

ESPEORES DE PELÍCULAS DE FOSFURO DE INDIO ELECTRODEPOSITADAS CALCULADOS A PARTIR DE MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN ATÓMICA NORMALIZADA

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.

El fósforo de indio obtenido por electrodeposición sobre distintos sustratos fue caracterizado teniendo en cuenta la morfología y la composición. Se observaron diversas morfologías en los depósitos, tales como películas delgadas y pequeños cristales aislados. La formación depende de la naturaleza del material del sustrato. Los materiales utilizados como sustratos en estos experimentos fueron titanio, silicio y grafito. Los espesores de las películas de fósforo de indio fueron determinados a partir de mediciones de las concentraciones atómicas normalizadas. Los espesores calculados utilizando esta técnica estuvieron en muy buena concordancia con los resultados obtenidos por métodos interferométricos. La técnica es no destructiva y puede ser aplicable a películas opacas y a sustratos no reflectantes. En el presente trabajo se presenta el modelo empleado para el cálculo de los espesores de películas delgadas, y además, los resultados obtenidos son discutidos y comparados con los determinados mediante otras técnicas.

Electrodeposited Indium Phosphide on various substrate materials were characterized focusing on morphology and composition. The observed morphologies were thin films and isolated small crystals. The formation of either or both depended on the nature of the substrate material. The materials used in these experiments were Titanium, Silicon and Graphite. The thickness of the deposited Indium Phosphide were determined from normalized atomic concentration measurements. The calculated thickness using this technique was in very good agreement with the results obtained using interferometric methods in those applicable cases. The technique is non destructive and may be applied to opaque films or non reflectant substrates. In the present work the model employed for the calculation and the results are presented, discussed and compared with other techniques.

I. INTRODUCCIÓN

Composición y espesor son los dos parámetros comúnmente determinados en películas delgadas, particularmente en películas de compuestos semiconductores. En este trabajo se presentan los resultados de una técnica que permite obtener ambos parámetros. Este método está basado en la medición de las concentraciones atómicas normalizadas obtenidas mediante microsonda electrónica en conjunción con un modelo para el volumen de interacción entre el haz de electrones y el material que es objeto de análisis. La técnica fue aplicada a películas delgadas de fósforo de indio depositadas sobre diversos sustratos mediante un método de deposición electroquímico.

Los resultados fueron comparados y mostraron una buena correspondencia con los espesores medidos empleando un método interferométrico, en aquellos casos donde éste pudo ser aplicado. La presente técnica es una alternativa a los métodos ópticos interferométricos, es no destructiva y puede ser utilizada en aquellos casos donde el sustrato es no reflectante, o en películas opacas.

II. EL MODELO.

En el desarrollo del modelo para la interacción entre un haz de electrones incidentes sobre un material

formado por una película depositada sobre un sustrato, se supone que, para un área del orden del tamaño del haz de electrones, el sustrato tiene espesor uniforme, es un material puro, plano, y tiene una mínima rugosidad superficial. Además, se supone que en el volumen de análisis (volumen de interacción) la composición es uniforme en cada uno de los materiales, tanto en la película como en el sustrato. Si en un área en particular, las suposiciones anteriores no se cumplieren, los resultados obtenidos serán valores promedio de, tanto, la concentración cuanto el espesor.

La configuración con las suposiciones anteriores y la física de interacción entre un haz de electrones y el material se representa esquemáticamente en la figura 1. Se adoptan volúmenes de interacción con simetría axial y de forma esférica, lo cual puede no ser estrictamente cierto. En este cálculo y como se describe en detalle más adelante, formas cilíndricas para el volumen de interacción con el compuesto o película delgada también son consideradas. En la figura 1, s es el diámetro del círculo correspondiente a una sección del volumen de interacción en la interfaz entre la película delgada y el sustrato. Dicho volumen de interacción comienza en la parte superior de la película. Además, V_{InP}^* and $V_{Substrato}^*$ representan los volúmenes de interacción con la película y con el sustrato respectivamente.

Además, t es el espesor de la película a ser determinado.

