

# JUNTURAS Si-POROSO/SnO<sub>2</sub>:F. EFECTO DEL DOPAJE EN LAS PROPIEDADES ELECTRICAS Y ESTRUCTURALES

## POROUS SILICON/SnO<sub>2</sub>:F JUNCTION. EFFECT OF DOPING ON THE ELECTRICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES

**F. Garcés<sup>1\*</sup>, L. N. Acquaroli<sup>1</sup>, A. Dussan<sup>3</sup>, R. R. Koropecski<sup>1</sup>, R. D. Arce<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Grupo de Física de semiconductores (INTEC-CONICET) - Universidad Nacional del Litoral  
Güemes 3450 (3000) -Santa Fé – Santa Fé, Argentina

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia  
*e-mail: fgarcés@intec.unl.edu.ar*

Recibido 20/12/2011; aprobado 31/05/2012

En este trabajo se presentan resultados de la caracterización eléctrica y estructural de junturas del tipo Schottky, obtenidas a través de la deposición de SnO<sub>2</sub>:F sobre silicio poroso, utilizando la vía Sol-Gel como mecanismo de deposición. Parámetros estructurales del SnO<sub>2</sub>, como el parámetro de red y el tamaño de cristal fueron relacionados con la concentración del dopante. También se analizaron los efectos de este dopante (F) sobre algunas propiedades eléctricas como: la resistencia en serie, factor de idealidad, corriente de saturación inversa y corriente foto generada.

Palabras Claves: Diodo Schottky, Silicio poroso, TCO, Sol-Gel.

In this work we present the electrical and structural characterization of a Schottky junction obtained through the deposition of SnO<sub>2</sub>:F on porous silicon, using the sol-gel as a deposition method. Two fundamental structural parameters of SnO<sub>2</sub>, the lattice parameter and the crystallite size, were studied in correlation with the dopant concentration. We analyzed the effects of the dopant (F) on the electrical properties of the junction, such as series resistance, ideality factor, reverse saturation current and photogenerated current.

Key Word: Schottky Diode, porous silicon, TCO, Sol-Gel.

### I. INTRODUCCIÓN

Las heteroestructuras compuestas de silicio poroso y óxidos transparentes conductores (Transparent Conductive Oxide, TCO) como el SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. han sido de gran interés durante los últimos años, dado que este tipo de compuestos permite una gran variedad de propiedades como la emisión de luz por largos periodos de tiempo <sup>(1)</sup>, la realización de contactos eléctricos con el volumen de la película porosa mejorando la eficiencia en la electroluminiscencia <sup>(2)</sup> y también permite la implementación de estructuras con propiedades particulares de sensor <sup>(3)</sup>.

Los óxidos utilizados para este tipo de dispositivos suelen tener agregados que funcionan como dopantes. En el caso del SnO<sub>2</sub> estos elementos pueden ser el F, el Cl o el Sb. La inserción de estos dopantes en el TCO (Transparent Conductor Oxide) modifica la estructura del óxido alterando las propiedades estructurales y eléctricas del material <sup>(4)</sup>.

La síntesis de estos óxidos transparentes conductores normalmente se realiza por medio de técnicas como CVD <sup>(5)</sup>, y también por spray pirolisis <sup>(6)</sup>. Estas técnicas permiten la obtención de materiales con altos grados de homogeneidad, principalmente para la elaboración de películas delgadas. Pero la aplicación de estos métodos en la inserción del óxido conductor en la red porosa del

silicio no provee buena homogeneidad en la composición y además el cubrimiento no es muy efectivo <sup>(7)</sup>. Es por esto que se requieren de otras alternativas de síntesis para la obtención de heteroestructuras del tipo semiconductores porosos/TCO. Una de éstas es la síntesis vía sol-gel <sup>(8)</sup>. Esta técnica ha adquirido recientemente gran interés para la fabricación de materiales basados en óxidos metálicos como el SnO<sub>2</sub> <sup>(7)</sup>. Esto se debe a que el método posee varias ventajas como: la capacidad de ajustar la composición de los compuestos de interés, la implementación del equipo es simple y de bajo presupuesto y una gran parte del proceso se realiza a baja temperatura.

