

# Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado

Oscar Alonso Marín Ramírez

# **Universidad Nacional del Litoral**

*Tesis presentada como parte de los requisitos exigidos por la  
Universidad Nacional del Litoral para obtener el Grado Académico de*

***Doctor en Química***

## **Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado**

Qco. Oscar Alonso Marín Ramírez

Dr. Roberto Román Koropecski, Director.

Dr. David Mario Comedi, CoDirector

Laboratorio de Semiconductores Nanoestructurados

Instituto para el Desarrollo de la Industria Química (INTEC)

Facultad de Ingeniería Química (FIQ)

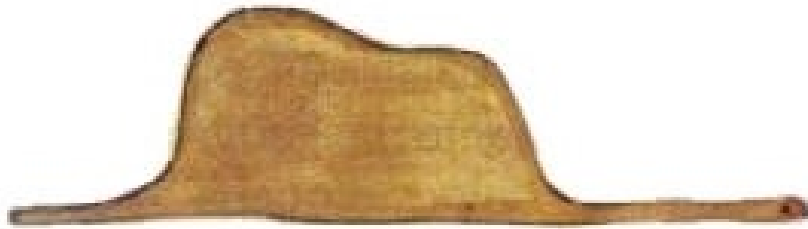
Universidad Nacional del Litoral (UNL)

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Santa Fe, Marzo de 2013

*A Martina, que siempre me levantó cuando estaba cayendo.*

*A mis padres y hermanos, todo empezó por ellos.*



*Entonces no le hablaba ni de serpientes boa, ni de selvas vírgenes, ni de estrellas. Me ponía a su alcance. Le hablaba de bridge, de golf, de política y de corbatas. Y la persona mayor estaba muy contenta de conocer un hombre tan razonable.*

*Antoine de Saint-Exupéry.*

# Agradecimientos

---

Sin lugar a duda alguna, este camino que empezó no en abril de 2008, sino muchos años antes, fue mucho más fácil de transitar gracias a la ayuda brindada por infinidad de personas que están o estuvieron presentes para dar una mano, una opinión, un consejo o un regaño. A todos ellos, ¡gracias!

Desde mi llegada a Argentina me sentí como en casa, gracias al gran invaluable apoyo brindado por parte del Profesor Roberto Koropecski, mi director de tesis. Él, con paciencia de hombres sabios, me supo esperar y me supo apoyar. Estoy en esta etapa gracias a su paciencia.

Otra persona a la cual le agradezco es al Dr. Raúl “Cuchu” Urteaga. Sin ser su obligación, siempre estuvo atento para dar una mano, para discutir, para enseñar. Sus aportes han sido invaluable.

A mi codirector, Dr. David Mario Comedí, que en Tucumán también me hizo sentir como en casa y siempre aportó de manera positiva cuando lo consulté.

A los profesores Dr. Javier Schmidt, Dr. Roberto Arce, Dr. Román Buitrago, por su buena disposición al momento de consultas y discusiones académicas.

Al Ing. Mario Battioni, el cual además de ayudarme con varios programas para adquisición de datos, contribuyó con cigarrillos y buena onda. A la Ing. Miriam Cutrera, que siempre con buena disposición estuvo presente para ayudarme con aspectos técnicos durante los experimentos. Al ingeniero y empresario Gustavo Risso, que... bueno, por ser Gustavo Risso.

A todos los compañeros becarios del laboratorio y pasantes: Liliana, Federico, Felipe, Leandro, Ariel, Pablo, Nicolás, Gustavo, Edith, Shaggy, Pacio, Fermín, Luisa. Con altos y bajos, siempre fuimos hacia delante.

Al señor Ramón Saavedra, por su diligencia y colaboración desde el taller del Instituto.

A todos y cada uno de los compañeros del INTEC, que con una sonrisa o cinco minutos de charla aligeraban los días más pesados.

A todo el grupo de compañeros Colombianos que llegaron a Santa Fe a realizar su doctorado, especialmente a Vanessa, Sandra, Daniel, Helena y Omar que para ser mexicano se camufla bastante bien.

A la ANPCyT y al CONICET por brindar los recursos financieros para llevar a cabo este trabajo.

Por último en esta lista, pero más importante: A Martina Franco, conocerla cambió mi vida de una manera impensada. Siempre, sin saberlo me sostuvo en los días más críticos y me invitó a seguir. Gracias por dejarme caminar contigo.

A Orlando, Elizabeth, Carlos, Marieny y Sofia, mi familia. El camino empezó en 2002 y fue por ellos.

A Carmen, Mario, Rodrigo, Gonzalo, Enrico y Silvia, los cuales ya considero mi familia.

Los recursos económicos que financiaron este trabajo provinieron de los siguientes proyectos de investigación: PICT 32515 de ANPCyT “*Estudio de propiedades optoelectrónicas y estructurales del silicio poroso nanoestructurado*” 2007 – 2010. PICT Bicentenario 2010 0135 de ANPCyT “*Silicio poroso nanoestructurado: Estudio de propiedades y desarrollo de aplicaciones*” 2011 – actual.

# Resumen

---

En este trabajo se fabricaron dispositivos basados en silicio poroso nanoestructurado (SP), con el fin de estudiar y caracterizar sus propiedades de transporte eléctrico, buscando acumular datos que permitan en un futuro desarrollar dispositivos para la industria electrónica y a su vez aportar conocimientos en el campo de semiconductores nanoestructurados. Las muestras de SP fueron fabricadas por la técnica de anodizado electroquímico a partir de sustratos cristalinos de silicio y usando un electrolito que contiene flúor. Este proceso de fabricación confiere una estructura de tamaño nanométrico al silicio, permitiendo la aparición de fisicoquímicos totalmente distintos al material masivo de partida. Los dispositivos fueron fabricados depositando aluminio sobre el silicio poroso o bien transfiriendo la capa de silicio poroso hacia contactos metálicos previamente evaporados sobre vidrio. Esto permitió el estudio de dispositivos con distintas configuración, tales como sándwich con silicio cristalino/silicio poroso (M/c-Si/SP/M), sándwich con silicio poroso autosostenido (Al/PS/Al) y configuración planar en capas autosostenidas.

Se estudió específicamente el comportamiento temporal de la corriente, curvas corriente voltaje a distinta temperatura, corriente térmicamente estimulada y fotoconductividad. Se encontró que cuando se aplica una tensión constante sobre los dispositivos, la corriente evoluciona lentamente y en muchos casos no llega a un nuevo estado estacionario, es decir se mantiene en un estado transitorio. Además, se encontró un cambio en el comportamiento de esta corriente transitoria en función del campo eléctrico aplicado. En curvas IV se observaron efectos asociados a la memoria tal como histéresis, resistencia diferencial negativa, conmutaciones resistivas e inversión de la polarización de diodos Al/PS/Al inducido por el campo eléctrico.

Se presentó como posible explicación a los efectos observados, un mecanismo dominado por la existencia de trampas activas a temperatura ambiente en la superficie de los nanohilos del SP y en la interfaz Al/SP. Esta hipótesis se fortaleció con la evidencia de la existencia de trampas en el silicio poroso, las cuales fueron observadas con experimentos de corriente térmicamente estimulada. Además, se estudiaron las propiedades electro-ópticas de multicapas de silicio poroso usando técnicas de fotoconductividad y reflectancia especular en función del ángulo de incidencia de la luz. Esto permitió demostrar la posibilidad de sintonizar las propiedades electro-ópticas del silicio poroso, lo cual confiere propiedades interesantes para aplicaciones de sensado.

En esta tesis se presentan resultados novedosos en cuanto a propiedades eléctricas del silicio poroso que no han sido reportadas para dispositivos basados en silicio, los cuales confieren un potencial al silicio poroso como material para la aplicación en el desarrollo de memorias con costos de fabricación menores a los actuales.

# Abstract

---

In this thesis, have been fabricated devices based on nanostructured porous silicon, to study and characterize their electrical transport properties, in order to accumulate data to the future development of devices for the electronics industry and as well as providing expertise in the field of charge transport in nanostructured semiconductors. The SP samples were obtained by electrochemical anodization technique from crystalline silicon substrates, using a HF electrolyte. This fabrication process, confers to the silicon a structure in the nanoscale, allowing the occurrence of physicochemical effects totally different compared with the bulk starting material. The devices were obtained by depositing aluminum on the porous silicon or transferring the porous silicon layer to glass slides which were previously coated with metals. This allowed the study of devices with different contacts configuration, such as sandwich with crystalline silicon/porous silicon (M/c-Si/PS/M), sandwich with self-sustaining porous silicon (Al/PS/Al) and self-sustaining layers in planar configuration.