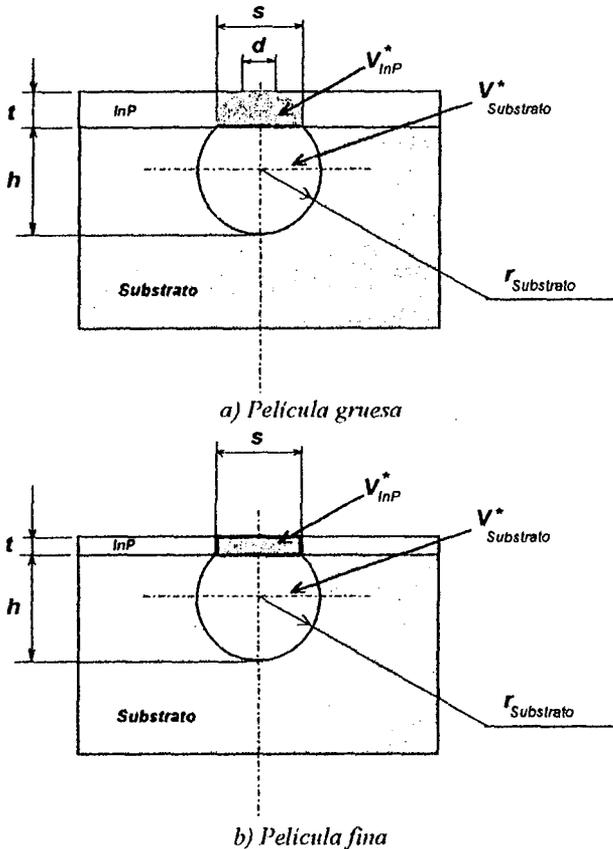


Figura 1. Representación esquemática de los volúmenes de interacción entre los electrones incidentes, película y sustrato suponiendo un volumen de interacción para la película de InP; a) en forma de segmento esférico truncado; b) cilíndrico.

El modelo requiere particulares diseños para el tamaño del haz de electrones y para el volumen de interacción básico, requiriendo además, correcciones debidas a la presencia de un material compuesto en la superficie como se describe a continuación.

Primero se supone un radio del volumen de interacción entre los electrones y cada uno de los elementos presentes, el cual depende de las propiedades del elemento y de la energía del haz incidente, toda vez que cada uno de los elementos presentes ve el mismo haz. Además, se calcula un volumen de interacción (volumen teórico) para cada elemento suponiendo que la muestra tuviera el 100% de dicho elemento. Luego es calculado el volumen de interacción para cada parte de la muestra (volumen corregido), es decir, para el sustrato y para la película. Para cada parte de la muestra se adopta una forma particular para el volumen de interacción. Para el sustrato, el volumen de interacción en todos los casos se adopta con forma de un segmento esférico truncado, como se puede observar en la figura 1. Para la película, en cambio, dos formas diferentes para el volumen de interacción son

consideradas, éstas son: una con forma de segmento esférico truncado y otra con forma de cilindro.

En el caso del sustrato, éste se adopta como un material 100% puro y la concentración medida será entonces la fracción de dicho material en el volumen de interacción total, ya que este último está formado por una película y un sustrato. Así, la contribución del material del sustrato al volumen de interacción total está dado por la expresión:

$$V_{Substrato}^* = \frac{X_{Substrato} \cdot V_{Substrato}}{100} \quad [\mu m^3] \quad (1)$$

Donde:

$X_{Substrato}$ = Concentración atómica normalizada del sustrato.
 $V_{Substrato}^*$ = Volumen de interacción con el sustrato para una concentración de 100%.

El volumen de interacción con la película es calculado suponiendo que la misma tiene una concentración atómica normalizada de fósforo de indio dada por las fracciones atómicas de indio y fósforo medidas a partir del microanálisis dispersivo en longitud de onda WDS y que está dada por:

$$X_{InP} = X_{In} + X_P \quad (2)$$

Donde:

x_P = concentración atómica normalizada de fósforo (%)
 x_{In} = concentración atómica normalizada de indio (%)

