

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE
FOSFETO DE ÍNDIO INCORPORADOS COM ZINCO

Helio R. Moutinho, Neelkanth G. Dhere e Ra-
mesh G. Dhere

Instituto Militar de Engenharia - IME
Seção de Eng. e Ciência dos Materiais
Praça Gen. Tibúrcio, 80 - Urca
22290 - Rio de Janeiro - RJ

Descreve-se neste trabalho o estudo de
filmes finos de InP com a incorporação de Zn.

InP, Dopagem com Zn

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da escassez de petróleo e as limitações na redução do custo nas células solares de silício monocristalino, a pesquisa em materiais alternativos para a fabricação de células solares fotovoltaicas vem a cada dia que passa ganhando mais ênfase. Os materiais mais adequados seriam semicondutores de banda direta, com energia de banda proibida entre 1,30 e 1,50 eV¹ e baixo custo de fabricação. Filmes finos de InP, com banda proibida direta de 1,35 eV², depositados a vácuo pelo método de três temperaturas, apresentam essas três qualidades. Além disso, as experiências de formação de junção p-n entre InP tipo-p e CdS tipo-n tem mostrado boas perspectivas para a fabricação de células solares^{3,4}.

A incorporação, no InP, de elementos do grupo II, como o zinco, pode torná-lo tipo-p, desde que esses elementos ocupem posições substitucionais de átomos de índio na rede.

O objetivo do presente trabalho é a deposição a vácuo de filmes finos de InP, incorporados posteriormente com zinco através de difusão, analisando-se a composição, morfologia, estrutura cristalina e propriedades óticas e elétricas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de InP foram depositados por evaporação térmica dos elementos puros, fósforo e índio, utilizando-se o método de três temperaturas^{5,6}. Esse método relaciona a temperatura dos substratos e os fluxos dos vapores dos elementos, sendo que, controlando-se esses parâmetros, é possível a obtenção do composto sem a presença de fases dos elementos puros sobre os substratos. Com as condições utilizadas, haveria a condensação de Índio mesmo sem o fluxo de fósforo, enquanto, sem o fluxo de Índio, o fósforo não depositaria. Então, era necessário apenas a manutenção de um excesso de vapor de fósforo na câmara, de modo que, para cada átomo de Índio adsorvido, existisse sempre pelo menos um átomo de fósforo pronto para a reação.

O conjunto utilizado para a deposição dos filmes de InP é mostrado na figura 1.

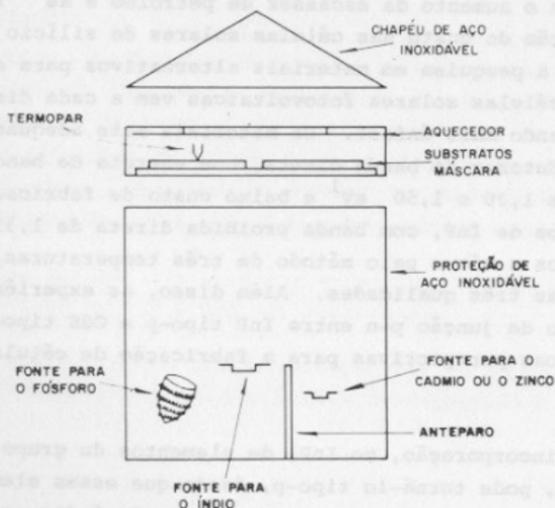


Figura 1: Conjunto utilizado nas deposições de fosfeto de índio.

Antes das deposições de InP foram feitas experiências para escolher-se os melhores tipos de fontes para a evaporação de fósforo e índio. Decidiu-se, para a evaporação de fósforo, utilizar-se um cadinho de alumina aquecido externamente por um filamento de tungstênio e, para a evaporação de índio, uma barquinha de molibdênio.

As deposições de InP foram feitas sobre substratos de vidro aquecidos por um aquecedor feito com mica e fita Kanthal.

Após as deposições era feito um recozimento nos filmes com o objetivo de diminuir a densidade de defeitos.

Nas experiências de difusão foram utilizados os filmes de InP encapsulados a vácuo em ampolas de quartzo juntamente com pedaços de fósforo e zinco. A finalidade do fósforo era compensar a perda desse elemento pela superfície do InP devido ao aquecimento durante a difusão. Para as experiências de difusão foram utilizados dois tipos de fornos: um comercial, com um único controle de temperatura, e outro construído no laboratório, com mica, fita Kanthal, aço inoxidável e isoladores de cerâmica, possuindo duas regiões com controle de temperatura independentes.