Specifically we studied the time dependence of the electric current, the current-voltage curves at different temperatures, thermally stimulated current and photoconductivity. It was found that when a constant voltage is applied on the device, electric current evolves slowly and in many cases not reach a new steady state, i.e. remains in a transient state. Moreover, it was found a change in the behavior of the transient current depending of applied electric field. IV curves showed effects associated with memory, such as hysteresis, negative differential resistance, resistive switching and switching diode polarization induced by electric field. It was presented as a possible explanation to the observed effects, a mechanism dominated by the existence of traps active at room temperature in the nanowires surface of the porous silicon and the interface Al/SP. This hypothesis is strengthened by the evidence of the existence of traps in porous silicon, which were observed by thermally stimulated current experiments. In addition, were studied the electro-optical properties of porous silicon multilayer using photoconductivity and specular reflectance in function of the incidence angle of light. These experiments demonstrate the possibility of tuning the electro-optical properties of porous silicon, which confers interesting properties for sensing applications.

In this thesis, are presented novel results on electrical properties of porous silicon which have not been reported for silicon-based devices. These results confer a potential to porous silicon for the development of memories with lower manufacturing costs.



# Tabla de Contenido

---

<b>1</b>	<b>SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO: ASPECTOS GENERALES.....</b>	<b>13</b>
1.1	DESCUBRIMIENTO E HISTORIA DEL SILICIO POROSO .....	13
1.2	FABRICACIÓN DEL SILICIO POROSO .....	15
1.2.1	REACTOR ELECTROQUÍMICO .....	15
1.2.2	QUÍMICA DE LA DISOLUCIÓN DEL SILICIO CRISTALINO Y FORMACIÓN DE LOS POROS .....	16
1.2.3	EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE ANODIZACIÓN .....	19
1.3	PROPIEDADES GENERALES DEL SILICIO POROSO Y SUS APLICACIONES .....	19
1.4	MOTIVACIÓN DE LA TESIS.....	20
1.5	BIBLIOGRAFÍA .....	22
<b>2</b>	<b>ASPECTOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>25</b>
2.1	FABRICACIÓN DE SILICIO POROSO .....	25
2.1.1	CAPAS SIMPLES .....	27
2.1.2	MULTICAPAS .....	29
2.2	FABRICACIÓN DE CONTACTOS ELÉCTRICOS.....	30
2.2.1	EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO .....	30
2.2.1.1	Navecillas y Filamentos.....	32
2.2.2	FOTOLITOGRAFÍA.....	32
2.2.2.1	Resinas Fotolitográficas .....	32
2.2.2.2	Máscaras.....	33
2.2.2.3	Proceso de Fotolitografía.....	34
2.3	MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE TRASPORTE ELÉCTRICO .....	39
2.3.1	CÁMARA DE VACÍO .....	39
2.3.2	CRIOSTATO.....	40
2.3.3	PORTAMUESTRAS Y CIRCUITO ELÉCTRICO .....	41
2.4	BIBLIOGRAFÍA .....	42
<b>3</b>	<b>CORRIENTE TRANSITORIA EN SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO.....</b>	<b>44</b>
3.1	INTRODUCCIÓN .....	44
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	46
3.2.1	ESCALONES DE TENSIÓN DE TIEMPOS LARGOS.....	47

3.2.2	ESCALONES DE TENSION DE TIEMPOS CORTOS.....	49
<b>3.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>49</b>
3.3.1	EFFECTOS DE LA HISTORIA ELÉCTRICA .....	49
3.3.2	EFFECTOS DEL CAMPO ELÉCTRICO.....	54
<b>3.4</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>60</b>
<b>3.5</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>61</b>
<b>4</b>	<b><u>CURVAS CORRIENTE VOLTAJE: EFECTOS ASOCIADOS A LA MEMORIA .....</u></b>	<b>65</b>
<b>4.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>65</b>
<b>4.2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>66</b>
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>67</b>
4.3.1	HISTÉRESIS EN CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE.....	67
4.3.2	CONMUTACIONES RESISTIVAS EN SILICIO POROSO .....	75
4.3.3	RESISTENCIA DIFERENCIAL NEGATIVA.....	84
<b>4.4</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>4.5</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>91</b>
<b>5</b>	<b><u>EFECTOS DE LA TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA .....</u></b>	<b>95</b>
<b>5.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>95</b>
<b>5.2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>95</b>
<b>5.3</b>	<b>CONDUCTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA .....</b>	<b>96</b>
5.3.1	RESULTADOS .....	96
<b>5.4</b>	<b>CORRIENTE DE DEPOLARIZACIÓN TÉRMICAMENTE ESTIMULADA.....</b>	<b>102</b>
<b>5.5</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>105</b>
<b>5.6</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b><u>FOTOCONDUCTIVIDAD EN SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO .....</u></b>	<b>107</b>
<b>6.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>107</b>
<b>6.2</b>	<b>FOTOCONDUCTIVIDAD TRANSITORIA EN SILICIO POROSO AUTOSOSTENIDO .....</b>	<b>110</b>
6.2.1	PARTE EXPERIMENTAL.....	110
6.2.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	111
<b>6.3</b>	<b>AUMENTO DE LA FOTOCONDUCTIVIDAD EN MICROCAVIDADES DE SILICIO POROSO AUTOSOSTENIDO ...</b>	<b>116</b>
6.3.1	PARTE EXPERIMENTAL .....	116
6.3.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	117
<b>6.4</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>123</b>
<b>7</b>	<b><u>CONCLUSIONES.....</u></b>	<b>125</b>
	<b><u>ANEXO A: CONTACTOS METÁLICOS EN SEMICONDUCTORES .....</u></b>	<b>128</b>

CONTACTOS RECTIFICANTES .....	128
POLARIZACIÓN DE DISPOSITIVOS CON CONTACTOS RECTIFICANTES.....	131
CONTACTOS ÓHMICOS .....	133
<b><u>ANEXO B: TRAMPAS DE PORTADORES EN SEMICONDUCTORES.....</u></b>	<b>135</b>
EFFECTO DE LAS TRAMPAS SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE SEMICONDUCTORES.....	135
CORRIENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL.....	135
<b><u>BIBLIOGRAFÍA.....</u></b>	<b>137</b>

# 1 Silicio Poroso Nanoestructurado: Aspectos Generales

---

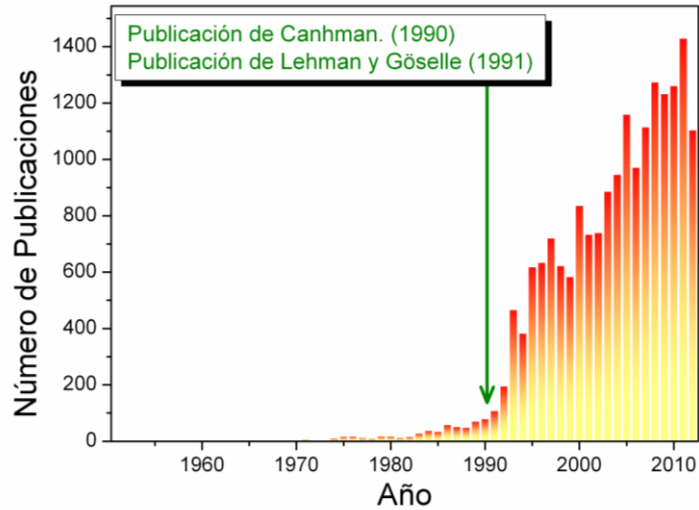
## 1.1 Descubrimiento e Historia del Silicio Poroso

El silicio poroso fue descubierto en los años 50 por Arthur Ulhir en el Bell Labs, mientras trabajaba en la búsqueda de nuevas formas para pulir el silicio cristalino, a través de técnicas electroquímicas usando electrolitos diluidos basados en ácido fluorhídrico [1]. En su reporte original, describió, que trabajando con corrientes bajas, se formó un precipitado color marrón sobre la superficie del silicio cristalino, identificándolo como el residuo de especies en la disolución que precipitaron, sin saber que realmente lo que había hecho era fabricar por primera vez silicio poroso.

Tuvieron que pasar más de 15 años para que en 1971, Watanabe *et al.* identificaran la naturaleza porosa del material fabricado por Ulhir [2][3]. En su trabajo, Watanabe muestra que se puede fabricar óxido de silicio fácilmente a partir de la estructura porosa y relaciona el proceso de formación del silicio poroso con la presencia de huecos.

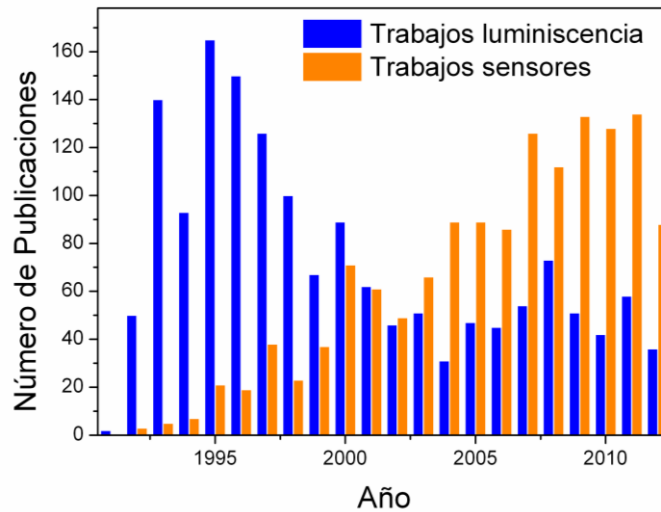
La comunidad científica no prestó mayor interés en el silicio poroso hasta que Canhman descubrió fotoluminiscencia del silicio poroso en el espectro visible [4] y Lehmann y Gösele descubrieron confinamiento cuántico en muestras de silicio poroso con nanoestructuras menores a 8 nm [5]. Estos trabajos impulsaron el estudio de las propiedades físicas de este material, debido a sus potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos, evidenciándose este nuevo interés en el silicio poroso, en el drástico aumento en el número de publicaciones anuales, tal y como se observa en la Figura 1.1.

