.02 , a cada una de las distintas temperaturas de trabajo.

El registro del pH se constituye en una importante variable para estudios posteriores dado que variaciones del mismo pueden llegar a inhibir y/o modificar el proceso de deposición electroquímica. Un pH básico puede formar hidróxido de indio al hidrolizarse la sal de $InCl_3$ que al ser insoluble en agua imposibilitaría la deposición electroquímica.

Asimismo, el registro y adquisición de datos de temperatura durante la electrodeposición permite no sólo la corrección del pH por variaciones de temperatura locales en el electrolito, sino que también podría posibilitar la determinación de calores de formación y/o reacciones endo ó exotérmicas en el caso de que llegaran a producirse.

En la figura 3 se muestra el esquema del conexionado de los sensores para la medición de la temperatura y el pH de la solución durante las experiencias de deposición electroquímica.

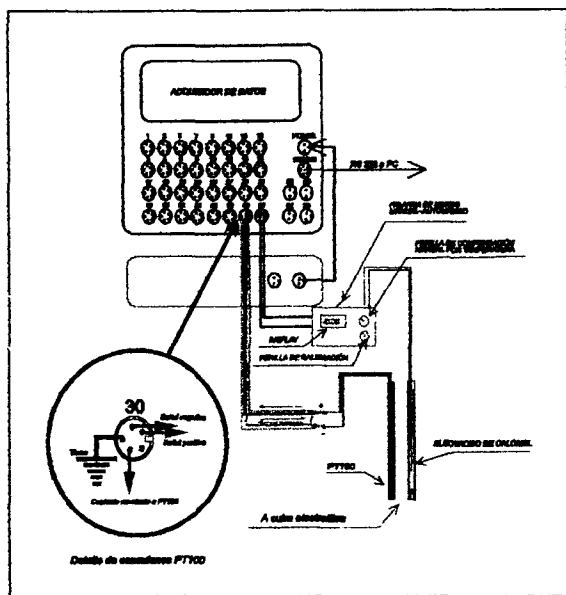


Figura 3. Esquema de conexiones de la termorresistencia de Platino y del pH-metro al adquisidor de datos.

PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

Como ánodo se utilizó una cinta de platino y como material para el cátodo se utilizó titanio, silicio y grafito debido a que éstos no reaccionan con las especies en disolución acuosa.

Los cátodos fueron mecánicamente pulidos con lija fina de diversas granulometrías hasta lija de grado (1400) a fin de obtener una superficie uniforme.

Se realizó un pulido con alúmina sobre un paño húmedo hasta obtener una superficie brillante y se procedió a empapar el cátodo en una solución de NaOH (Hidróxido de Sodio) 0.5 M durante un tiempo de 5 minutos. Luego del enjuague con agua desmineralizada los cátodos se sumergieron en un baño agitado y en ebullición de acetona durante aproximadamente 30 minutos. Por último, se dejaron secar unos 15 minutos.

Se utilizó un recubrimiento protector en aquellas probetas de titanio que no fueron incluidas en un soporte de resina epoxi recubriendo la cara posterior del cátodo y parte de la cara anterior, dejando una zona de 1.0 cm² sin recubrir a fin de limitar el área de la deposición. A fin de permitir el secado del protector de metales se suspendió el cátodo de Ti mediante una pinza durante unas tres horas aproximadamente.

PREPARACIÓN DEL ELECTRÓLITO.

Pesado de los reactivos:

La determinación de la masa de los reactivos se efectuó en una balanza analítica de precisión calibrada de 10⁻⁴ g de apreciación.

Hexafluorofosfuro de Amonio (NH₄PF₆): Se pesó una cierta cantidad de NH₄PF₆ a fin de obtener una concentración de 58.62 mM. La pureza del NH₄PF₆ utilizado es de grado analítico y su valor certificado por el proveedor es de 99.99 %.