Nos filmes obtidos foram feitas análises de composição, por fluorescência de raios-X, morfologia, por microscopia eletrônica de varredura, estrutura cristalina, por difração de raios-X, propriedades óticas e espessura, pela técnica de absorção ótica, e propriedades elétricas, por medidas de resistividade e efeito Hall.

A técnica de absorção ótica permite, pela análise das intensidades de um feixe de radiação antes e após atravessar um filme fino, determinar-se as energias da banda proibida e dos níveis de impureza no seu interior^{7,8,9} e a espessura do filme¹⁰.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

3.1 - Deposição de InP

Durante as deposições de InP os substratos foram mantidos a 350°C . Após as deposições era feito um recozimento nos filmes a temperatura de 295°C por 30 minutos. A temperatura de recozimento não podia ultrapassar 300°C , pois a partir daí ocorre a evaporação preferencial de fósforo da superfície dos filmes¹¹.

As taxas de deposição variaram de 6 a $17 \text{ \AA}/\text{seg}$ e a razão entre átomos de fósforo e índio evaporados de 10 a 50, não observando-se alterações nas propriedades dos filmes devido a essas variações.

3.1.1 - Morfologia e estrutura cristalina

Os primeiros filmes obtidos possuíam coloração não uniforme. Análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostraram que as cores diferentes correspondiam morfologias diferentes. As figuras 2 e 3 mostram duas regiões de um filme depositado sobre um substrato de $26 \times 13 \text{ mm}^2$, mostrando duas morfologias bem diferentes. Esse problema foi atribuído ao aquecimento não uniforme dos substratos durante a deposição, provocado pelo uso de mica inadequada na construção do aquecedor. Foi, então, construído um novo aquecedor com mica de melhor qualidade. Os problemas de coloração desapareceram e as análises no MEV mostraram que os filmes possuíam morfologia uniforme e tamanhos de grão entre $0,65$ e $0,95 \mu\text{m}$. A figura 4 mostra a morfologia característica de um filme fino de InP depositado a 350°C .

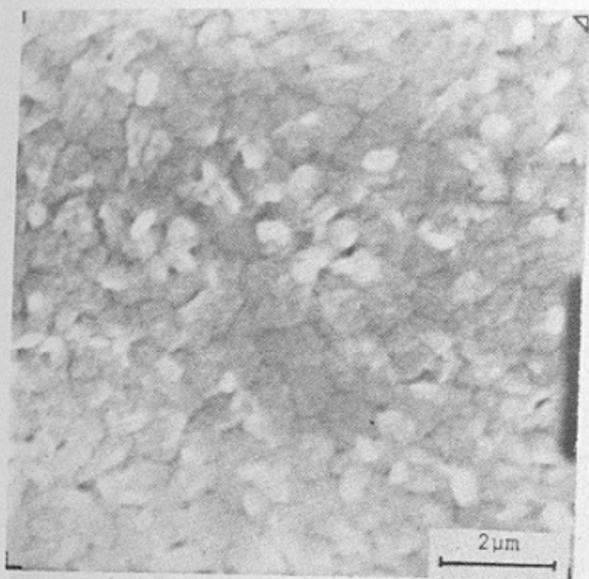


Figura 2: Morfologia de um filme depositado com aquecimento não uniforme. Mesmo substrato que figura 3. 10.000 X.

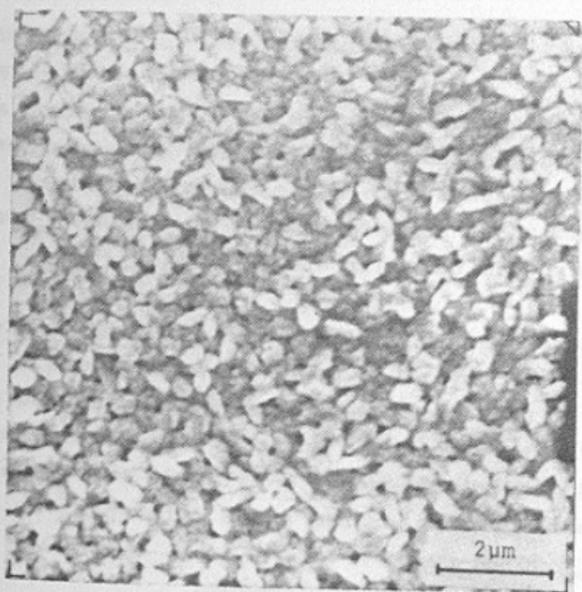


Figura 3: Morfologia de um filme depositado com aquecimento não uniforme. Mesmo substrato que figura 2. 10.000 X.