Entre los años 1990 y 1997 los trabajos en silicio poroso estuvieron centrados en el estudio de las propiedades de luminiscencia y electroluminiscencia. Como resultado negativo, se encontró que el silicio poroso no resultó ser material adecuado para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos debido a su baja eficiencia en electroluminiscencia, decayendo el número de trabajos publicados.



**Figura 1.1.** Número de publicaciones sobre el silicio poroso. Se observa como aumentó drásticamente el número de trabajos publicados después de los trabajos de Canhman y de Lehman-Göselle. Fuente: Scopus.

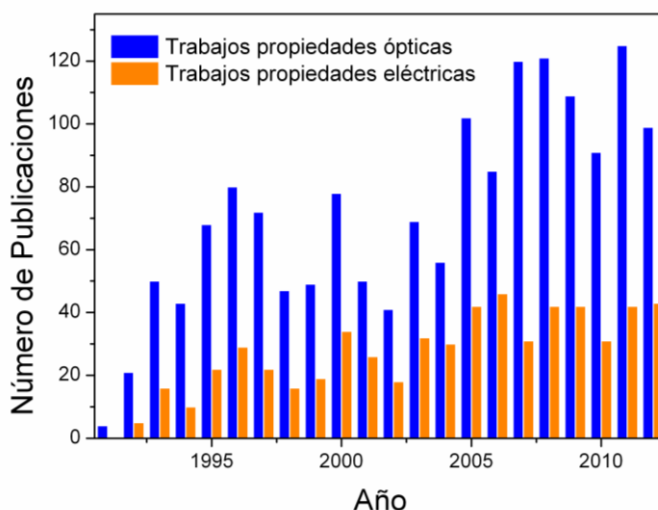
Después del año 2000, el trabajo con silicio poroso tomó un segundo impulso debido a la posibilidad de desarrollar sensores químicos y biológicos basados en silicio poroso, aprovechando la alta superficie específica, la reactividad de la misma (permitiendo la funcionalización) y la sensibilidad de sus propiedades al ambiente circundante.



**Figura 1.2.** Número de publicaciones referentes al estudio de las propiedades de luminiscencia y al estudio del silicio poroso como sensor químico o biológico. Fuente: Scopus.

En la Figura 1.2, se observa la evolución de los trabajos concernientes al estudio de la luminiscencia y al estudio de las propiedades para diseño de sensores, observándose la tendencia decreciente de los trabajos sobre luminiscencia y creciente para desarrollo de sensores. En la Figura 1.3 se observa una comparación entre el número de publicaciones

referentes a propiedades ópticas y propiedades eléctricas del silicio poroso. Como se puede observar, el número de publicaciones referentes a propiedades ópticas es mucho mayor.



**Figura 1.3. Número de publicaciones referentes a propiedades ópticas y propiedades eléctricas del silicio poroso.**  
Fuente: Scopus.

Una de las razones para esta tendencia es que las propiedades ópticas son mucho más estables que las propiedades eléctricas.

## 1.2 Fabricación del Silicio Poroso

### 1.2.1 Reactor electroquímico

Uno de los métodos más populares para obtener silicio poroso y el cual fue implementado durante esta tesis, es la anodización de silicio cristalino usando un electrolito que contiene flúor (ácido fluorhídrico) y etanol [6 – 10]. La superficie del silicio cristalino es hidrofóbica, la adición de etanol incrementa el contacto entre el sustrato y el HF, permitiendo que el electrolito penetre de manera más eficiente en los poros que se van formando y la reacción siga avanzando. Además, la adición de etanol permite la remoción de moléculas de H<sub>2</sub> que se forman durante la reacción.

Debido a que las propiedades morfológicas del silicio poroso formado dependen ampliamente de las condiciones de fabricación, variables como corriente de anodizado, concentración del electrolito y tiempo de anodizado deben ser controladas de manera precisa para asegurar la obtención de películas porosas homogéneas [6,8].

El reactor o celda electroquímica es construido generalmente con teflón, el cual es un polímero resistente al ataque con ácido fluorhídrico. El cátodo es construido con platino o un material conductor que no se degrade con el ácido fluorhídrico. El ánodo puede ser el sustrato precursor de silicio cristalino o un metal sobre el cual se apoye el sustrato. En la Figura 1.4 se muestra un esquema del reactor usado para fabricar las muestras de silicio poroso estudiadas durante esta tesis.

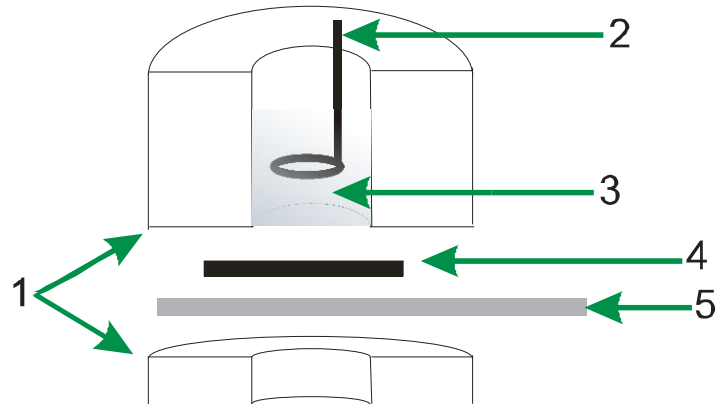


Figura 1.4 Corte transversal de la celda usada para la fabricación del silicio poroso estudiado durante esta tesis y la disposición del electrolito y el sustrato precursor de silicio cristalino. 1. Cuerpo de teflón. 2. Cátodo de platino. 3. Solución de HF/EtOH. 4. Sustrato de silicio cristalino. 5. Ánodo de acero inoxidable.

Para el caso de sustratos de silicio tipo *p*, el anodizado es conveniente realizarlo a oscuras para evitar el ensanchamiento de los poros debido a foto-oxidación. Para el caso de sustratos tipo *n* es necesario iluminar, ya que la reacción de anodización necesita de la presencia de huecos [8,10].

### 1.2.2 Química de la disolución del silicio cristalino y formación de los poros

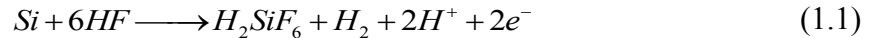
Durante el anodizado de silicio cristalino el Si se disuelve. Si se usan potenciales bajos de anodizado, el resultado final es la formación de un material poroso, mientras que si se usan potenciales elevados, se da como resultado el electropulido del silicio cristalino.

Se ha reportado que el crecimiento de los poros ocurre en una dirección preferencial la cual coincide con la dirección cristalográfica  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  del silicio cristalino [11,12].

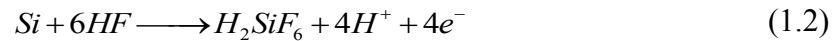
La química de la disolución exacta del silicio cristalino durante la formación de los poros o durante el electropulido aún está en discusión. Sin embargo, es aceptado que para ambos procesos, la disolución necesita la presencia de huecos [8].

Durante el crecimiento de los poros se produce hidrógeno molecular. Este proceso disminuye a medida que aumenta el potencial anódico, llegando a desaparecer durante el proceso de electropulido. Para la formación de los poros durante el anodizado se necesitan dos electrones por átomo disuelto de silicio y para el proceso de electropulido se necesitan cuatro electrones por átomo de silicio.

La semireacción durante la formación de los poros puede escribirse:



Y para el proceso de electropulido puede escribirse:



Lehman y Gösele propusieron el mecanismo de disolución más aceptado hasta el momento, el cual está basado en la oxidación superficial, la captura de huecos y la posterior inyección de electrones, dando como resultado un estado de oxidación divalente para el silicio [5].

Según la Figura 1.5, donde se muestra esquemáticamente el proceso de disolución propuesto por Lehman y Gösele, los enlaces de hidruro de silicio ( $SiH_x$ ) pasivan la superficie del silicio poroso finalmente obtenida.