Cloruro de Indio (InCl₃): Se pesó una cierta cantidad de InCl₃ a fin de obtener una concentración de 1.25 mM. El error de apreciación en la determinación de la masa en este caso se estima en 0.0002 gramos debido a que el InCl₃ al ser altamente higroscópico y sensible a la humedad 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 elementos desecadores. El tiempo que duró la determinación de la masa fue de aproximadamente 30 segundos. La pureza del InCl₃ utilizado es de 98%.

PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN.

Se utilizó agua desmineralizada a la cual se le añadieron unas gotas de ácido Clorhídrico (HCl). El pH del agua se ajustó previamente para impedir la hidrólisis del InCl₃ y la posibilidad de formación de In(OH)₃.

A la disolución de agua desmineralizada y ácido clorhídrico se le adicionó el InCl₃. A la disolución anterior se adicionó la cantidad previamente pesada de NH₄PF₆. Finalmente, se adicionó agua desmineralizada hasta completar el volumen requerido para obtener las concentraciones de 1.25 mM y 58.62 mM de los componentes.

El ajuste final del pH se efectuó con gotas de ácido clorhídrico hasta obtener valores cercanos a un pH = 2.00, dependiendo de las experiencias.

ELECTRODEPOSICIÓN.

Para la electrodeposición se emplearon temperaturas de entre 15 y 50 °C, diversas densidades de corriente constante y distintos tiempos de deposición, dependiendo de la experiencia.

Se emplearon densidades de corriente cercanas a los 20 mA/cm² y a los 140 mA/cm². Los tiempos de deposición se variaron entre 7 minutos y una hora. En todas las experiencias se utilizaron condiciones de agitación mediante una barra agitadora accionada mediante un agitador magnético.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de la calibración de la termorresistencia de platino conectada al adquisidor para los cero grados centígrados, arroja un valor promedio de 99.99 ohmios, siendo la discrepancia de 0.01 ohmios con respecto del valor establecido por el fabricante. Para evitar que la vaina de acero inoxidable de la PT100 entre en contacto con la solución, ésta debió ser enfundada en un tubo de vidrio, dentro del cual se introdujo agua para mejorar la conductividad térmica, sin embargo esto aumenta un tanto la constante de tiempo del sensor.

Un resumen de las diversas variables involucradas en algunas de las experiencias efectuadas se muestra en la tabla 1. A una alta densidad de corriente de deposición, se observaron mediante microscopía óptica cristales de un tamaño variable, cúbicos (hasta $\sim 10 \mu\text{m}$) y tetragonales (hasta $\sim 30 \mu\text{m}$).

La geometría adoptada durante la electrodeposición mostró tener gran influencia en la formación del compuesto. Las diferentes posiciones de los electrodos tienen que ver directamente con la

distribución del campo eléctrico. Dependiendo de la disposición de las probetas dentro de la celda electrolítica, se notaron variaciones en el espesor de las películas y en el tamaño de los granos de InP obtenidos.

A bajas corrientes de deposición, en probetas sin incluir orientadas verticalmente y con una dirección paralela a la velocidad angular de rotación de la solución, se obtuvieron depósitos que cubren casi la totalidad de la superficie de 1 cm^2 si la probeta está perfectamente enfrentada al ánodo y el flujo del fluido incide paralelamente a la superficie con velocidades bajas.

Los mayores espesores del material depositado en forma de películas, para las mismas densidades de corriente y tiempos de deposición se obtuvieron en probetas con disposición horizontal hacia arriba. En las probetas obtenidas con disposiciones horizontal hacia abajo y con tiempos elevados de deposición, no se observaron películas depositadas sino granos de gran tamaño ($\sim 200 \mu\text{m}$) y morfología variada que crecen en volumen y hacia el seno de la solución.

Tabla 1. Valores de las diversas variables consideradas en la deposición electroquímica en algunas experiencias.