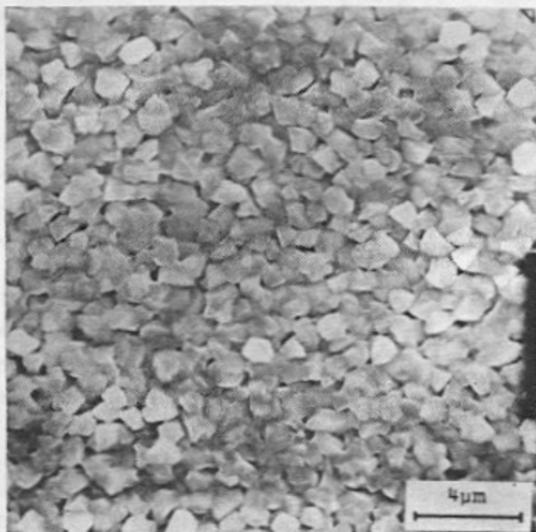


Figura 4 : Morfologia de um filme de fosfeto de índio intrínseco depositado a 350°C . 5.000 X.

As análises de difração de raios-X mostraram apenas picos referentes à estrutura do InP, sem detectar nenhuma ou tra fase, e que esses filmes não possuíam textura. Análises de algumas amostras por microsonda de raios-X confirmaram que os filmes eram estequiométricos.

Como mencionado anteriormente, mesmo sem a presença do fluxo de fósforo haveria a condensação de índio. Isso foi confirmado em uma deposição onde o fósforo acabou antes do final. A figura 5 mostra a morfologia do filme resultante, com ilhas de índio puro sobre o filme de InP. Análises de difração de raios-X mostraram picos referentes às estruturas do InP e do In puro.

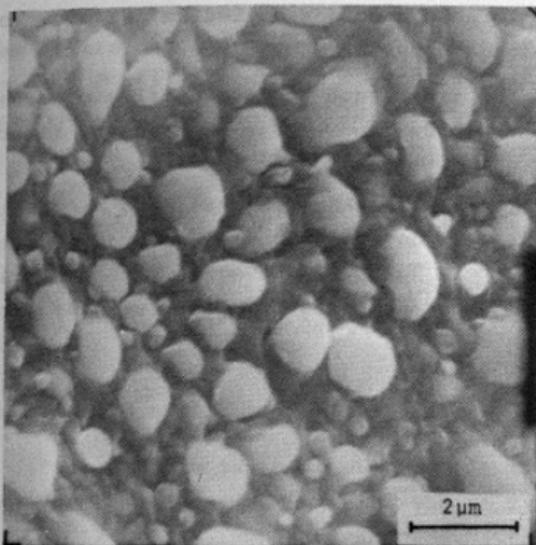


Figura 5: Morfologia de um filme de fosfeto de índio com ilhas de índio. 10.000 X. Inclinação de 35° .

3.1.2 - Absorção ótica

Um espectro de absorção ótica típico de um filme de InP é mostrado na figura 6.

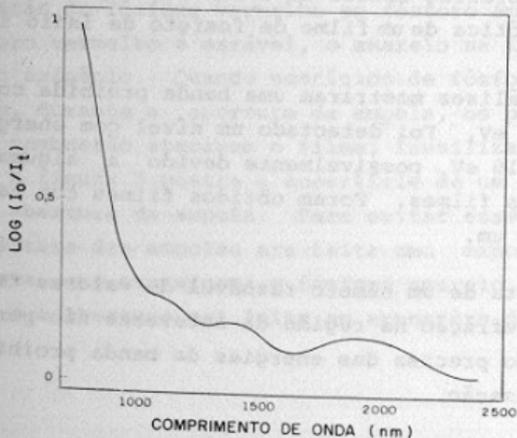


Figura 6: Espectro de absorção ótica de um filme de fosfeto de índio intrínseco.

