

EFEECTO DE LOS CONTACTOS SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

EFFECT OF CONTACTS ON ELECTRICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED POROUS SILICON

O. Marín¹, D. Comedi^{2,3}, R. R. Koropecski^{1,3}

1. Laboratorio de Física de Semiconductores, INTEC, UNL, CONICET, Santa Fe, Argentina.
2. Laboratorio de Física del Sólido, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, UNT, Tucumán, Argentina
3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
rkoro@intec.unl.edu.ar

Recibido 25/11/2011; aprobado 30/05/2012

En este trabajo se presentan resultados preliminares sobre el estudio del efecto de los contactos metálicos de aluminio sobre las propiedades de transporte eléctrico del silicio poroso nanoestructurado sobre sustratos de vidrio. Se realizaron medidas de TSDC entre 270 y 365 K y de dependencia temporal de la corriente con voltajes de polarización entre 0.1 y 1.5 V. Se analiza el incremento de la corriente cuando se aplica el voltaje y la relajación en condiciones de corto circuito en función del tiempo. A partir de las curvas de corriente vs. tiempo (I_t) medidas, se obtienen curvas corriente vs. voltaje (IV). Las curvas I-V sugieren un comportamiento tipo Schottky y permiten desestimar un mecanismo Poole-Frenkel. Para $V < 0.4V$, la corriente crece a partir del momento en que se aplica la tensión hasta un tiempo $t_1(V)$, siguiendo una ley exponencial. Para $t > t_1(V)$ la corriente disminuye siguiendo una ley de potencia de la que finalmente se aparta para saturar. Para $V > 0.4V$ el efecto de disminución de la corriente desaparece. Al llevar el voltaje a cero, la corriente muestra un decaimiento abrupto, con cambio de signo para después subir al valor base. Los experimentos de TSDC mostraron una inversión de la corriente.

Palabras Claves: Silicio poroso nanoestructurado, contactos eléctricos, heterocarga.

We present preliminary results on the effect of contacts on electrical properties of nanostructured porous silicon supported on glass. TSDC measurements were performed in the 270 - 365 K temperature range. The time dependence of the current for applied bias within the 0.1-1.5V range was also studied. The current increase after the voltage is applied and its relaxation in short circuit conditions are analyzed. The current-voltage curves (IV) suggest a Schottky behavior, the Poole-Frenkel mechanism being ruled out. When $V < 0.4 V$ is applied, the current increases up till a time $t_1(V)$, following an exponential law. For $t > t_1(V)$ the current decreases following a power law before saturating. For $V > 0.4 V$ the decrease of current is not further observed. When the applied voltage is removed (short-circuit condition), the current decreases abruptly, changes sign and then increases again towards its stationary value. TSDC experiments show a current sign inversion.

Key Word: Nanostructured porous silicon, electric contacts, heterocharge.

I. INTRODUCCIÓN

El silicio poroso esta conformado por una red desordenada de cristallitos interconectados, los cuales tienen un tamaño típico entre 20 y 100 nm para el caso del silicio mesoporoso⁽¹⁾. El proceso de porosificación del silicio cristalino modifica las propiedades físicas del mismo, obteniéndose un material con diversas aplicaciones y manteniendo el interés tecnológico debido a las ventajas de versatilidad, disponibilidad y economía del silicio. Una de las aplicaciones más interesantes que tiene el silicio poroso, es el diseño de sensores químicos y biosensores, basados en la gran superficie específica que posee, en el cambio de sus propiedades eléctricas en presencia de algunos analitos y la posibilidad de modificación química de su superficie para hacerla selectiva^(2,3).