EXP. N°	MATERIAL DEL SUBSTRATO	DISPOSICIÓN	TIEMPO DE DEPOS. (min)	DENSIDAD DE CORRIENTE (*) (mA/cm^2)	TEMP. (**) ($^{\circ}\text{C}$)	pH (***)	VELOC. DE AGITACIÓN	PELÍCULA	CRISTALES	GRANOS
1	TITANIO	vertical	7	140	26.5	1.75	ALTA	NO	PEQUEÑOS	NO
6	TITANIO	horiz. hacia abajo	52	20.0	20.0	2.00	MEDIA	NO	GRANDES	SI
9	TITANIO	vertical	20	19.0	20.0	2.00	MEDIA	NO	MEDIANOS	SI
10	TITANIO	horiz. hacia arriba	7	20.0	15.0	2.00	BAJA	CONTIN.	PEQUEÑOS	ALGUNOS
11	TITANIO	horiz. hacia arriba	15	20.0	15.5	2.00	BAJA	CONTIN.	MEDIANOS	ALGUNOS
12	TITANIO	horiz. hacia arriba	30	20.1	16.0	2.03	BAJA	SI	MEDIANOS	ALGUNOS
7	GRAFITO (†)	Vertical	20	20.1	15.5	2.05	MEDIA	NO	MEDIANOS	SI
8	GRAFITO (†)	Horiz. hacia abajo	32	19.9	16.0	2.16	MEDIA	NO	MEDIANOS	SI
14	GRAFITO (§)	45° con la vertical	7	20.1	15.0	2.00	MEDIA	DISCONT.	MEDIANOS	ALGUNOS
15	GRAFITO (§)	45° con la vertical	10	20.0	50.0	2.00	MEDIA	DISCONT.	GRANDES	GRANDES
16	GRAFITO (§)	Horiz. hacia arriba	20	20.0	50.0	2.30	MEDIA	SI	GRANDES	GRANDES
13	SILICIO (§)	45° con la vertical	7	20.0	15.0	2.00	MEDIA	DISCONT.	MEDIANOS	GRANDES
20	SILICIO (§)	Horiz. hacia arriba	7	20.0	20.0	2.03	BAJA	—	—	—

OBSERVACIONES:

VELOCIDADES DE AGITACIÓN: BAJA ≤ 200 r.p.m.; 200 r.p.m. < MEDIA < 500 r.p.m.; ALTA ≥ 500 r.p.m.

CRISTALES: Pequeños: $< 1 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m}$ < Medianos $< 10 \mu\text{m}$; Grandes $\approx 30 \mu\text{m}$

GRANOS: Grandes $> 150 \mu\text{m}$

(*) Densidad de corriente promedio calculada durante la electrodeposición

(**) Temperatura promedio del electrolito de valores medidos cada 10 segundos durante la electrodeposición

(***) pH promedio de valores medidos cada 10 segundos durante la electrodeposición

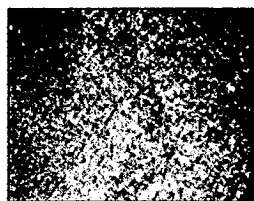
(†) Grafito grado comercial; (‡) Grafito grado nuclear; (§) Silicio grado metalúrgico; (¶) Silicio grado electrónico.

Durante las electrodeposiciones, en todos los casos se observa un desprendimiento de burbujas. A altas densidades de corriente, el desprendimiento de burbujas de hidrógeno en el cátodo es muy elevada, lo cual fuera notado también por otros autores [2]. Las burbujas sobre los electrodos tienen que ver probablemente con sobrepotenciales de los electrodos. La formación de burbujas mostró tener una gran influencia en la deposición del compuesto, en particular en el transporte del material a través del sustrato hacia ciertas zonas preferenciales en la probeta y en el espesor de las películas obtenida. En probetas con disposición horizontal y hacia arriba se determinó que dentro de las marcas dejadas por las burbujas el espesor de la película fue menor que fuera de ellas, asimismo la cantidad de material depositado.