De esta manera, adoptando similares argumentos, la contribución parcial de indio y fósforo al volumen de interacción total puede ser escrito como:

$$V_{In}^* = \frac{X_{In} \cdot V_{In}}{100} \quad [\mu m^3] \quad (3)$$

$$V_P^* = \frac{X_P \cdot V_P}{100} \quad [\mu m^3] \quad (4)$$

De donde, el volumen de interacción para la película de fósforo de indio estará formado por la contribución de los volúmenes de interacción con cada elemento, esto es:

$$V_{InP}^* = V_{In}^* + V_P^* \quad [\mu m^3] \quad (5)$$

Para el cálculo de los volúmenes de interacción teóricos, el radio del volumen de interacción entre los electrones y un dado material se adopta de acuerdo a la relación dada por Castaing^[1]:

$$r_x = 0.033 \cdot (E^{1.7} - E_k^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} \quad [\mu m] \quad (6)$$

Donde:

E = energía de los electrones incidentes
 E_k = borde de absorción del elemento
 A = número atómico
 Z = peso atómico
 ρ = densidad del elemento

Despreciando la absorción de borde del elemento en comparación con la energía de los electrones incidentes E , la cual fue fijada en 20 keV, la ecuación (6) se puede escribir como:

$$r_x = 0.033 \cdot E^{1.7} \frac{A}{\rho Z} \quad [\mu m] \quad (7)$$

Es conveniente notar que la ecuación (7) no incluye el diámetro del haz de electrones incidente.

Substituyendo la densidad, el número atómico y el peso atómico de los elementos presentes en el material, el radio del volumen de interacción teórico puede ser calculado para cada elemento considerado. Por ejemplo, efectuando los cálculos para la película se obtiene que el radio de interacción para el fósforo es aproximadamente 5 veces más grande que para el indio.

Una vez que son conocidos los volúmenes de interacción para cada constituyente de la muestra, la siguiente etapa consiste en calcular las dimensiones geométricas de dichos volúmenes de interacción tanto para el sustrato como para la película.

Toda vez que el volumen de interacción para el sustrato se supone que tiene la forma de un segmento esférico truncado, la profundidad máxima de los electrones en el sustrato h es calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$h = \sqrt{\frac{V_{\text{sustrato}}^*}{\pi \cdot \left(r_{\text{sustrato}} - \frac{h}{3} \right)^2}} \quad (8)$$

Por consiguiente, el diámetro del círculo para la sección del volumen de interacción en la interfaz entre la película y el sustrato puede calcularse como:

$$s = \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{6 \cdot V_{\text{sustrato}}^*}{\pi \cdot h} - h^2 \right)} \quad (9)$$

Para calcular las dimensiones geométricas de la película, el volumen de interacción se adopta ya sea igual al volumen de un segmento esférico truncado o al volumen de un cilindro.

En el primer caso, si el volumen se supone igual al volumen de un segmento esférico truncado, el volumen V_{InP}^* , a partir de consideraciones geométricas será dado por:

$$V_{\text{InP}}^* = \frac{\pi}{8} \cdot t_{\text{InP}} \cdot \left(d_{\text{haz}}^2 + s_{\text{interfaz}}^2 + \frac{4}{3} \cdot t_{\text{InP}}^2 \right) \quad (10)$$

Donde:

d_{haz} = diámetro del haz de electrones incidente

s_{interfaz} = diámetro del círculo en la interfaz película-sustrato

t_{InP} = espesor de la película de fosforo de indio

Despreciando el diámetro del haz de electrones incidentes que es de aproximadamente $2 \times 10^{-3} \mu m$ en comparación con el diámetro del círculo en la interfaz s_{interfaz} , el espesor de la película de InP puede ser calculada mediante iteraciones sucesivas a partir de la siguiente ecuación:

$$t_{\text{InP}} = \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{8 \cdot V_{\text{InP}}^*}{\pi \cdot s_{\text{interfaz}}^2} - s_{\text{interfaz}}^2 \right)} \quad (11)$$

En el segundo caso, si la película es lo suficientemente delgada y el volumen de interacción con la película se supone cilíndrico, el volumen V_{InP}^* , para un diámetro igual al diámetro del círculo en la interfaz película - sustrato, está dado por:

$$V_{\text{InP}}^* = \frac{\pi}{4} \cdot s_{\text{interfaz}}^2 \cdot t_{\text{InP}} \quad (12)$$

la cual puede ser utilizada para calcular el espesor t_{InP} .