Diversos autores han estudiado las propiedades de transporte electrónico de este material. Los estudios se han centrado básicamente en películas sostenidas sobre su sustrato cristalino. Parte de las características

encontradas es la formación de un contacto rectificante entre el silicio poroso y el silicio cristalino⁽⁴⁾, un incremento del gap con la porosidad⁽⁵⁾, baja movilidad de los portadores comparado con el silicio cristalino^(6,7) y un aumento de los enlaces colgantes debido al proceso de anodización⁽⁸⁾. Estas dos ultimas características juegan un papel determinante en el transporte electrónico, ya que la baja movilidad disminuye la conductividad y los enlaces colgantes aumentan la densidad de estados en el gap y actúan como trampas superficiales⁽⁹⁾.

La dependencia temporal de la corriente en el silicio poroso ha sido poco estudiada. Borini, *et al*, trabajando en muestras acopladas al sustrato cristalino, ha planteado recientemente la posibilidad de un comportamiento de vidrio de electrones para el silicio mesoporoso a temperatura ambiente⁽¹⁰⁾. Para esto ha tenido en cuenta la respuesta lenta de la corriente frente a la excitación con el voltaje y la relajación "anómala" de la corriente (no es exponencial).

En este trabajo se muestran resultados preliminares dirigidos a entender el efecto de los contactos de aluminio sobre muestras autosostenidas, es decir muestras que fueron desprendidas del sustrato cristalino y depositadas sobre vidrio, como primer paso en el diseño de dispositivos sensores. La configuración de los contactos se escogió de tal forma que la totalidad de la superficie pueda estar en contacto con el ambiente circundante para futuros experimentos que involucren gases.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Para la fabricación de las muestras de silicio poroso se realizó un anodizado electroquímico sobre obleas de silicio monocristalino tipo *p* con resistividad 1-4 mΩ·cm. Para esto se usó una solución de HF:C₂H₅OH como electrolito en una proporción 1:2 en volumen y una densidad de corriente de 20 mA/cm². De esta manera se obtuvieron películas con una porosidad de 60% y un espesor de 4 μm. Las películas fueron separadas de su sustrato cristalino usando una corriente de electropulido de 360 mA/cm² y una solución HF:C₂H₅OH con proporción 1:7 en volumen y transferidas a un sustrato de vidrio el cual tenía dos electrodos (contactos metálicos) de aluminio previamente evaporados, con una separación de 0.02 cm. Para evitar la oxidación, las muestras fueron puestas inmediatamente en vacío a una presión de 5x10⁻⁵ Torr. Las medidas fueron realizadas a 297 K. Para medir la dependencia temporal de la corriente, se aplicó un pulso de voltaje constante durante un tiempo *t* y después se llevo a cero durante un tiempo *t*₂. Esto se repitió para los valores de voltaje entre 0.1 V y 1.5 V. Las curvas I-V se obtuvieron de las curvas I-t siempre para un mismo valor de tiempo. Se realizaron medidas adicionales de *corriente de depolarización activada térmicamente* (TSDC) aplicando el siguiente procedimiento: La muestra fue calentada en condición de corto circuito hasta 365 K permitiendo la depolarización de las muestras, posteriormente se aplicó un voltaje de polarización de 5V y se mantuvo a 365 K durante una hora. Paso seguido, aun con el voltaje aplicado, la muestra fue enfriada hasta 270 K logrando mantener de esta manera la polarización adquirida en el paso anterior, en ese punto se retiro el voltaje y se calentó nuevamente hasta 365 K a una tasa de calentamiento de 2 K/min, en esta ultima etapa se observa una corriente de depolarización la cual se adquiere en función de la temperatura. En todos los experimentos, se usó una fuente HP6114A como fuente de voltaje, la corriente se midió con un electrómetro Keithley 617A y se adquirieron los datos con una computadora.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Durante los experimentos de TSDC la corriente de depolarización cambió de signo como se puede observar en la figura 1. El espectro muestra dos picos, uno a 304 K y otro a 343 K, la inversión de la corriente se dio a 314 K. Esta inversión aparece comúnmente en experimentos de TSDC donde hay relajación térmica de electretos⁽¹¹⁾ y es un efecto debido a la formación de

una región cercana a los contactos la cual tiene carga distinta a la del contacto más cercano (formación de heterocarga)⁽¹²⁾.