A posição dos máximos e mínimos na figura 6, juntamente com os valores conhecidos do índice de refração, permitem o cálculo da espessura do filme.

O gráfico final, que permite o cálculo da banda proibida e dos níveis de impureza, é mostrado na figura 7.

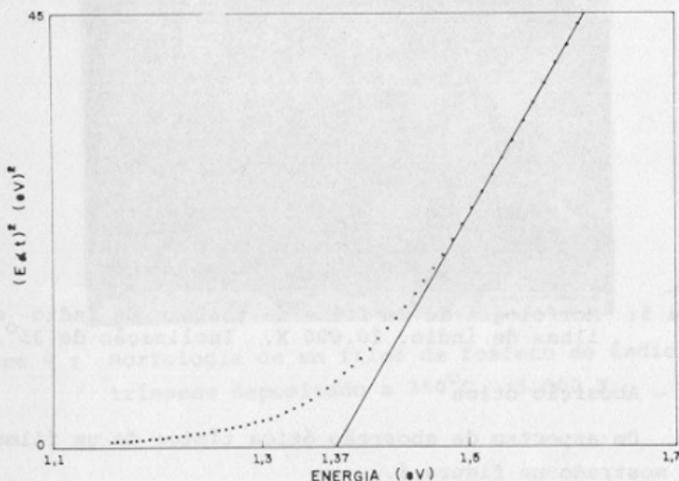


Figura 7: Gráfico obtido da análise do espectro de absorção óptica de um filme de fosfato de índio intrínseco.

As análises mostraram uma banda proibida com valor médio de 1,37 eV. Foi detectado um nível com energia de ionização de 0,10 eV, possivelmente devido a alguma impureza presente nos filmes. Foram obtidos filmes com espessura entre 0,3 e 2 μm .

A falta de um número razoável de valores tabelados do índice de refração na região de interesse não permitiu uma determinação precisa das energias da banda proibida e do nível de ionização.

3.1.5 - Propriedades Elétricas

Foram feitas deposições de ouro sobre as extremidades dos filmes de InP utilizados para medidas elétricas, de modo a obter-se um bom contato elétrico com o sistema de medidas.

As análises mostraram uma resistividade entre 0,8 e 8 Ωcm , uma concentração de portadores entre $2 \cdot 10^{17}$ e $8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} e uma mobilidade entre 3 e 10 $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$. Todos os filmes analisados eram tipo-n, como observado normalmente na literatura.

3.2 - Difusão de Zn em Filmes de InP

Nas difusões foram variados os tempo de difusão, entre 20 e 240 minutos, a temperatura das massas de zinco e fósforo, entre 500 e 770°C, a temperatura dos substratos, entre 450 e 770°C, a massa de Zn, entre 0,10 e 11,6 mg, a massa de P, entre 0 e 10 mg, e a pressão medida na entrada da bomba antes do encapsulamento, entre $8 \cdot 10^{-5}$ e $2 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Nas experiências realizadas com temperaturas a partir de 600°C foi necessário um procedimento especial para a abertura das ampolas, pois a partir dessa temperatura havia a transformação do fósforo vermelho em fósforo amarelo. Enquanto o fósforo vermelho é estável, o amarelo se inflama ao contato com o oxigênio. Quando vestígios de fósforo amarelo se inflamavam, durante a abertura da ampola, os produtos resultantes da combustão atacavam o filme, inutilizando-o para as medidas. A figura 8 mostra a superfície de um filme afetado durante a abertura da ampola. Para evitar esse problema, antes da abertura das ampolas era feita uma exposição sob luz ultravioleta, que transforma o fósforo amarelo em fósforo vermelho, e a abertura era feita em atmosfera de nitrogênio.