Como muestran los resultados presentados más adelante, para películas del orden de $1 \mu m$ de espesor, la discrepancia en el espesor calculado usando cualquiera de las dos suposiciones anteriores difiere a lo sumo en 0.5% que es menor que el error en la determinación de la concentración y cuyo valor es de 2%.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

a) Probetas.

Las probetas empleadas para las mediciones de concentración y espesor fueron obtenidas utilizando un método de electrodeposición que se describe en trabajos anteriores^{[2][3]}. Esencialmente, el método consiste en la deposición electroquímica galvanostática a partir de soluciones acuosas conteniendo InCl_3 y NH_4PF_6 . Los materiales empleados como sustratos fueron titanio, silicio y grafito cubriendo un rango de propiedades ópticas y físicas. Antes de la deposición los sustratos fueron pulidos mecánicamente con lija fina (1200) y con alúmina de grano fino. Posteriormente los sustratos fueron sumergidos durante 5 minutos en una solución 0.5 M de $\text{Na}(\text{OH})$, lavados primero con agua desmineralizada luego con acetona y finalmente secados.

b) Análisis cuantitativo.

Las películas de InP electrodepositadas sobre los sustratos fueron limpiadas y analizadas sin recubrirlas con ninguna película conductora. Los análisis cuantitativos fueron llevados a cabo en una microsonda electrónica marca CAMECA capaz de efectuar análisis químicos en un amplio rango de concentraciones desde 0.2% a 100% con una exactitud de $\pm 2\%$ ^[7]. Los espectros fueron registrados después de efectuar las correspondientes correcciones por señal de fondo, ruido

electrónico y deriva mediante el programa ZAF^[7] que contempla los efectos de número atómico Z, absorción A y fluorescencia secundaria F.

c) Método interferométrico.

A fin de comparar los resultados de los espesores calculados con el modelo, el espesor de las películas también fue medido utilizando un método interferométrico, en aquellas probetas donde pudo ser aplicado.

d) Método del balance de masa.

En todos los casos y particularmente en sustratos que no son reflectantes, el espesor de las películas fue estimado utilizando cálculos de balance de masa que proporcionan el espesor promedio como se detalla a continuación; suponiendo una eficiencia $\alpha=0.1$ ^[8] para el proceso de deposición electrofítica, la masa total de InP depositada sobre un área A puede ser escrita como:

$$\frac{M}{A} = j \cdot t \cdot E \cdot \alpha \quad [g \cdot cm^{-2}] \quad (13)$$

Donde:

j = densidad de corriente [A cm⁻²]
 t = tiempo de deposición [s]
 α = eficiencia de la corriente
 E = equivalente electroquímico del InP

Así, a partir de la ecuación (13) el espesor promedio de la película de InP puede ser calculado mediante la ecuación (14), esto es:

$$l = \frac{j \cdot E \cdot \alpha \cdot t}{\rho} \quad [cm] \quad (14)$$

Los siguientes valores fueron utilizados para el cálculo:
 ρ = densidad del InP a temperatura ambiente = 4.787 g cm⁻³
 α = eficiencia de la corriente = 0.1
 E = equivalente electroquímico del InP = 24.29 g/cq. (0.292 mg/C).

IV. CÁLCULOS NUMÉRICOS.

Para el cálculo de los espesores fue escrito un programa en QBASIC[®], incorporando las ecuaciones (1) a (12). Las concentraciones atómicas y los materiales del sustrato son los únicos valores de ingreso del programa y los valores de salida son los volúmenes de interacción con la película V^*_{InP} en μm^3 y los espesores estimados en micrones. Un diagrama de flujo simplificado del programa efectuado se muestra en la figura 2.



Figura 2. Diagrama de flujo del programa para el cálculo de espesores de películas de fosforo de indio depositadas sobre sustratos de diversos materiales.

V. RESULTADOS.

Las muestras utilizadas para las mediciones de espesor fueron obtenidas por electrodeposición del InP como se detalló anteriormente. El fosforo de indio electrodepositado sobre los diferentes sustratos forma películas que por lo general no cubren toda el área del sustrato y en la mayoría de los casos la película es policristalina.

En el caso de sustratos de titanio, además de películas se observan en algunas regiones pequeños aglomerados del compuesto que tienen un tamaño mucho mayor que el espesor de la película. Estos cristales son denominados "granos" debido a su apariencia.