La iniciación de poros se da en lugares defectuosos en la superficie del silicio cristalino. Para que la formación del poro ocurra se debe asegurar:

1. Haya huecos provistos desde el sustrato, los cuales deben estar disponibles en la superficie.
2. Mientras las paredes del poro son pasivadas (formación de  $SiH_x$ ), el fondo del poro debe estar activo para la reacción de disolución. Una superficie donde haya depleción de huecos no es atacada electroquímicamente lo cual muestra que la formación de silicio poroso es autolimitada (La estructura porosa formada no se ve afectada por un nuevo ataque electroquímico con HF).
3. La corriente de anodizado debe ser más pequeña que la corriente de electropulido.



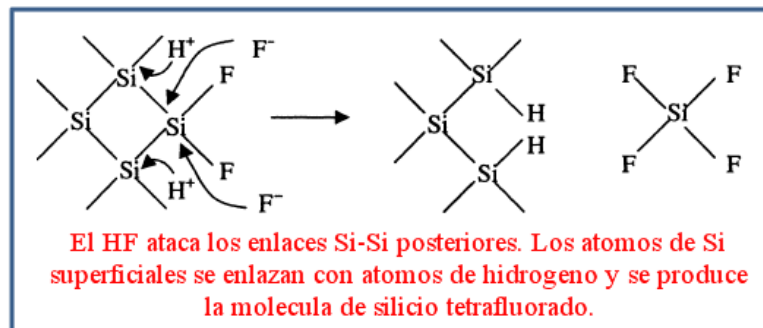
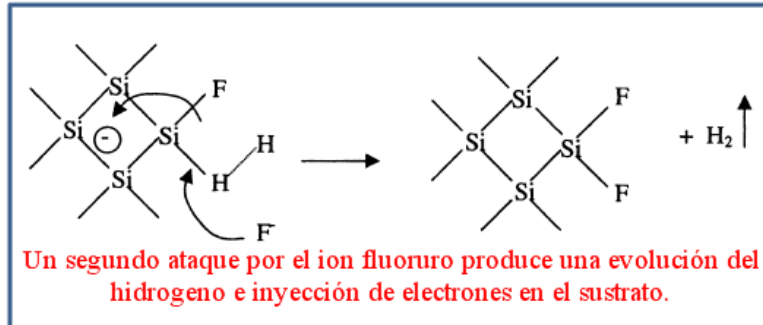
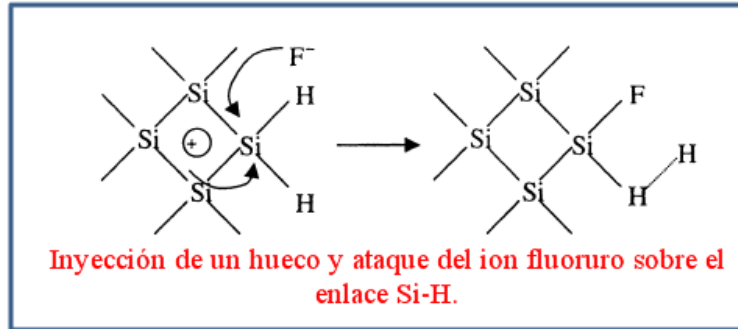


Figura 1.5 Proceso de disolución de silicio durante la formación de silicio poroso propuesto por Lehman y Gösselle.

Si después de que la capa porosa fue formada, se eleva la corriente de anodizado por encima del límite de electropulido, no se profundizan los poros sino que se despegan la capa porosa del sustrato cristalino, permitiendo la obtención de capas porosas autosostenidas. Al ser una reacción autolimitada, el ataque de electropulido no influye sobre los poros formados con anterioridad.

### **1.2.3 Efecto de las Condiciones de Anodización**

Las condiciones de anodización tales como concentración del electrolito, densidad de corriente, dopado del silicio precursor, temperatura, tiempo de anodizado e iluminación afectan directamente las características del silicio poroso, es decir, el espesor, la porosidad, el diámetro del poro y la microestructura.

Generalmente se puede encontrar que para sustratos tipo *p* y una dada concentración de HF, la porosidad se incrementa con el incremento de la densidad de corriente. Cuando se fija la densidad de corriente, la porosidad disminuye cuando aumenta la concentración de HF. Fijando la concentración de HF y la densidad de corriente, la porosidad crece con el espesor, derivando en un gradiente de porosidad (es decir, no se tiene una porosidad homogénea en todo el espesor de la película). El espesor de las capas porosas depende linealmente del tiempo de ataque electroquímico [8,13].

### **1.3 Propiedades Generales del Silicio Poroso y sus Aplicaciones**

El silicio poroso mostró tener una resistividad y un ancho de banda prohibida mayor que silicio cristalino [14 – 16], además de una estructura de banda prohibida directa (a diferencia de la indirecta que presenta el silicio cristalino) [8].

Para silicio poroso con estructuras inferiores a 8 nm (silicio nanoporoso), se encontró que es el confinamiento cuántico el que origina dichas diferencias [4,10].

Sin embargo, en silicio poroso con estructuras entre 10 nm y 100 nm (silicio mesoporoso), donde no existe confinamiento cuántico, dichas características también están presentes. Lehman *et al.* plantearon un modelo para explicar esto en dichas estructuras, reportando que los efectos superficiales y el bloqueo coulombiano, producido por electrones atrapados eran candidatos fuertes para explicar dichos efectos en silicio mesoporoso [14].

Como se mencionó anteriormente, el interés inicial en el silicio poroso radicaba en sus potenciales aplicaciones para el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos, específicamente diodos LED que fuesen compatibles con la actual tecnología electrónica desarrollada en base a silicio [17], encontrándose que no era viable implementar dicha tecnología basada en silicio poroso.

El interés en el silicio poroso migró hacia nuevas aplicaciones las cuales se basaban en la alta superficie específica del material [8,10,18], su reactividad química (permitiendo la

funcionalización de su superficie) [19 – 21], la sensibilidad de sus propiedades al ambiente [22 – 24] y su alta bio-compatibilidad [25,26]. Estas características permitieron el estudio del silicio poroso buscando fabricar sensores químicos, biosensores y dispositivos médicos para terapia [27 – 29].

El estudio de las propiedades eléctricas ha tenido un estancamiento durante los últimos años, tal como se observa en la Figura 1.3. Esto debido a la difícil implementación industrial del silicio poroso, consecuencia de la falta de reproducibilidad que muestra. Esta poca reproducibilidad se puede asociar a la dificultad de fabricar capas de silicio poroso totalmente idénticas entre sí aún controlando los parámetros de anodizado, esto porque los sitios de propagación de los poros ocurren en lugares defectuosos del sustrato, los cuales no coinciden en sustratos distintos y es un parámetro que no se puede controlar.

#### **1.4 Motivación de la Tesis**

Como se mencionó anteriormente, los trabajos de investigación acerca de las propiedades eléctricas del silicio poroso han entrado en un estado de estancamiento, este presenta características eléctricas muy interesantes, las cuales aun no se entienden en su totalidad. El tema aún no está cerrado y por el contrario muchos aspectos referidos a la física fundamental del transporte de carga aún no se elucidan. Casi la totalidad de los trabajos referentes al transporte de carga en silicio poroso está volcada al silicio poroso acoplado a su sustrato precursor, dejando de lado el estudio del silicio poroso autosostenido el cual ha mostrado un comportamiento distinto sin suficiente exploración.

El estudio de las propiedades eléctricas del silicio poroso puede contribuir directamente al entendimiento de los materiales semiconductores nanoestructurados, materiales con superficie eléctricamente activa y con presencia de trampas.

En busca de aportar al entendimiento de las propiedades de dispositivos basados en silicio poroso, el plan de trabajo diseñado para esta tesis incluye:

- Fabricación de dispositivos basados en silicio poroso autosostenido con distintas configuración de contactos eléctricos y dispositivos con el silicio poroso acoplado al silicio cristalino.

- Estudio de las propiedades de transporte a presión ambiental y en vacío. Para lo cual se estudió la respuesta eléctrica ante conmutaciones del valor de tensión aplicada y barridos en tensión.
- Estudio de fenómenos eléctricos *anómalos* como lo es la presencia de histéresis en las curvas IV, lenta evolución de la corriente y conmutaciones resistivas.
- Estudio de la variación de las propiedades de transporte con la temperatura.
- Estudio del efecto de la iluminación en dispositivos autosostenidos.

En este reporte de tesis se presentan resultados del estudio de las propiedades de transporte en dispositivos basados en silicio poroso con diversas configuraciones. La presentación de estos resultados está organizada de la siguiente manera:

*Capítulo 2. Aspectos Experimentales:* En este capítulo se describe la fabricación de las capas porosas y la fabricación de los contactos eléctricos. De manera general, se especifican los montajes experimentales usados para el estudio de las propiedades de transporte.

*Capítulo 3. Corriente Transitoria en Silicio Poroso Nanoestructurado:* En este capítulo se estudia la respuesta de la corriente en distintos dispositivos basados en silicio poroso. Se discute el efecto de la historia eléctrica del material y el efecto del campo eléctrico sobre la corriente transitoria. Se plantean dos hipótesis principales para explicar los resultados obtenidos.