En este trabajo se presentan resultados obtenidos durante la fabricación de heteroestructuras de Al/c-Si/Si-p/SnO<sub>2</sub>:F, modificando la hidrofobicidad del silicio poroso por medio de una molécula orgánica (HTBA, Hidróxido de Tetrabutyl Amonio) lo que permitirá la deposición del óxido metálico (SnO<sub>2</sub>). También la síntesis de una serie de dispositivos con diferentes niveles de dopaje, permitió ver el efecto de este agregado en las propiedades eléctricas de la juntura.

La caracterización de estas estructuras se realizó por medio de la utilización de técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electronic

\* Autor al que debe dirigirse la correspondencia.

Microscopy), difracción de rayos X (XRD, X-ray diffraction) y mediciones de curvas corriente-voltaje del dispositivo formado.

## II. MÉTODOS

La fabricación de estos dispositivos se inició con la obtención del sustrato del silicio poroso (SP). En este caso el SP se obtiene por anodización electroquímica de una oblea de silicio cristalino tipo p (25.5-42.5  $\Omega\cdot\text{cm}$ ), con orientación cristalina (100). Para este ataque se utilizó una parte de un electrolito ácido (Acido fluorhídrico (HF) 49%) y nueve partes de un solvente orgánico aprótico (N,N Dimetil formamida (DMF)). La anodización se llevó a cabo usando una corriente de 5 mA durante 600 s. Cabe mencionar que previo a este proceso se realiza un contacto trasero al sustrato poroso, evaporando una película de aluminio 99%. La evaporación se hace con el sustrato caliente (330°C) a efectos de asegurar un contacto óhmico. El sustrato obtenido es sometido a una funcionalización de la matriz porosa con un tratamiento en medio básico de una solución de Hidróxido de Tetrabutil Amonio (HTBA) al 0.05% durante 15 minutos en un baño de ultrasonido.

Luego de tener el sustrato poroso en condiciones de interaccionar con compuestos polares, se procede a la síntesis del óxido transparente y conductor (TCO). Este TCO fue sintetizado a través de la vía So-Gel, partiendo del compuesto iónico como fuente del metal a hidroxilar. La sal utilizada, el ( $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) fue preparado en solución etanólica con una concentración de 0.042 M. Esta solución fue llevada a 65°C durante 60 min. hasta tener el metal hidroxilado. Paralelo a este proceso se preparó una solución de  $\text{NH}_4\text{F}$ /Etanol con concentraciones que variaron entre 0 a 16 por ciento en peso de F respecto al Sn. Este rango de concentraciones corresponde a una relación que denominamos  $C_F$  que va desde 0 hasta 1 átomo de F por cada átomo de Sn. Se debe tener en cuenta que esta es la relación existente en las soluciones preparadas y no necesariamente en el depósito resultante. Finalmente la mezcla de ambas soluciones se lleva a 65°C durante 30 min. y agitación constante.

La deposición del  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  se realiza sumergiendo el sustrato de silicio poroso en la solución del TCO durante 30 min. a 60°C, posteriormente se procede a una homogenización del depósito utilizando un rotador (spinner) durante 30 s y con velocidad rotacional de 3000 rpm. Subsiguientemente se realiza un secado a una temperatura de 80°C, para eliminar los residuos de solventes orgánicos aún presentes en la red porosa. Luego el material fue sometido a un recocido en un horno RTA (Rapid Thermal Annealing), que permite ejecutar una rampa de temperatura que logra ir de 25°C a 400°C en 5 min., manteniéndolo luego a esta temperatura durante 10 min. Finalmente se sube la temperatura a 550°C en 5 min. y permaneciendo en ese valor por 5 min.

Los dispositivos fabricados fueron caracterizados estructuralmente por medio de un equipo de difracción de rayos X, marca Panalytical X'Pert PRO MPD. La

penetración del óxido conductor en la matriz porosa del silicio, se confirmó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL modelo J5M-35C.

Para obtener las curvas J-V características de la juntura se utilizó la configuración tipo sándwich que se muestra en la Fig. 1. Las mismas estructuras se midieron bajo iluminación. Para ello se utilizó una lámpara del tipo tungsteno-halógeno de 50W colocada a una distancia de 11 cm de la muestra.