Las concentraciones atómicas fueron determinadas para cinco probetas, tres de ellas con sustratos de titanio, una con sustrato de silicio y otra con sustrato de grafito. Las probetas y las condiciones de deposición son detalladas en la Tabla 1.

TABLA 1. PROBETAS Y CONDICIONES DE DEPOSICIÓN.

Probeta	Substrato	Tiempo de deposición (minutos)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	pH
1	titanio	7	20.0	15.0	2.00
2	titanio	15	19.8	15.5	2.00
3	titanio	30	20.1	16.0	2.03
4	silicio	7	20.0	15.0 <td 2.00	
5	grafito	7	20.1	15.0	2.00

Para el caso de probetas con substratos de titanio y comparando los resultados que se muestran en las figuras 3 a 5 se puede observar que los valores de espesores obtenidos usando la aproximación esférica usualmente arrojan valores cercanos a los obtenidos utilizando la aproximación cilíndrica para el volumen de interacción con la película. En todos los otros casos la geometría cilíndrica da valores menores del espesor que aquellos obtenidos utilizando la geometría hemiesférica. Además, la diferencia o discrepancia entre ambas aproximaciones se incrementa con el aumento del espesor.

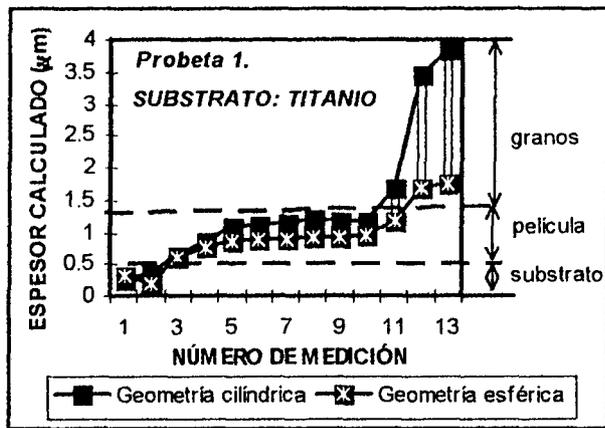


Figura 3. Espesor de película de InP calculado a partir de mediciones de concentración atómica en probeta 1.

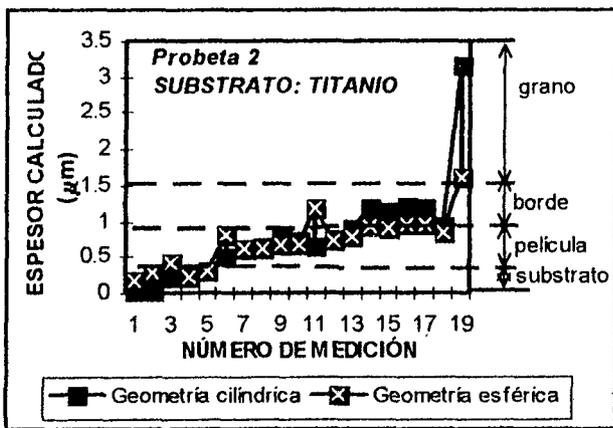


Figura 4. Espesor de película de InP calculado a partir de mediciones de concentración atómica en probeta 2.

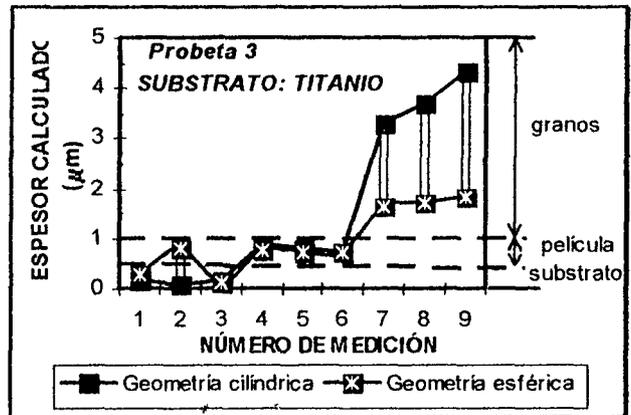


Figura 5. Espesor de película de InP calculado a partir de mediciones de concentración atómica en probeta 3.