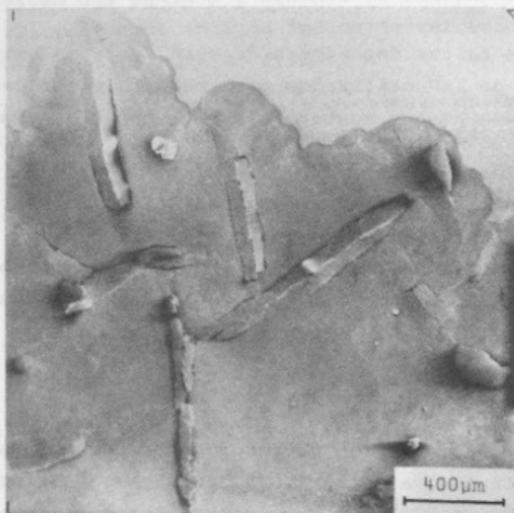


Figura 8: Morfologia de um filme de fosfeto de índio afetado após a abertura da ampola. 50 X.

Nas amostras era feita uma gravação química, com 1% de bromo em metanol, para retirada da camada superficial, que era a mais afetada durante a difusão e o resfriamento da ampola.

O vácuo no interior da ampola era muito importante para o resultado das difusões. Nas primeiras experiências, quando a pressão na entrada da bomba era maior que 10^{-5} Torr, a difusão não ocorria, não sendo observadas mudanças nas propriedades dos filmes. Quando trocou-se o sistema de vácuo, conseguindo-se vácuo na ordem de 10^{-6} - 10^{-7} Torr, esse problema foi resolvido. O que provavelmente acontecia era uma interação do zinco com a atmosfera da ampola, não sobrando material para a difusão.

3.2.1 - Composição

Medidas qualitativas de fluorescência de raios-X mostraram que o zinco se incorporou aos filmes de InP em pequenas quantidades.

3.2.2 - Morfologia e Estrutura Cristalina

A morfologia dos filmes não foi alterada com a introdução de zinco, nem foram encontrados outros picos de difração que não os pertencentes à estrutura do InP.

3.2.3 - Absorção Ótica

As análises mostraram que o valor de 1,37 eV da banda proibida não foi alterado. Foi detectado o nível de ionização com 0,10 eV e, em algumas amostras, um outro com energia de 0,05 eV.

3.2.4 - Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas foram bastante alteradas com a introdução de zinco nos filmes. A única medida de efeito Hall obtida foi realizada em uma amostra com temperaturas das massas e substratos de aproximadamente 560°C e tempo de difusão de 60 minutos. A concentração foi de $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a mobilidade de $3 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a resistividade de $2.10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$ e o filme era tipo-n. Para temperaturas de difusão acima de 600°C foi observada uma tendência da resistividade elevar-se a um valor constante em torno de $10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$, sem sofrer influência da variação dos outros parâmetros (Tabela 1). Essa alta resistividade impediu a obtenção de outras medidas de efeito Hall.

TABELA 4: Resistividade dos filmes com parâmetros usados na difusão.

θ_m (°C)	θ_s (°C)	t (min)	m_{Zn} (mg)	m_{P} (mg)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)
600	600	90	0,20	0,98	1.10^4
625	626	45	0,93	0,99	1.10^4
700	700	20	0,33	0,97	2.10^4
700	700	20	0,10	1,03	2.10^4
700	700	30	0,96	1,00	9.10^3
700	700	30	0,13	0,48	5.10^4

θ_m, θ_s - Temperatura das massas e dos substratos durante a difusão, respectivamente.

t - Tempo de difusão

m_{Zn} - Massa de zinco colocada na ampola

m_{P} - Massa de fósforo colocada na ampola

ρ - Resistividade

3.3 - Considerações Finais

Duas hipóteses foram formuladas para explicar-se os resultados obtidos. A primeira supõe que em vez dos átomos de Zn ocuparem posições substitucionais de átomos de In na rede eles introduzem defeitos estruturais no filme que, segundo Sloope e Tiller¹², podem agir como níveis a ceitadores, explicando, dessa forma, a diminuição da con centração de eletrons no filme, pela compensação de porta dores, e, conseqüentemente, o aumento da resistividade.

A segunda hipótese baseia-se em um trabalho de Zanio e Fraas¹³, que tentaram depositar filmes de InP mono e po licristalinos tipo-p. Eles só obtiveram êxito no caso de filmes monocristalinos. Todos os filmes policristalinos foram tipo-n. A explicação dada por eles foi que os con tornos de grão eram tipo-n. A alta concentração de eletrons nos contornos poderia ser devido a uma maior con centração de vacâncias de fósforo nessas regiões. Segundo Ja ras e Brand, vacâncias de fósforo no InP são equivalentes a impurezas doadoras¹⁴. Aplicando-se essa teoria ao pre sente trabalho teria-se que, com a introdução de Zn, o in terior dos grãos tornava-se tipo-p enquanto, devido a alta dopagem, os contornos continuavam tipo-n. Com isso, havia a formação de junções p-n entre os grãos e os contornos. Então, nas medidas elétricas, a corrente impossibilitada de atravessar as junções só podia passar pelos contornos. Como a área dos contornos é bem menor que a dos grãos isso explicaria o grande aumento observado na resistividade dos filmes.