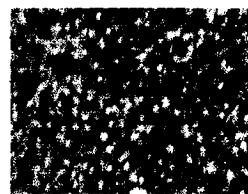
En la figura 4 se muestran películas de fosfuro de indio obtenidas sobre sustratos de titanio, silicio y grafito.



a) Titanio 15 minutos de deposición (1600 X)



b) Silicio grado metalúrgico. 7 minutos de deposición (1000X)



c) Grafito 7 minutos de deposición (3200 X)

Figura 4. Películas de InP obtenidas sobre sustratos de titanio, silicio y grafito.

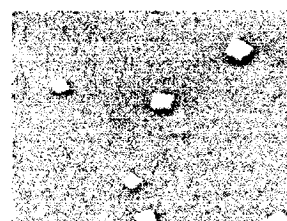
Los análisis EDAX efectuados en las probetas muestran que en todas las películas están presentes tanto el fósforo como el indio.

Durante la deposición del compuesto se observan el crecimiento de cristales, la coalescencia de cristales aislados de diferente orientación, la formación de islas, la coalescencia de islas, la formación de granos y el crecimiento de los granos.

En la figura 5 se pueden observar cristales de InP depositados sobre sustratos de titanio y silicio grado electrónico obtenidos con un tiempo de deposición de 7 minutos.



a) Sustrato: Titanio (1000X)



b) Sustrato Silicio grado electrónico (1600X)

Figura 5. Cristales de InP depositados sobre sustratos de titanio y silicio grado electrónico.

En la figura 6 se puede observar una micrografía SEM de un grano de InP y en la figura 7 se puede ver un depósito de InP acumulado en el borde de una película sobre sustrato de silicio grado metalúrgico.



Figura 6. Micrografía SEM de un grano de InP depositado en el borde de una película. Sustrato: titanio 7 minutos de deposición horizontal (1600X)

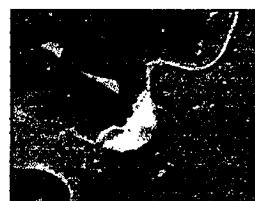


Figura 7. Micrografía SEM de depósito de InP acumulado en el borde de una película. Sustrato: silicio grado metalúrgico 7 minutos de deposición a 45° con respecto de la vertical (200X)

A temperaturas elevadas, en probetas de grafito, se observó que el tamaño de los cristales fue mucho mayor que en las probetas depositadas a

temperatura ambiente. Se observó que la temperatura no permanece constante durante las electrodeposiciones, en particular cuando se utilizan elevados tiempos de deposición.

En probetas colocadas en posición vertical o con alguna inclinación, el desprendimiento de las burbujas hacia la parte superior de la cuba electrolítica arrastra consigo parte del material depositado produciendo en algunos casos la acumulación del compuesto en el borde de las películas formando granos de variada morfología. La formación de granos también ocurre a elevados tiempos de deposición ($t > 30$ minutos)

ANÁLISIS CUANTITATIVO.

En los análisis dispersivos en longitud de onda efectuados en microsonda electrónica las concentraciones de fósforo e indio muestran una relación casi estequiométrica.

En la figura 8 se muestra la relación entre las concentraciones atómicas normalizadas de fósforo e indio presentes en probetas obtenidas sobre sustratos de titanio y grafito, derivada de la caracterización puntual del material en distintas zonas. Obsérvese que las rectas de regresión muestran una pendiente cercana a la unidad con coeficientes de correlación mayores a 0.9

IV CONCLUSIONES:

Con el equipo que se presenta se depositó fósforo de indio a partir de soluciones acuosas de hexafluorofosfuro de amonio y de cloruro de indio.

El pH pudo ser medido antes, durante y después de las deposiciones electroquímicas y registrados a intervalos prefijados mediante el software.

El dispositivo para el calentamiento de la periferia del vaso de precipitado mediante el alambre de la resistencia arrollado sobre el aislamiento de mica proporciona una mejor uniformidad de temperaturas en el borde.