Para el caso de silicio poroso nanoestructurado, la movilidad de portadores es muy baja^(6,7), por lo que puede esperarse la formación de un electreto. Por otro lado una contribución a la corriente puede provenir de vaciamiento de trampas por emisión de portadores a las bandas.

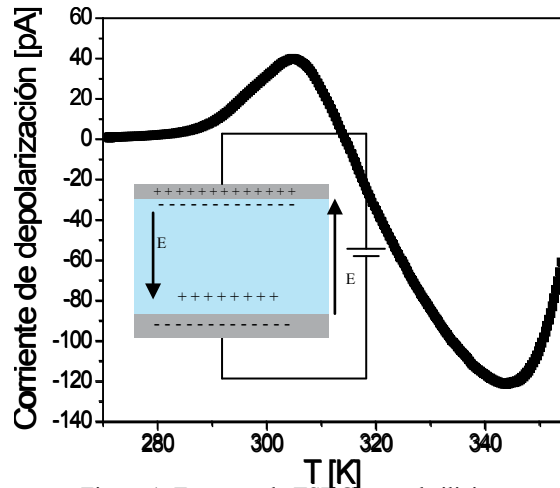


Figura 1. Espectro de TSDC para el silicio poroso autosostenido. Inserto: Formación de heterocarga.

En la figura 2 se puede observar la curva de dependencia temporal de la corriente entre 0.1 V y 0.4 V. En este intervalo de voltaje la corriente creció hasta un valor máximo siguiendo una exponencial del tipo $I(t) = I_0 - A \exp(-t/\tau)$, después de esto la corriente disminuyó siguiendo una ley de potencia. Teniendo en cuenta la formación de heterocarga en la región cercana a los contactos, evidenciada por las medidas de TSDC, es posible que el comportamiento observado en la figura 2 se deba a una competencia entre la corriente generada por la diferencia de potencial aplicada sobre los contactos y una corriente interna con sentido contrario inducida por la heterocarga.

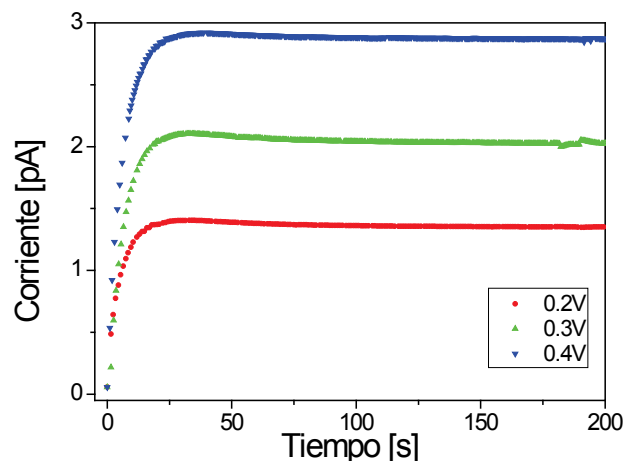


Figura 2. Curva corriente-tiempo para 0.2V, 0.3V y 0.4V.

El hecho de que el tiempo en el cual la corriente empieza a disminuir, se incrementa cuando el valor del voltaje de polarización aumenta (ver figura 2), indica que la corriente debida al voltaje de polarización se ve favorecida sobre la corriente inducida. Para valores superiores a 0.4V, la corriente no presenta la caída observada para valores inferiores de voltaje, tal como se observa en la figura 3.