O nível com energia de 0,05 eV, encontrado em algu mas amostras, tanto poderia ser o nível aceitador devido aos defeitos quanto o devido a ocupação de sítios de In por Zn no interior dos grãos.

A segunda hipótese explicaria porque, utilizando o mesmo método, Hooper et al.¹⁵ conseguiram dopar pastilhas de InP monocristalino tipo-n, tornando-as tipo-p. Segundo ainda esta hipótese, seria possível a construção de uma

célula solar utilizando-se esses filmes, bastando para isso que os tamanhos dos grãos fossem da ordem da espessura da camada tipo-p necessária, de 1 a 2 μm , de modo que a corrente não tivesse que atravessar nenhum contorno de grão no filme de InP.

4. CONCLUSÕES

Filmes finos de InP podem ser depositados pela evaporação simultânea e independente de fósforo e índio, utilizando-se o método de três temperaturas.

Os filmes de InP possuem morfologia uniforme, são equiômétricos, não apresentam textura, possuem banda proibida de 1,37 eV, resistividade entre 0,8 e 8 Ωcm , concentração de portadores entre $2 \cdot 10^{17}$ e $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, mobilidade entre 3 e 10 $\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e são tipo-n.

Os filmes de InP incorporados com zinco não apresentam mudança na morfologia, estrutura cristalina e energia da banda proibida, enquanto a sua resistividade aumentou várias ordens de grandeza.

De acordo com as hipóteses formuladas os filmes de InP incorporados com zinco não são tipo-p devido as impurezas não ocuparem posições substitucionais de átomos de Índio na rede ou possuem contornos de grão tipo-n, devido a impossibilidade de dopagem desses contornos, e grãos tipo-p, formando-se junções p-n entre os contornos e os grãos.

De acordo com a hipótese de dopagem tipo-p dos grãos, com os contornos permanecendo tipo-n, seria possível a construção de uma células solar usando-se esses filmes, desde que o tamanho de grão fosse da ordem da espessura da camada de InP, que seria de 1 a 2 μm .

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Ministério do Exército e Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, através do Centro de Pesquisas de Materiais do IME.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 - J.J. Loferski, *J. Appl. Phys.*, 27 (1956) 777.
- 2 - M. Cardona, K.L. Shaklee e F.H. Pollak, *Phys. Rev.*, 154 (1967) 696.
- 3 - K.J. Bachmann, E. Buehler, J.L. Shay e S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 29 (1976) 121.
- 4 - J.L. Shay, S. Wagner, K.J. Bachmann e E. Buehler, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 614.
- 5 - K.G. Gunther, *The Use of Thin Films in Phys. Investigations*, editado por J.C. Anderson, Academic Press, Londres (1966) 219.
- 6 - L.I. Maissel e R.Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, N.York (1970) 1-90, 1-91.
- 7 - E.J. Johnson, *Semiconductors and Semimetals*, vol. 3, editado por R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, Nova York (1966) 168.
- 8 - E.J. Johnson, *Ibid.* p. 205.
- 9 - O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover, Nova York (1965) 46-53.
- 10 - J.C. Manificier, J. Gasiot e J.P. Fillard, *J. Phys. E: Scientific Instruments*, 9 (1976) 1002.
- 11 - C.R. Bayliss e D.L. Kirk, *Thin Solid Films*, 29 (1975) 97.
- 12 - B.W. Sloope e C.O. Tiller, *J. Appl. Phys.*, 38 (1967) 140.
- 13 - K. Zanio e L. Fraas, *Quarterly Report of Hughes Research Labs.*, 4 (1977) 1.
- 14 - M. Jaros e S. Brand, *Phys. Rev. B*, 14 (1976) 4494.
- 15 - A. Hooper, B. Tuck e A.J. Baker, *Solid - St. Electron.*, 47 (1974) 531.