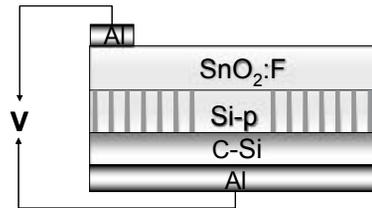


Fig. 1. Configuración tipo sándwich del dispositivo.

## III. DISCUSION Y RESULTADOS

En la figura 2 se observan los espectros de difracción de Rayos X para los diferentes dopajes. Se puede apreciar un pico prominente en la orientación (110). Las otras orientaciones que se muestran, presentan intensidades relativas acordes a los patrones de la fase casiterita con referencia 01-072-1147 reportados en la base de datos de Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), indicando que no existen orientaciones preferenciales para la fase tetragonal del  $\text{SnO}_2$  en la estructura porosa del silicio. Adicionalmente se puede observar la presencia de otra serie de picos que no forman parte del TCO. Estos estarían asociados a algunas orientaciones del silicio generadas durante el proceso de anodizado y en la etapa de recocido del dispositivo <sup>(9)</sup>.

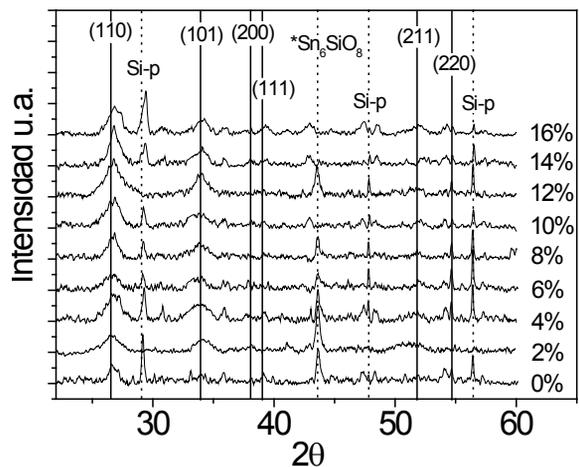


Fig. 2. Espectros DRX para las concentraciones de Flúor utilizadas.

A pesar de que el SP es crecido a partir de un sustrato monocristalino, con orientación (100) es posible observar picos que no se corresponden con esta orientación. Este fenómeno ha sido reportado previamente y es atribuido a diferentes causas: la

oxidación del silicio poroso <sup>(10)</sup>, distorsión de los microcristales <sup>(11)</sup>, o una distribución aleatoria de los microporos <sup>(12)</sup>. Se los ha identificado como Si-p en la Fig. 2.

Además de estos picos atribuidos al sustrato de silicio poroso, hay un segundo pico que no forma parte de los planos de difracción del SnO<sub>2</sub>. Este pico aparece cerca de 44° y podría deberse a la formación de un silicato (Sn<sub>6</sub>SiO<sub>8</sub>), de acuerdo a la base de datos mencionada previamente.

En la Fig. 2 se puede apreciar el pico correspondiente al plano (110) del SnO<sub>2</sub> superpuesto con una línea llena que indica la posición teórica de este pico. Se observa un leve corrimiento en 2θ hacia ángulos mayores conforme aumenta la concentración de flúor. Esto es un indicio de que en la celda del SnO<sub>2</sub> hay un cambio estructural atribuido al parámetro de red. Se calculó las distancias entre átomos utilizando el formalismo de de Bragg (ver ec.(2)).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2)$$

donde 2θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión λ es la longitud de onda de l os rayos X y d es la distancia entre planos.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

La distancia entre planos calculada con la Ec. 3 corresponde a la fase tetragonal (a=b, c) del SnO<sub>2</sub>.