*Capítulo 4. Curvas Corriente-Voltaje: Efectos Asociados a la Memoria:* En este capítulo se estudian efectos de histéresis en las curvas IV, conmutaciones resistivas y resistencia negativa diferencial. Varios resultados expuestos en dicho capítulo no han sido reportados para dispositivos basados en silicio. Los resultados acá obtenidos, fortalecen una de las hipótesis planteadas en el capítulo anterior y muestran que la posible presencia de trampas superficiales y estados en la interfaz contacto/silicio poroso dominan el transporte.

*Capítulo 5. Efectos de la Temperatura:* En este se parte de la hipótesis de la presencia de trampas en el silicio poroso y se diseñan experimentos que busquen dar información acerca de esto.

*Capítulo 6. Fotoconductividad en Silicio Poroso:* En este capítulo se la respuesta de la corriente ante la excitación con luz de distintas longitudes de onda. Los resultados acá obtenidos corroboran las hipótesis planteadas en los capítulos anteriores.

*Capítulo 7. Conclusiones:* Se hace un recuento de los resultados obtenidos, planteando nuevamente las hipótesis trabajadas y las razones para estimar una y desestimar la otra.

## 1.5 Bibliografía

- [1] A. Uhlir, “Electrolytic shaping of germanium and silicon”, *The Bell System Technical Journal*, vol. 35, p. 333–349, 1956.
- [2] Y. Watanabe and T. Sakai, “Application of a thick anode film to semiconductor devices”, *Reviews of the Electrical Communications Laboratories*, vol. 19, p. 899, 1971.
- [3] Y. Watanabe, Y. Arita, I. Tokoyama and Y. Igarashi, “Formation and properties of porous silicon and its application”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, no. 10, p. 1351, 1975.
- [4] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, p. 1046, 1990.
- [5] V. Lehmann and U. Gösele, “Porous silicon formation: A quantum wire effect”, *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 8, p. 856, 1991.
- [6] G. X. Zhang, “Porous silicon: Morphology and formation mechanisms”, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, 39th ed., no. 39, New York: Springer-Verlag, p. 65–133, 2005.
- [7] M. Jayachandran, M. Paramasivam, K. R. Murali, D. C. Trivedi and M. Raghavan, “Synthesis of porous silicon nanostructures for photoluminiscent devices”, *Materials Physics and Mechanics*, vol. 4, p. 143–147, 2001.
- [8] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, “Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics”, *Surface Science Reports*, vol. 38, p. 1–126, 2000.
- [9] P. C. Searson and J. M. Macaulay, “The fabrication of porous silicon structures”, *Nanotechnology*, vol. 3, p. 188–191, 1992.
- [10] L. T. Canhman, *Properties of porous silicon*. United Kingdom: INSPEC, p. 414, 1997.

- [11] M. J. Sailor, *Porous silicon in practice: Characterization and applications*. Germany: Wiley-VCH, p. 262, 2011.
- [12] J. C. Lin, C. L. Chuang, C. C. Lin and G. Lerondel, "Development of Micro-Pores Including Nano-Pores on n-Si ( 100 ) Coated with Sparse Ag Under Dark Etching in 1 . 0 M", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, p. 6846–6858, 2012.
- [13] P. Kumar and P. Huber, "Effect of Etching Parameter on Pore Size and Porosity of Electrochemically Formed Nanoporous Silicon", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2007, p. 1–4, 2007.
- [14] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller and U. Grüning, "Resistivity of porous silicon: A surface effect", *Thin Solid Films*, vol. 255, p. 20–22, 1995.
- [15] J. Frederiksen, P. Melcher and E. Veje, "Electrical band-gap energy of porous silicon and the band offsets at the porous-silicon/crystalline-silicon heterojunction measured versus sample temperature", *Physical Review B*, vol. 58, no. 12, p. 8020–8024, 1998.
- [16] A. Kux and M. Ben Chorin, "Band gap of porous silicon", *Physical Review B*, vol. 51, p. 17535–17541, 1995.
- [17] F. B. D and A. Ramírez-porras, "Surface-Functionalized Porous Silicon Wafers : Synthesis and Applications", in *Advances in Chemical Sensors*, W. Wang, Ed. INTECH, p. 358, 2012.
- [18] C. Wongmanerod, S. Zangoie and H. Arwin, "Determination of pore size distribution and surface area of thin porous silicon layers by spectroscopic ellipsometry", *Applied Surface Science*, vol. 172, p. 117–125, 2001.
- [19] G. Recio-Sanchez, D.-C. G., M. Manso, I. Preda, V. Torres-Costa, A. Gutiérrez, L. Soriano and R. J. Martín-Palma, "Surface Functionalization of Nanostructured Porous Silicon by APTS : Toward the Fabrication of Electrical Biosensors of Bacterium Escherichia coli", *Current Nanoscience*, vol. 7, p. 178–182, 2011.
- [20] G. Recio-Sánchez, V. Torres-Costa, M. Manso, D. Gallach, J. López-García and R. J. Martín-Palma, "Towards the Development of Electrical Biosensors Based on Nanostructured Porous Silicon", *Materials*, vol. 3, no. 2, p. 755–763, 2010.
- [21] T. Z. Mengistu, L. De Souza and S. Morin, "Functionalized porous silicon surfaces as MALDI-MS substrates for protein identification studies Experimental details and FTIR results", *Chemical Communications*, vol. 45, p. 5659–5661, 2005.
- [22] Z. Gaburro, C. J. Oton, M. Ghulinyan, L. Pancheri, L. Pavesi and N. Capuj, "Role of microstructure and layer thickness in porous silicon conductometric gas sensors", *Physica Status Solidi (a)*, vol. 202, no. 8, p. 1467–1471, 2005.

- [23] Z. Gaburro, C. J. Oton, L. Pavesi and L. Pancheri, “Opposite effects of NO<sub>2</sub> on electrical injection in porous silicon gas sensors”, *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 22, p. 4388, 2004.
- [24] S. Khoshnevis, R. S. Dariani, M. E. Azim-Araghi, Z. Bayindir and K. Robbie, “Observation of oxygen gas effect on porous silicon-based sensors”, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, p. 2650–2654, 2006.
- [25] F. Cunin, T. a Schmedake, J. R. Link, Y. Y. Li, J. Koh, S. N. Bhatia and M. J. Sailor, “Biomolecular screening with encoded porous-silicon photonic crystals.”, *Nature materials*, vol. 1, no. 1, p. 39–41, 2002.
- [26] S. P. Low, N. H. Voelcker, L. T. Canham and K. a Williams, “The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eye.”, *Biomaterials*, vol. 30, no. 15, p. 2873–2880, 2009.
- [27] G. Di Francia, a. Castaldo, E. Massera, I. Nasti, L. Quercia and I. Rea, “A very sensitive porous silicon based humidity sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 111–112, p. 135–139, 2005.
- [28] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberverglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton and L. Pavesi, “Multiparametric Porous Silicon Sensors”, *Sensors*, vol. 2, p. 121–126, 2002.
- [29] S. M. Haidary, E. P. Córcoles and N. K. Ali, “Nanoporous Silicon as Drug Delivery Systems for Cancer Therapies”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 1–15, 2012.
-

## 2 Aspectos Experimentales

---

### 2.1 Fabricación de Silicio Poroso

Todos los dispositivos estudiados durante esta tesis se fabricaron a partir de sustratos de silicio cristalino tipo *p* con resistividad entre 1 – 4 mΩ·cm.

Para la fabricación de las capas porosas se usó un electrolito de ácido fluorhídrico (50% en volumen) y etanol en una proporción 1:2 y para el ataque de electropulido y la obtención de las capas autosostenidas la proporción en el electrolito fue de 1:7 (HF:EtOH).