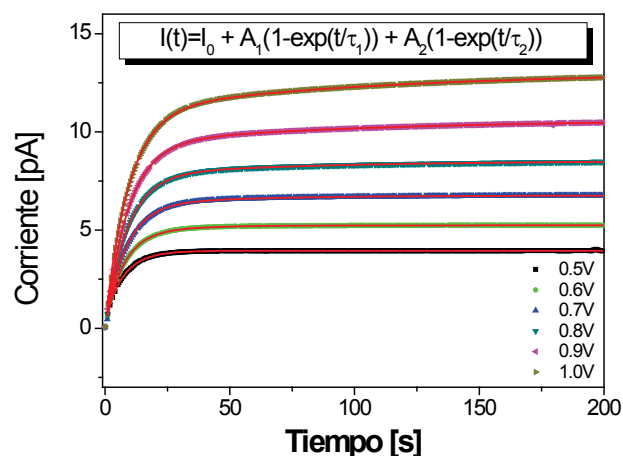


Figura 3. Curva corriente-tiempo para $0.5 \text{ V} < V < 1.0\text{V}$.

Cuando el sistema se puso en condición de corto circuito, la corriente para todos los valores de voltaje de polarización mostró una caída lenta y un cambio de signo antes de llegar a su valor base como se observa en la figura 4. Para poder mostrar el cambio de signo de la corriente fue necesario tomar el valor absoluto de todos los resultados de las medidas y de esta manera poder graficar el $\text{Log } I$ vs. $\text{Log } t$.

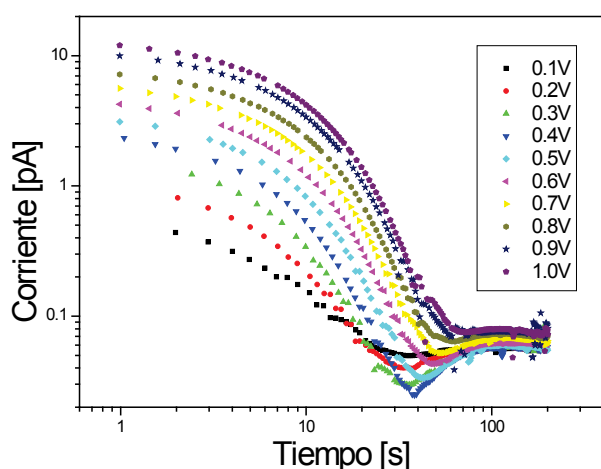


Figura 4. Curvas de relajación de la corriente

Este efecto también puede ser explicado por la formación de la heterocarga, donde esta crea un campo eléctrico interno opuesto al campo de polarización, tal como se propuso anteriormente. En el caso de la relajación, la primera parte correspondería al vaciamiento de trampas que fueron cargadas durante la polarización y la contribución negativa correspondería a la corriente generada debido a la heterocarga y en el

momento que esta se relaja completamente, el proceso de descarga termina.

El comportamiento de la corriente e función del voltaje, graficadas como el $\text{Log } J$ vs. \sqrt{E} , según se ve en la figura 5, mostró un posible mecanismo de emisión Schottky, el cual aparece debido a la disminución de la energía de las trampas presentes en el material respecto a la banda de conducción⁽¹³⁾, permitiendo que los electrones sean emitidos a la banda de conducción a una menor temperatura. Este mecanismo es similar al de emisión Poole-Frenkel por el cual materiales de muy alta resistividad pueden llegar a conducir la corriente eléctrica.

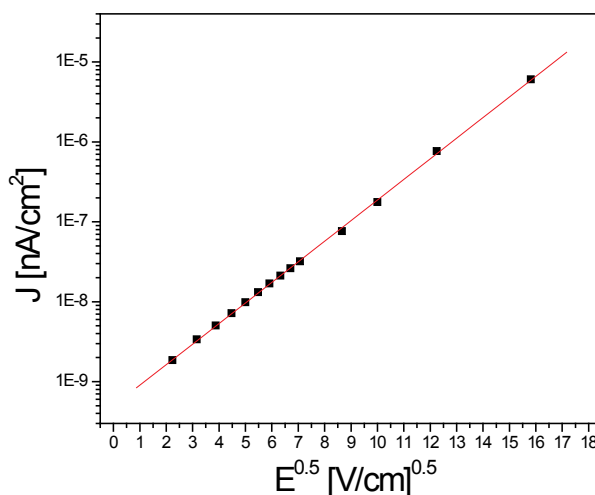


Figura 5. Curva J vs. \sqrt{E} . La linealidad es típica de un mecanismo de emisión Schottky.