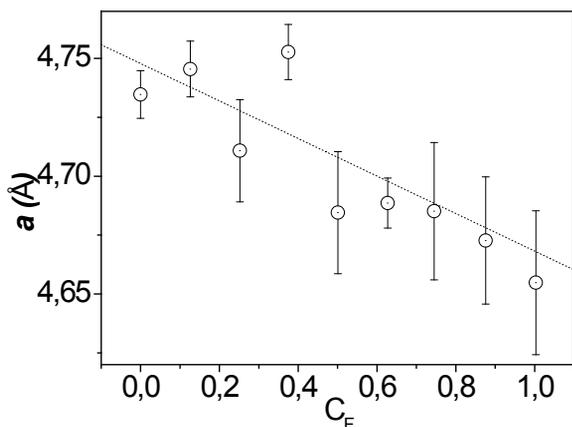


Fig. 3. Parámetro de red a=b en función de la concertación de Flúor.

Los resultados del cálculo se aprecian en la Fig. 3. Se evidencia un descenso del parámetro de red (a=b) con el aumento en la concentración de Flúor.

Esto podría estar asociado a la sustitución de átomos de oxígeno (1.54 Å) por flúor (1.31 Å). Por consiguiente la distancia entre átomos es alterada, resultando en una disminución de este parámetro <sup>(13)</sup>.

Utilizando el ensanchamiento de los picos de difracción a la altura media de estos y recurriendo a la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de los

cristales para los planos de difracción presentes en el material. Se obtuvieron valores entre 75 Å y 150 Å. Estos valores son pequeños comparados con otros trabajos <sup>(13,14)</sup> en donde el depósito se realiza sobre superficies planas. En nuestro caso este efecto se atribuye al sustrato de silicio poroso utilizado ya que influye sobre el tamaño de las partículas, las cuales se nuclean formando una estructura homogénea como se muestra en la micrografía SEM en la Fig. 4 <sup>(15)</sup>.

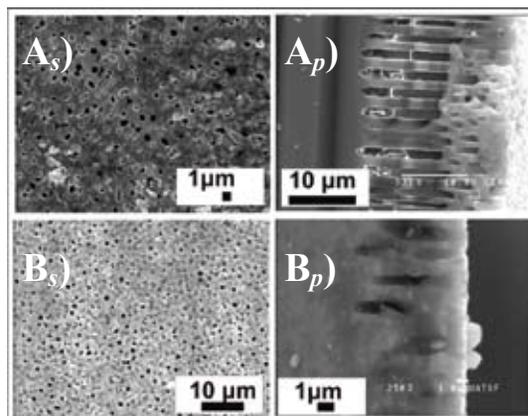


Fig. 4. Imagen SEM, deposito de SnO<sub>2</sub>:F sobre Si-p. A<sub>s</sub>) y A<sub>p</sub>) sin HTBA, B<sub>s</sub> y B<sub>p</sub>) con HTBA.

Durante el proceso de anodizado con HF/DMF para la obtención de silicio poroso, la superficie del mismo adquiere terminaciones de hidrogeno que lo hacen poco hidrofílico. Esto genera inconvenientes en el contacto entre el TCO y el SP. A efectos de superar este inconveniente se procedió a la funcionalización de la superficie con HTBA 0.05%. En la Fig. 4 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras con y sin el tratamiento de funcionalización. Las micrografías corresponden a la superficie de las muestras (izquierda) y de cortes transversales de las mismas (derecha). Es notable la penetración del depósito de SnO<sub>2</sub> al interior de la estructura porosa (imágenes B<sub>s</sub> y B<sub>p</sub>). Las fotografías ponen en evidencia los efectos producidos por la funcionalización en relación con el llenado de los poros.

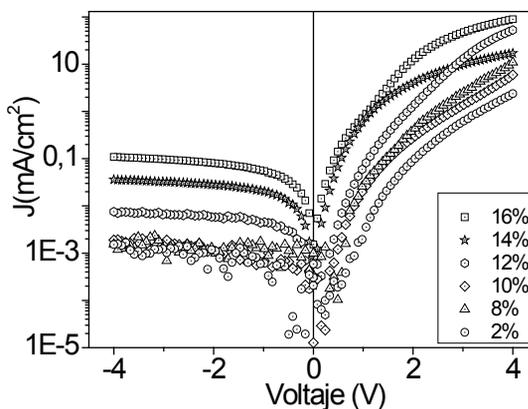


Fig. 5. Curvas J-V a oscuras para diferentes concentraciones de F en el óxido de Sn.