Para incrementar los sitios de defecto sobre la superficie del sustrato de silicio precursor, además de remover el óxido nativo y los contaminantes orgánicos presentes en el mismo, estos se sometieron al siguiente protocolo de limpieza:

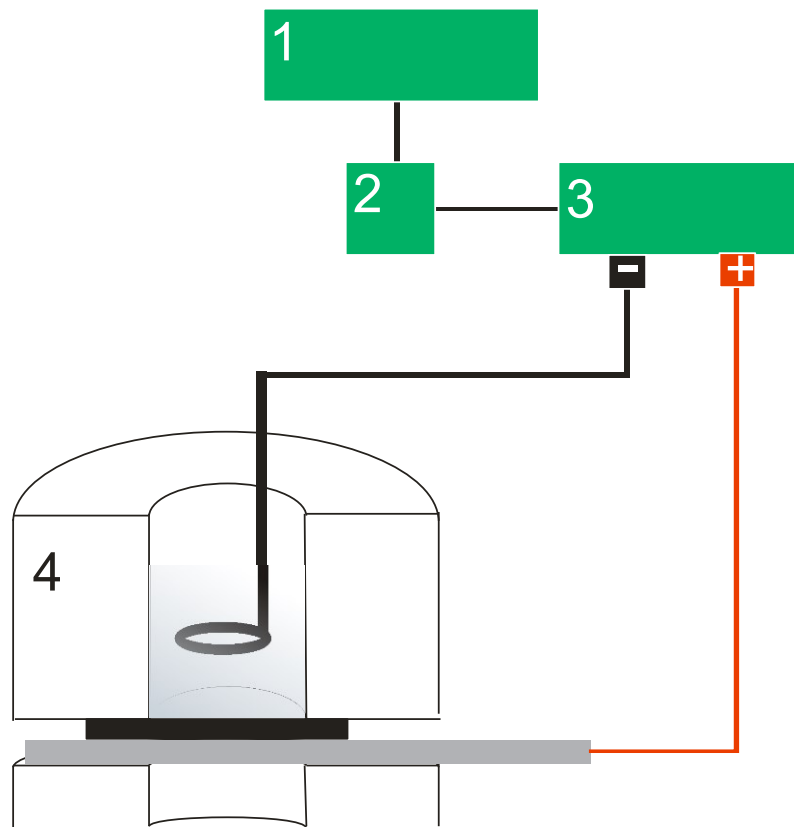
1. Inmersión durante 5 minutos en acetona usando un equipo de ultrasonido: Se busca la remoción de resina y grasa aplicada por el fabricante para minimizar la contaminación y los efectos de estrés por rozamiento.
2. Enjuague con abundante agua desionizada.
3. Inmersión en una solución de HF/H<sub>2</sub>O en proporción 1 a 4: se busca la remoción de óxido de silicio nativo.
4. Enjuague con abundante agua desionizada.
5. Inmersión en una solución de hidróxido de potasio 0.3 M: Se busca aumentar la rugosidad de la superficie del silicio derivando en la existencia de más centros activos para el crecimiento de los poros.
6. Enjuague con abundante agua desionizada.
7. Inmersión en una solución de HF/H<sub>2</sub>O en proporción 1 a 4: En el paso anterior se produce nuevamente óxido de silicio el cual es removido en este paso.
8. Enjuague con abundante agua desionizada.
9. Secado con N<sub>2</sub>.

A continuación se describe específicamente la fabricación de las distintas capas porosas estudiadas durante esta tesis.



La caracterización del espesor y la porosidad se hicieron ajustando el espectro de reflectancia para las capas de silicio poroso. Acquaroli, en su trabajo doctoral, desarrolló el software necesario para dichos ajustes, mostrando una buena concordancia entre los parámetros calculados con este método y los parámetros obtenidos usando otros métodos de caracterización [1].

En la Figura 2.1 se observa el montaje para la fabricación de las capas porosas. El control del tiempo y la corriente de anodización se realizan mediante una computadora.



**Figura 2.1 Esquema experimental para la fabricación del silicio poroso. 1. Computadora. 2. Placa de adquisición analógica digital de 14 bits. 3. Fuente de corriente. 4. Celda.**

Para garantizar el control de las condiciones mencionadas anteriormente, primero se realiza un perfil de corriente en función del tiempo con lo cual se define un perfil de porosidad en función del espesor. Este perfil se realiza con programas computacionales diseñados para tal fin.

La correcta aplicación del perfil de corriente diseñado en el paso anterior sobre el sustrato de silicio cristalino, se garantiza usando una tarjeta de adquisición analógica de 14 bits la cual alimenta y regula una fuente de corriente.

### 2.1.1 Capas simples

Para obtener distintas series de capas porosas simples, se siguió el siguiente procedimiento:

**Series con la misma porosidad pero con distinto espesor:** para esto se fijó la corriente de anodizado y se varió el tiempo de anodización. Se observó que el espesor, dentro de los tiempos trabajados, presentó una tendencia lineal con el tiempo de anodizado. En la Figura 2.1 se observa el efecto del tiempo de anodizado para una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> sobre el espesor y la porosidad obtenidos.

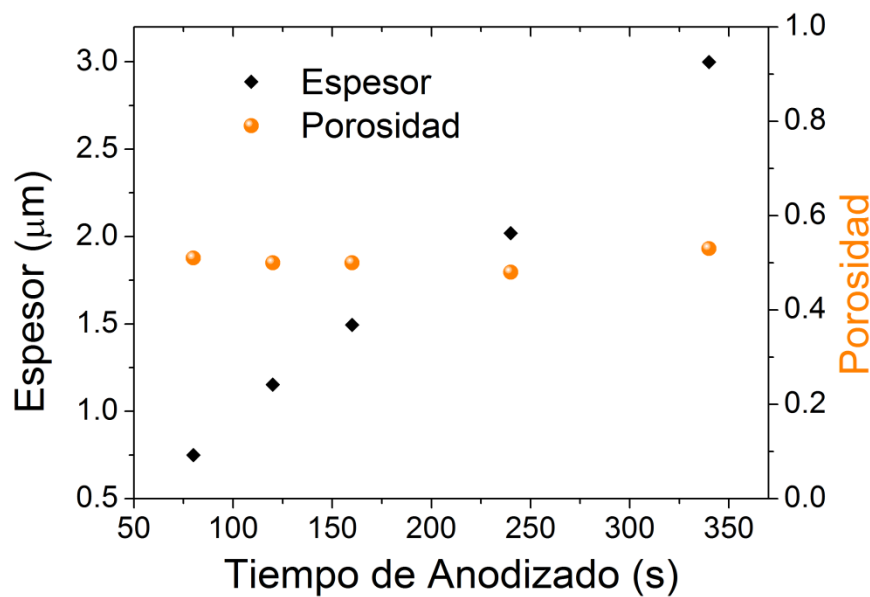
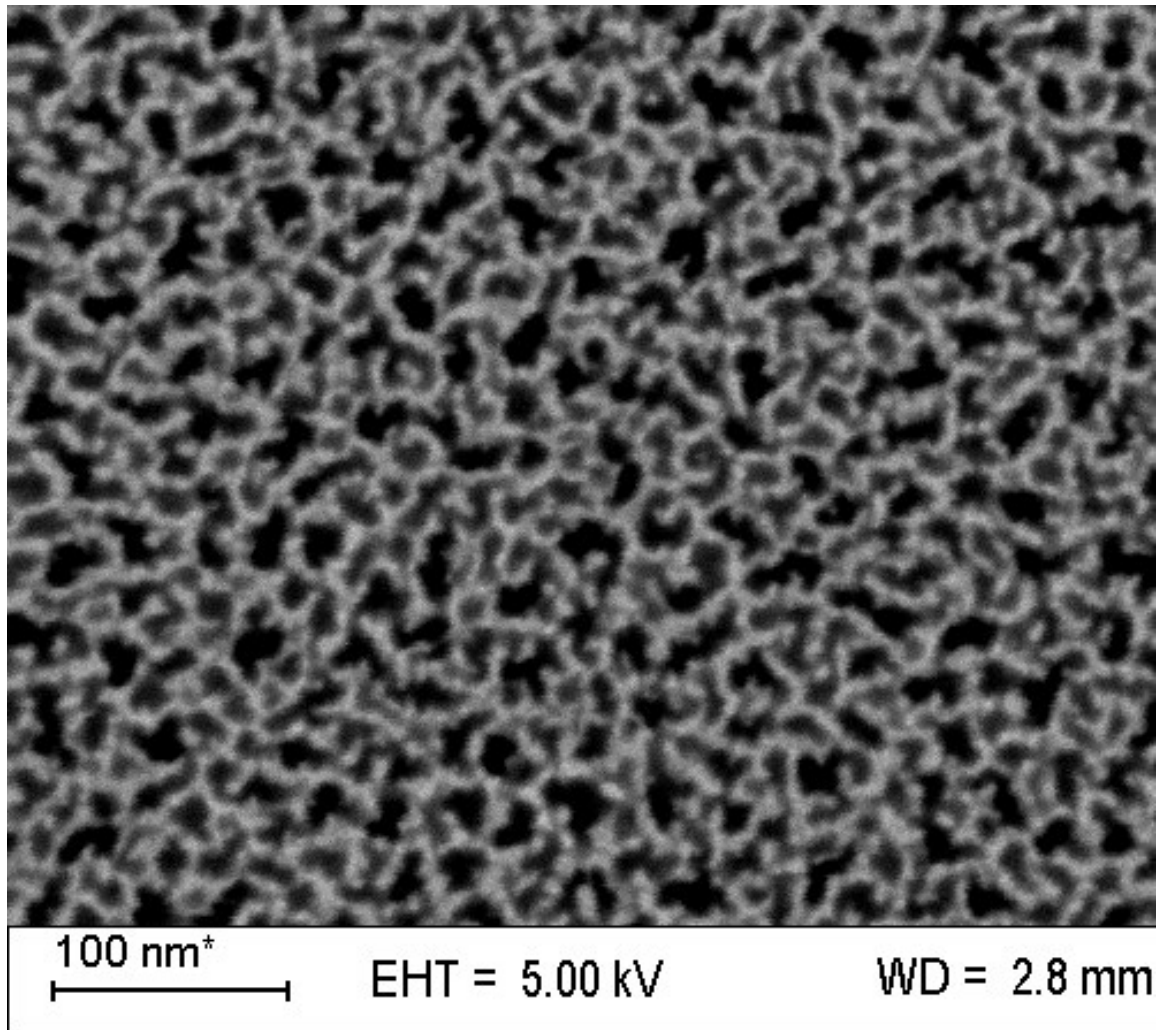


Figura 2.2. Efecto del tiempo de anodizado para una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> sobre el espesor y la porosidad.