Los análisis EDAX efectuados en las probetas muestran que en todas las probetas están presentes el fósforo y el indio en una relación cercana a la estequiometría.

Del análisis cuantitativo se puede concluir que no se observa influencia en la estequiometría del compuesto con el material del sustrato en sustratos de titanio y grafito.

La posición del sustrato incide en la deposición; sustratos hacia arriba favorecen el crecimiento de películas mientras que hacia abajo favorecen la formación de granos

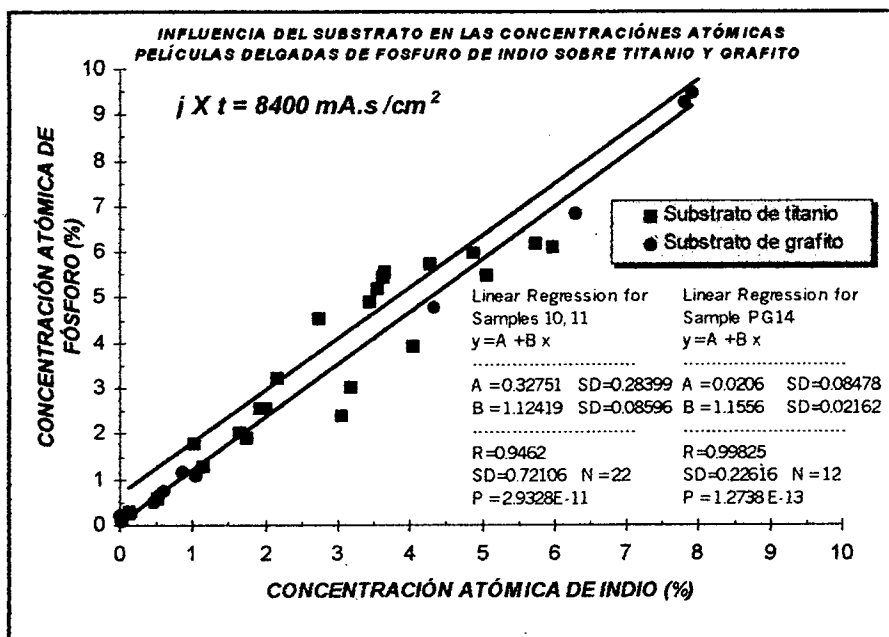


Figura 8. Concentraciones atómicas normalizadas de fósforo vs. indio presentes en probetas obtenidas sobre sustratos de titanio y grafito.

A altas velocidades de deposición el tamaño de los cristales observados es pequeño.

En las etapas de formación del compuesto se observan, cristales aislados, coalescencia de cristales, formación de islas, coalescencia de islas, crecimientos en forma de terrazas, formación de granos y crecimiento de los granos en volumen.

A temperaturas elevadas el tamaño de los granos es mayor que a temperatura ambiente para el mismo tiempo de deposición e igual densidad de corriente.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. Marcelo Marinelli por la colaboración en la construcción de la fuente de corriente constante. Un agradecimiento especial merecen las operarias del SEM Sras. Sara Novas y Silvia Domínguez por la paciencia y dedicación en la obtención de las

micrografías y EDAX utilizados en los estudios y los Sres. Ariel Danón y Rubén González por su valiosa colaboración en la caracterización puntual de algunas probetas. Un agradecimiento también merece la Ing. Alicia Ares por su permanente cooperación en las actividades efectuadas.

BIBLIOGRAFÍA:

- 1- Sahu, S.N. Structural, Optical and Electrical Properties of First Aqueous Electrodeposited InP Semiconductors Films. Solar energy Materials. North Holland (1990).
- 2 - Chandra S., Srivastava, N., and Sahu, S. N. Electrodeposited Tungsten Selenide Films. Phys. Stat. Sol (a) (1985)
- 3 - Perry's Chemical Handbook, 6ta. Edición
- 4 - Maissel, I. L. and GLANG, R. Handbook of Thin Film Technology. McGraw Hill (1970)