En la Fig. 5 y 6 se observan las curvas J-V logarítmicas para los dispositivos fabricados en función de la concentración de Flúor. Estas se adquirieron polarizando positivamente el sustrato de silicio cristalino respecto de la parte porosa con el depósito de SnO<sub>2</sub>:F, como se mostró en la figura 1. Al polarizar de manera inversa al dispositivo con respecto a la configuración mostrada en la Fig. 1, las corrientes de saturación inversa a oscuras que oscilan entre 5\*10<sup>-3</sup> y 11\*10<sup>-2</sup> mA/cm<sup>2</sup>. Mientras que, para las muestras caracterizadas eléctricamente con una iluminación constante, presentan corrientes de saturación inversa un poco más grandes. Estas van desde 0.15 mA/cm<sup>2</sup> para C<sub>F</sub>=0 y 2.27 mA/cm<sup>2</sup> para C<sub>F</sub>=1. Esta corriente podría ser atribuida en parte al tunelamiento de los electrones desde el c-Si al Silicio poroso<sup>(16)</sup> y a su vez el depósito de óxido permite que este flujo de electrones se realice de mejor manera. Además es importante el aumento de la corriente cuando los dispositivos son iluminados.

Para los dispositivos medidos a oscuras (Fig. 5) se observa un aumento en las corrientes de saturación directa e inversa con el ascenso de la concentración de Flúor y de igual manera se observa un aumento en la homogeneidad de la curva presentándose menos dispersión en los datos con el aumento en la concentración del dopante. Cuando se ilumina el dispositivo se aprecia (Fig. 6.) un aumento en la corriente generada, indicando que hay una mayor excitación de portadores que logra tener la energía suficiente para conducir a través de la juntura formada.

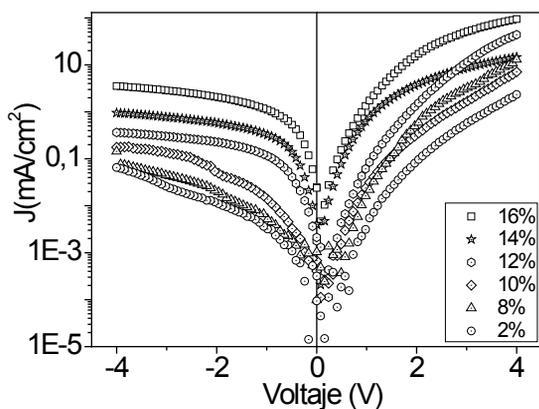


Fig. 6. Curvas J-V iluminada para diferentes concentraciones de flúor en óxido de estaño.

La medición de las curvas J-V arroja información sobre el tipo de juntura que se ha obtenido con la deposición del TCO sobre el semiconductor utilizado. Los parámetros importantes que surgen de la caracterización del diodo son la resistencia en serie  $R_s$ , resistencia paralelo  $R_p$  y el factor de idealidad  $n$ . A través del análisis de estos valores es posible optimizar las condiciones más apropiadas para depositar el óxido sobre el semiconductor y de este modo lograr mejorar la calidad del diodo. Existen diversos modelos que permiten ajustar la curva J-V del dispositivo. Un modelo relativamente simple es el que se expresa

matemáticamente con la ecuación<sup>(16)</sup>.

$$I = I_l - I_0 \left[ \exp \left( \frac{q_E (V + R_s I)}{n K_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_p} \quad (4)$$

En este modelo los parámetros libres para el ajuste son la resistencia en serie  $R_s$ , resistencia en paralelo  $R_p$  y el factor de idealidad  $n$ ,  $I_0$  representa la corriente de saturación inversa,  $I_l$  corriente de iluminación,  $V$  el voltaje aplicado,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $q$  es la carga del electrón y  $T$  representa la temperatura de la medición. La Fig. 7 muestra un ajuste típico para los datos experimentales utilizando la ec. 4