Para el caso de la emisión Schottky las trampas involucradas están presentes en la superficie del material, es decir cerca de los contactos eléctricos, a diferencia de la emisión Poole-Frenkel que está asociada al *bulk*⁽¹³⁾. El mecanismo de emisión Poole-Frenkel es desestimado en este caso debido a los valores bajos de campo eléctrico trabajados.

Tanto la formación de heterocarga como la emisión Schottky involucran regiones de la muestra cercanas a los contactos.

El comportamiento observado en los datos de IV y los experimentos de TSDC indican que las características eléctricas de este material en configuración planar son dominadas por la respuesta de la región cercana a los contactos de aluminio, es decir un mecanismo de transporte limitado por los contactos, influyendo esto en la respuesta temporal de la corriente.

Estos resultados son coherentes con resultados publicados por Ben Chorin *et al*⁽¹⁴⁾, donde reporta este tipo de mecanismo para muestras delgadas de silicio poroso sobre sustrato cristalino a partir experimentos de corriente-voltaje. En este caso, el autor reporta un mecanismo de emisión Poole-Frenkel.

IV. CONCLUSIONES

Se presentaron estudios preliminares del efecto de los contactos sobre muestras de silicio poroso

nanoestructurado. Se realizaron medidas de TSDC y dependencia temporal de la corriente con voltajes de polarización directo. A partir de los datos de I-t, se obtuvieron curvas corriente voltaje. La caída de corriente observada para voltajes de polarización menores 0.4V se asoció a la formación de heterocarga durante la polarización y la inducción de un campo eléctrico opuesto al formado por el voltaje de polarización. Esta hipótesis es reforzada con la observación de la inversión de la corriente en los experimentos de TSDC, lo cual esta igualmente asociado a la formación de heterocarga, fenómeno que se da en la región cercana a los contactos metálicos. Las medidas de relajación de la corriente también pueden ser explicadas teniendo en cuenta la heterocarga. Las características IV mostraron un mecanismo de emisión Schottky en todo el rango de voltajes trabajados. Estos resultados en conjunto muestran que el comportamiento eléctrico de estas muestras esta dominado por la región cercana a los contactos (conducción limitada por contactos).

V. REFERENCIAS

- 1- S. Borini, L. Boarino, G. Amato, *Physica E*, **38**, 197-199, (2007).
- 2- F. P. Mathew, E. C. Alocilja, *Biosensors and Bioelectronics*, **20**, 1656–1661, (2005).
- 3- A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer, *Thin Solid Films*, **297**, 317–320, (1997).
- 4- S. P. Zimin, *Semiconductors*, **34**, 353–357, (2000).
- 5- C.K. Sheng, W. M.M.Yunus, W. Z.W.Yunus, Z. A.Talib, A. Kassim, *Physica B*, **403**, 2634–2638, (2008).
- 6- P.N. Rao, E.A. Schiffa, L. Tsybeskov, P. Fauchet, *Chem. Phys.*, **284**, 129–138, (2002).
- 7- V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M. G. Lisachenko, F. Koch, *Phys. Rev. B*, **64**, 085314 (2001).
- 8- Z. C. Feng, R. Tsu, *Porous Silicon*, Wolrd Scientific Publishing,
- 9- D. W. Boeringer, R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2332-2334, (1994), 1994.
- 10- S. Borini, L. Boarino, G. Amato, *Phys. Rev. B* **75**, 165205, (2007).
- 11- P. Bräunlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer-Verlag, 1979.
- 12- Kwan Chi Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Academic Press, 2004.
- 13- J. G. Simmons, *Phys. Rev.*, **155**, 657-660,(1967).
- 14- M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, *Phys. Rev. B.*, **49**, 2981-2984, (1994).