Tal como se observa en la Figura 2.2, el espesor es proporcional al tiempo de anodizado y la porosidad para estas condiciones se mantiene entre 0,48 y 0,53.

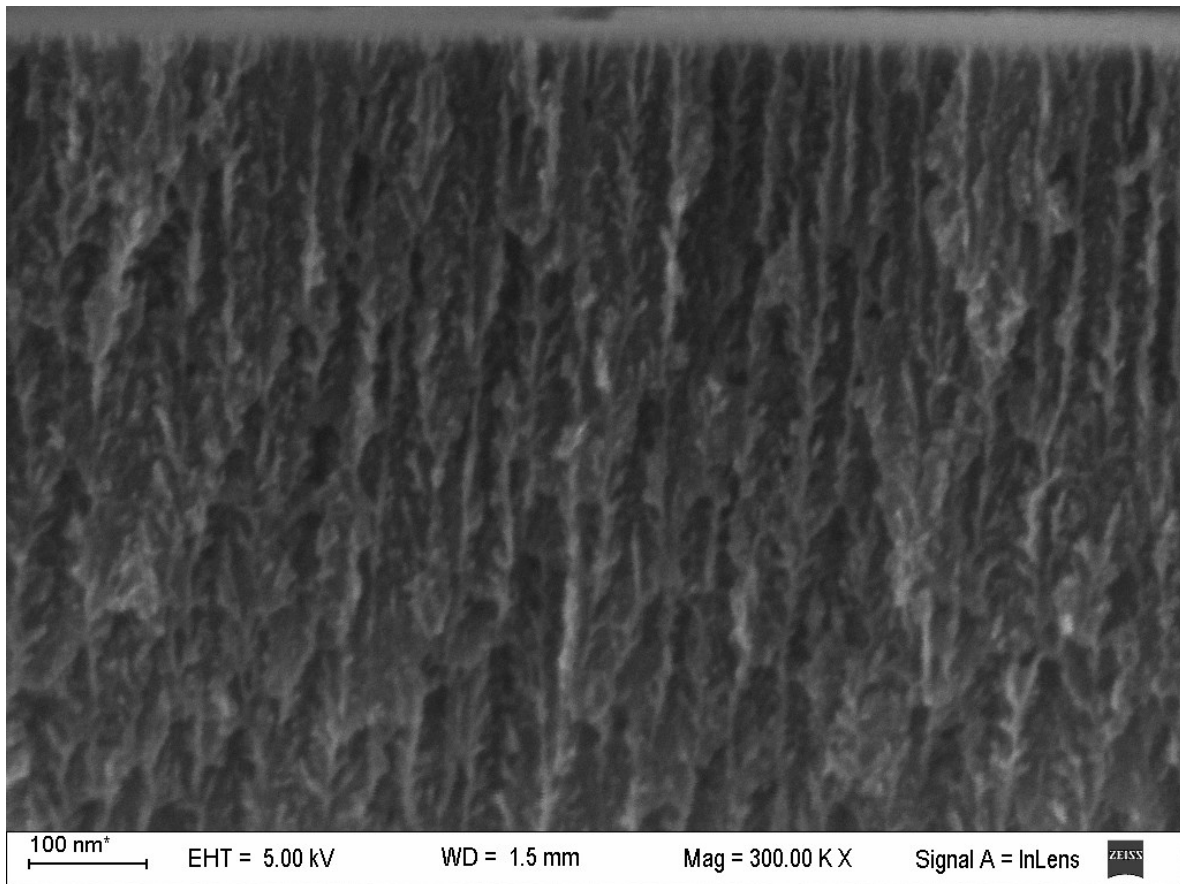
**Series con el mismo espesor y distinta porosidad:** Para fabricar estas series, se calculó la velocidad de propagación del poro para elegir el tiempo de anodizado. La variación en la porosidad se varió cambiando la densidad de corriente de anodizado. Los resultados mostraron que cuando aumenta la densidad de corriente la porosidad también aumenta.

En la Figura 2.3, se muestra una micrografía SEM para la parte frontal de una capa porosa fabricada con las condiciones anteriormente descritas.



**Figura 2.3** Toma frontal de una capa simple de silicio poroso con una porosidad de 50%.

Como se puede observar en la Figura, el silicio poroso está conformado por un conjunto de nanohilos dispuestos de manera desordenada. Estos nanohilos están conectados entre sí. El crecimiento de los poros es columnar tal como se ve en la Figura 2.4, donde se muestra una micrografía de un corte transversal.



**Figura 2.4. Micrografía SEM de un corte transversal a una capa simple de silicio poroso.**

Se ve claramente en la Figura 2.4, la conexión entre los nanohilos y el crecimiento columnar de los poros.

### **2.1.2 Multicapas**

Como se mencionó en el capítulo 1, la disolución de átomos de silicio durante la formación del silicio poroso, es un proceso autolimitado, el cual permite la fabricación de estructuras complejas basadas en silicio poroso tales como multicapas, microcavidades ópticas y reflectores de Bragg [2–8].

Una multicapa se puede construir alternando capas con distinta porosidad, para esto el perfil de corriente diseñado para la fabricación de los poros debe estar formado por escalones de corriente de distintos valores.

En la Figura 2.5 se muestra una micrografía SEM del corte transversal de una multicapa, la cual fue fabricada alternando dos valores de densidad de corriente distinta. Como resultado se obtiene una multicapa formada por capas alternadas de porosidad alta y porosidad baja.

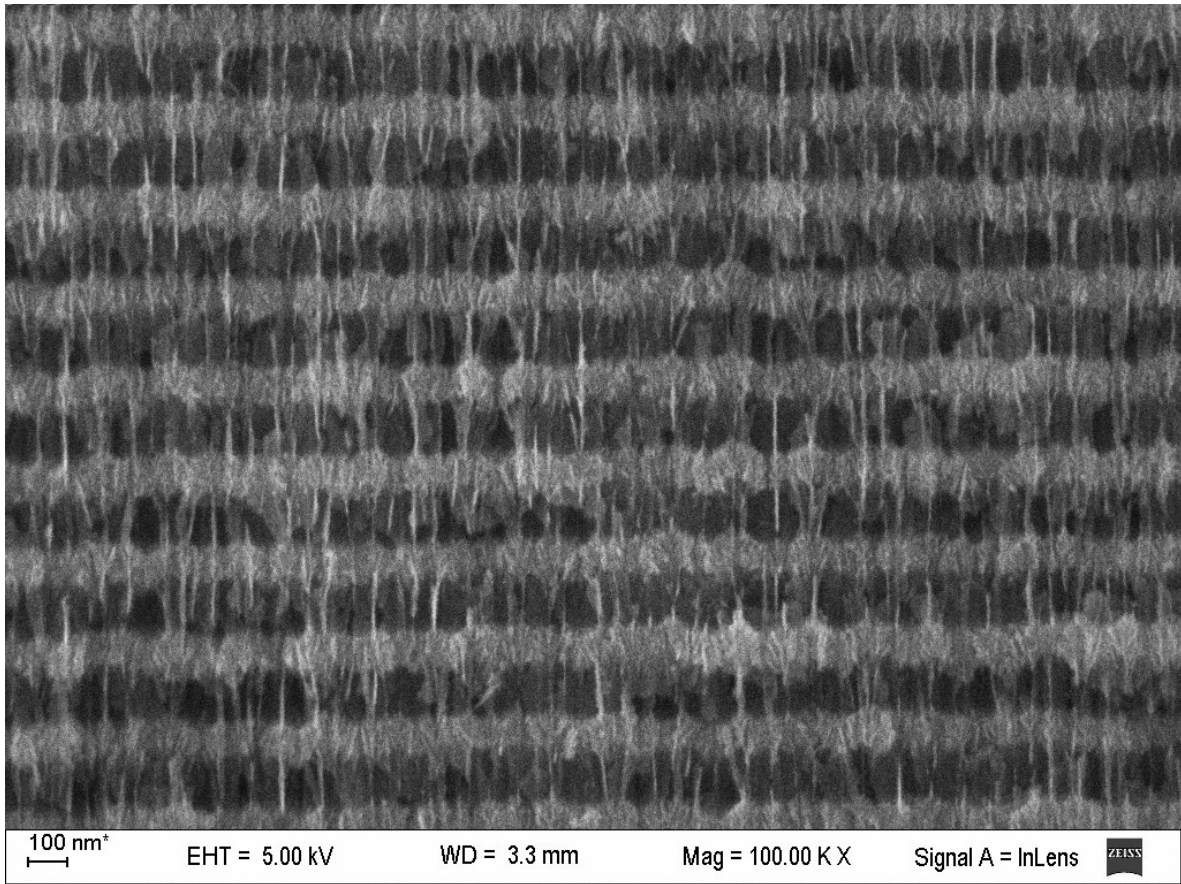


Figura 2.5 Multicapa de silicio poroso constituida por capas alternadas de alta y baja porosidad.