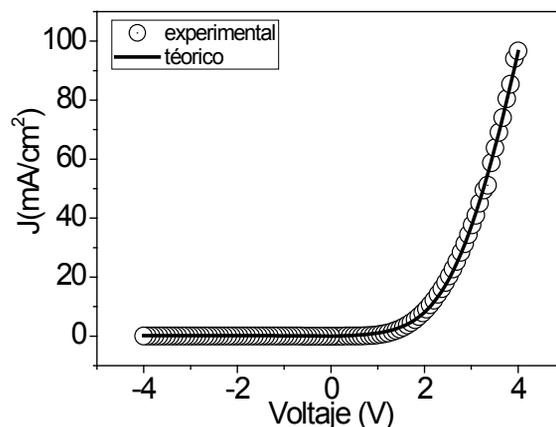


Fig. 7. Ajuste teórico (línea llena) sobre la curva J-V experimental del dispositivo Al-Si/Si-p/SnO<sub>2</sub>:F.

Los resultados obtenidos para el factor idealidad a través de la optimización de los datos experimentales con el modelo del diodo representado por la ec.(4) oscilan entre 20 y 9 para menores y mayores concentraciones de F respectivamente (ver Fig. 8). Estos son comparables con los reportados por H. Paul Maruska *et.al.*<sup>(17)</sup>, quienes justifican que para este tipo de dispositivos es factible obtener  $n > 2$ .

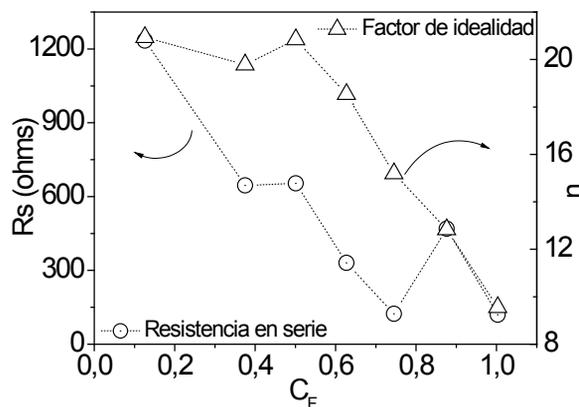


Fig. 8. Resistencia en serie y factor de idealidad en función de la concentración de F ( $C_F$ ).

Los valores obtenidos para el factor de idealidad son bastante elevados en relación a lo que uno debería esperar para una juntura de este tipo. Este

comportamiento puede ser atribuido a la formación de una pequeña capa de  $\text{SiO}_2$  en la interfase TCO/SP lo que contribuye a reducir la corriente de tunelamiento. El origen de la formación de este óxido puede estar asociado al propio proceso de producción del  $\text{SnO}_2$ :F dado que se debe someter al sustrato a temperaturas altas, con la consiguiente oxidación de la superficie del silicio poroso, dificultando de esta forma la definición del contacto <sup>(17)</sup>.

Otro parámetro que es afectado por la concentración de F en el óxido es la resistencia en serie del dispositivo ( $R_s$ ). A través de los ajustes de las curvas J-V los valores obtenidos de resistencia para concentraciones de F que van de 0 a 16 % p/p respecto al Sn, varían entre 1.2 k $\Omega$  y 115  $\Omega$ . Algunos de estos valores son relativamente elevados si se los compara con los obtenidos por C. Anderson *et. al.*<sup>(18)</sup>. La  $R_s$  puede depender de la resistencia al transporte de los portadores (huecos) a través de la interfase formada entre las paredes de los poros y el óxido conductor.

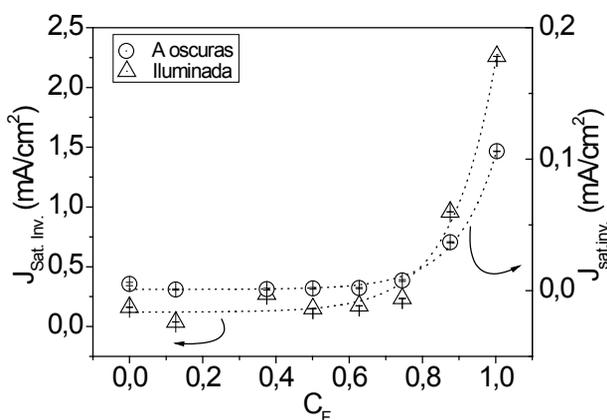


Fig. 9. Corriente de saturación inversa obtenida del ajuste teórico de las curvas J-V experimentales.