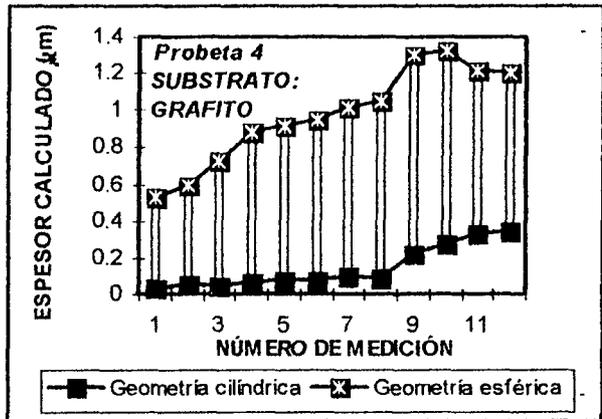


Figura 6. Espesor de película de InP calculado a partir de mediciones de concentración atómica en probeta 4.

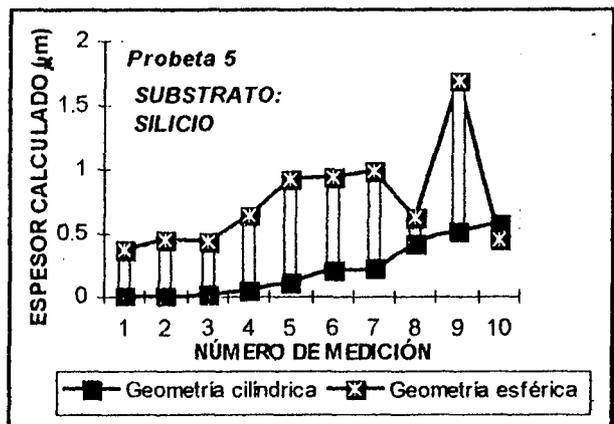


Figura 7. Espesor de película de InP calculado a partir de mediciones de concentración atómica en probeta 5.

Es conveniente notar que la diferencia relativa entre los métodos no es constante. También puede observarse en las figuras 3 a 5 que los valores más grandes de los espesores corresponde al tamaño de los "granos" de InP que se formaron sobre sustratos de titanio.

Comparando los resultados obtenidos y que se muestran en las figuras 3 a 5 con aquellos que se presentan en las figuras 6 y 7 se puede observar que la diferencia entre los espesores calculados usando ambas aproximaciones es mucho mayor en las figuras 6 y 7 que en las figuras 3 a 5.

Además, en las figuras 6 y 7 es la geometría esférica la que arroja los valores de espesores mayores, lo cual es opuesto a lo que ocurre en los casos de las figuras 3 a 5 donde la geometría cilíndrica arroja espesores ligeramente mayores que la esférica. Este diferente comportamiento puede ser atribuido a la diferencia en el material del sustrato así como también a las concentraciones de In y P presentes en la película. Las figuras 3 a 5 corresponden a probetas con sustrato de titanio mientras que la figura 6 y 7 corresponde a sustratos de silicio y de grafito respectivamente.

La propiedad macroscópica que cambia de un sustrato a otro es la densidad. A partir de esto puede concluirse que la discrepancia en el cálculo del espesor entre ambas geometrías adoptadas se incrementa cuando la densidad del material del sustrato disminuye. No se elaboran especulaciones físicas más allá del efecto de la geometría y densidad en los resultados.

VI. COMPARACIONES CON OTROS MÉTODOS.

Para propósitos de comparación en la tabla 2 se presentan otros resultados de los espesores obtenidos mediante otras técnicas.

Las estimaciones de espesores calculadas a partir de las consideraciones del balance de masa muestran una buena correspondencia para todos los casos excepto en el primero. Este material, como fuera mencionado antes, no cubre al sustrato en su totalidad y en consecuencia el área depositada fue estimada mediante microscopía óptica. Además, cabe mencionar que el espesor reportado a partir de mediciones de concentración atómica no representa una distribución normalizada del espesor en la película ya que las mediciones son determinadas en sitios puntuales de la película cubriendo un rango de espesores que abarca desde un valor mínimo hasta un valor máximo obtenido en cada muestra.

Otros resultados mostrados en la Tabla 2 en el caso de probetas con sustrato de titanio son los espesores medidos por interferometría. Es conveniente notar que las superficies de los otros dos sustratos no son reflectantes y en consecuencia los espesores no pudieron medirse mediante esta técnica. Para el caso de sustratos de titanio se observa una muy buena correspondencia con los valores de espesores calculados a partir de las mediciones de concentración en todo el rango de espesores.

Para los mayores valores de espesor, las mediciones están entre los valores de ambas aproximaciones, la cilíndrica y la esférica, lo que indica que el promedio entre ambas aproximaciones calculado por este método es una excelente aproximación para el espesor.

En la figura 8 se muestra la comparación entre los espesores promedio medidos por el modelo y los correspondientes estimados mediante el balance de masa, los cuales dan resultados muy próximos a los primeros.

TABLA 2. ESPESORES CALCULADOS CON EL MODELO Y MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS.

Probeta	j x t (mA · s / cm ²)	Espesores (µm)			Área del depósito (mm ²)
		Calculado por balance de masa (*)	Medido por interferometría (**)	Determinado mediante el modelo (***)	
1	8400	0.512	0.89 - 1.05	0.917 - 1.382	75
4	8400	0.512	---	0.210 - 0.745	70
5	8442	0.515	---	0.143 - 0.977	75
2	17820	1.098	1.19 - 1.50	0.882 - 1.025	25
3	36180	2.207	2 - 5	1.224 - 2.279	2.5

Observaciones:

(*) Espesor promedio teórico calculado mediante balance de masa.

(**) Espesores máximos y mínimos medidos por interferometría.

(***) Espesores máximos y mínimos medidos a partir de las concentraciones atómicas normalizadas de las películas.

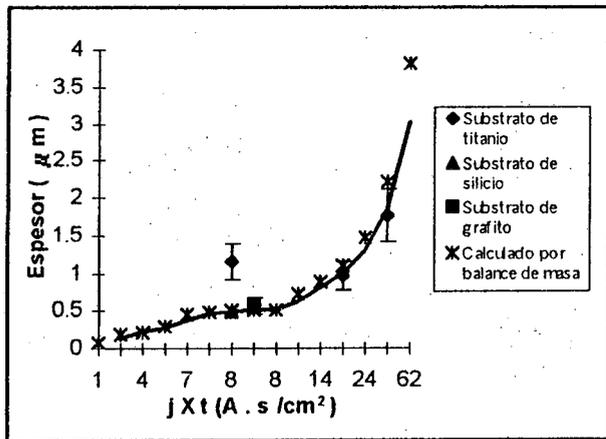


Figura 8. Comparación entre los espesores promedio medidos por el modelo y los correspondientes estimados mediante el balance de masa.

VII. SUMARIO Y CONCLUSIONES.

El espesor de películas de fosforo de indio electrodepositadas sobre sustratos de titanio, silicio y grafito fue calculado a partir de mediciones de concentración atómica normalizada.

Los resultados estuvieron en muy buena concordancia con aquellos obtenidos utilizando métodos interferométricos en aquellos casos donde pueden aplicarse y con los resultados obtenidos utilizando el método de balance de masa.

La mayor ventaja de la presente técnica es que puede ser aplicada a películas opacas, sustratos no reflectantes y además, es no destructiva.

Referencias

- 1 - R. Castaing. Advan. Electron. Electron Phys., 13 (1960) 317.
- 2 - S. Gueijman, C. Schvezov and A. Lamagna. Actas de la Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas. UNNE. Resistencia, Argentina, Tomo IV (1996) p 7.
- 3 - S. Gueijman, C. Schvezov and A. Lamagna. Anales de la Asociación Física Argentina. Enviado para su publicación (1996).
- 4 - S. N. Sahu. Journal of Materials Science Letters 8 (1989) 533.
- 5 - S. Gueijman, C. Schvezov and A. Lamagna. Actas de la Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas. UNNE. Resistencia, Argentina, Tomo IV (1996) p 197.
- 6 - S. Gueijman, C. Schvezov and A. Lamagna. Anales de la asociación Física Argentina. Enviado para su publicación (1996).
- 7 - G. L. Vigna. "Caracterización Puntual de los Materiales por Microsonda Electrónica". Instituto de Tecnología. Buenos Aires, Argentina. PMM/A 128/93. II - 47/95. (1993).
- 8 - S. Gueijman. Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología. Universidad General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina. (1997)