Este comportamiento se atribuye al aumento de la concentración de Flúor en la solución madre, provocando la efectiva incorporación del F a la red, lo que genera centros activos de dopado. Como consecuencia de este proceso se espera que la barrera disminuya en gran medida. La manifestación de este fenómeno se puede ver en el aumento de la corriente de saturación inversa. Este es un parámetro que debe controlarse a efectos de optimizar las características del material. Los valores obtenidos en nuestro caso se presentan en la Fig. 9 en función de la concentración de F. Se observa como al aumentar la concentración del dopante en la estructura del material, la corriente se incrementa tanto para las mediciones realizadas a oscuras como para las que se realizaron bajo iluminación.

#### IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron heteroestructuras semiconductor/metal por medio de la síntesis de  $\text{SnO}_2$  dopado con F utilizando la técnica Sol-Gel y depositándolo sobre

silicio poroso. Se confirmó la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$  y se obtuvieron tamaños de cristales del orden de 7.5 a 15 nm, el cual se relaciona con el tipo de estructura resultante en la matriz porosa del silicio.

Funcionalizando la estructura porosa del silicio se logró tener una mayor deposición del óxido conductor, mejorando así la unión en la interfase Si-p/ $\text{SnO}_2$ :F. Las heteroestructuras c-Si/Si-p/ $\text{SnO}_2$ :F sintetizadas con distintas concentraciones de dopante se comportan como una unión tipo Schottky con corrientes reversas que oscilan entre 0.15 mA/cm<sup>2</sup> y 2.27 mA/cm<sup>2</sup>.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue financiado por Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) PICT 32515 y por la UNL con el Proyecto CAID 2009 Nro. 68-343.

#### Referencias

- 1- M. K. Lee, y. H. Wang, C. H. Chu, IEEE J. Quantum Electron, **12**, 2199-2202 (1997).
- 2- F. Namavar, H. P. Maruska, N. M. Kalkhoran, Appl. Phys. Lett, **60**, 2514-2516 (1992).
- 3- Foucaran F, Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer Thin Solid Films, **297**, 317-320 (1997).
- 4- M. C. Esteves, D. Gouvêa, P.T.A. Sumodjo, Applied Surface Science, **229**, 24-29(2004).
- 5- M. Li, Q. Lu, Y. Nuli, X. Qian Electrochem. Solid-State Lett., **10**, K33-K37(2007).
- 6- Cachet, J. Bruneaux, G. Folcher, C. Lévy-Clement, C. Vard, M. Neumann-Spallart, Solar Energy Materials and Solar Cells, **46**, 101-114 (1997).
- 7- Moadhen, H. Elhouichet, S. Romdhane, M. Oueslati, J. A. Roger, H. Bouchriha, Semicond. Sci. Technol., **18** 703-707 (2003).
- 8- P.G.L. Baker, R.D. Sanderson, A.M. Crouch, Thin Solid Films, **515**, 6691-6697(2007).
- 9- Yukio H. Ogata, et al., Journal Applied Physics, **90**, 6487-6492(2001).
- 10- V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux, and V. Petrova-Koch, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **30**, 2095 (1993).
- 11- Bensaid, G. Patrat, M. Brunel, F. de Bergevin, and R. Herino, Solid State Commun. **79**, 923 (1991).
- 12- M.W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux, D.W. Eckert, and R. Tsu, Appl. Phys. Lett. **60**, 2800(1992).
- 13- F. Montilla, et al. J. Phys. Chem. B, **108**, 5044-5050 (2004).
- 14- O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, H. Heinrich, Materials Science and Engineering B, **157**, 101-104 (2009).
- 15- Qianwang Chen, Yitai Qian, Zuyao Chen, Guien Zhou, Yuheng Zhang, Thin Solid Films, **264**, 25-27(1995).
- 16- H. A. Lopez, P. M. Fauchet, Phys. Status Solidi a, **182**, 413-418(2000).
- 17- H. Paul Maruska, F. Namavar, and N. M., Appl. Phys. Lett, **61**, 1338-1340(1992).
- 18- C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc., **138**, 3406 (1991).