## 2.2 Fabricación de Contactos Eléctricos

Para la obtención de los dispositivos a estudiar, es necesaria la fabricación de contactos eléctricos sobre las caras del silicio poroso. Estos se pueden obtener comúnmente a través de técnicas como sputtering, evaporación térmica en vacío, fotolitografía, electrodeposición, entre otros [9–12].

A continuación se detallan los métodos utilizados en este trabajo para la fabricación del contacto metal/semiconductor.

### 2.2.1 Evaporación Térmica en Vacío

Esta técnica es una de las más populares para crecer contactos metálicos, una gran variedad de estos pueden ser evaporados con relativa facilidad. En el equipo utilizado durante este trabajo, el metal a ser evaporado se dispone sobre una navecilla o filamento (fuente), el cual es calentado por efecto Joule hasta que el metal se vaporiza. Los átomos metálicos son

emitidos en todas las direcciones y condensados sobre un sustrato que se dispone en su camino. Este proceso es sensible a la cantidad de moléculas que se encuentren en el camino recorrido por los átomos metálicos, desde la fuente hasta el sustrato, por lo que se requiere presiones inferiores a  $1 \times 10^{-4}$  Torr para asegurarse un camino libre medio lo suficientemente grande como para que los átomos metálicos no sean dispersados. Trabajar en vacío además de aumentar el camino libre medio, hace que la temperatura de fusión y la temperatura de evaporación del metal disminuyan, permitiendo trabajar a temperaturas de calentamiento más bajas y evita que los átomos metálicos formen óxidos y nitruros al reaccionar con el oxígeno y el nitrógeno de la atmósfera [13,14].

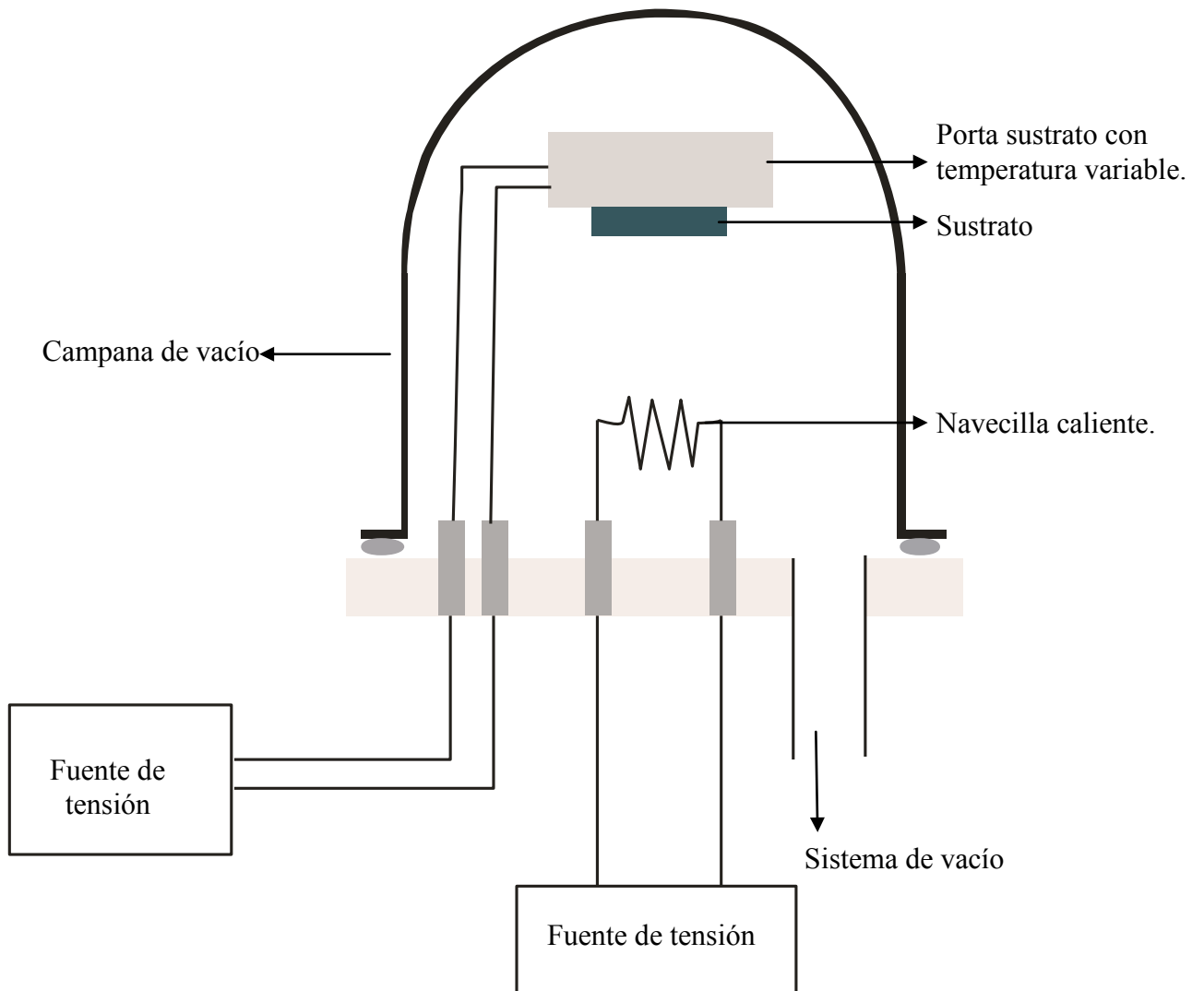


Figura 2.6 Esquema de un equipo para evaporación térmica en vacío.

También se usan otras formas de calentamiento como el de inducción mediante una bobina de RF rodeando un crisol de grafito o de BN, donde se funde el material que se quiere evaporar.

### **2.2.1.1 Navecillas y Filamentos**

Los materiales a utilizar como navecilla y filamento deben tener una baja presión de vapor y alto punto de fusión, para evitar que se evaporen y se depositen sobre el sustrato junto con el metal de interés. Los metales más usados para la construcción de estos dispositivos son el tungsteno, el tantalio y el molibdeno, teniendo el tungsteno la más baja presión de vapor. La desventaja que presenta este, es su dureza, haciéndolo difícil de manipular sirviendo solo para fabricar filamentos. Además por encima de 1800°C el tungsteno se recristaliza y se hace quebradizo, en promedio solo se pueden hacer 3 sesiones de evaporación con filamentos de este material. Para el caso de las navecillas se suele usar molibdeno, ya que es muy maleable y mucho más económico que el tantalio. Cuando se desea evaporar aluminio, los filamentos de tungsteno son la mejor opción, ya que el aluminio moja el tungsteno y se distribuye uniformemente a lo largo del filamento, en el caso de la plata hay que utilizar navecilla de molibdeno, ya que a diferencia del aluminio, este no moja el tungsteno haciendo que se desprenda del filamento antes de evaporarse [14].

### **2.2.2 Fotolitografía**

La fotolitografía es un proceso por el cual se puede transferir un diseño de contactos específico sobre un sustrato. Este diseño se puede definir incidiendo luz sobre el sustrato impregnado con una resina fotosensible, a través de una máscara que demarca dos tipos de zona: zonas iluminadas y zonas ensombrecidas. La luz activa una reacción química en la resina haciendo que se generen zonas con una reactividad diferente, pudiendo ser reveladas posteriormente de manera preferencial [14].

#### **2.2.2.1 Resinas Fotolitográficas**

Las resinas desempeñan un papel determinante durante el proceso fotolitográfico. Estas son clasificadas como resinas positivas y resinas negativas. Para el caso de resinas positivas, cuando no son iluminadas presentan baja reactividad con el revelador, su reactividad aumenta después de ser iluminadas con luz ultravioleta. En el caso de las resinas negativas

se presenta el efecto contrario, es decir, cuando no son iluminadas presentan alta reactividad con el revelador, su reactividad disminuye al ser iluminadas. Las resinas negativas tienen una resolución alrededor de  $\pm 1 \mu\text{m}$ , si bien las resinas positivas tienen menor resolución ( $\pm 0.01 \mu\text{m}$ ), las negativas tienen mayor sensibilidad a la luz y presentan más adherencia sobre el sustrato, además son considerablemente más económicas que las positivas. Debido a las dimensiones de las estructuras metálicas que se construyen en este trabajo, una resina negativa es una buena elección.

Las resinas negativas están compuestas por un material fotosensible y un polímero. Cuando son expuestas a iluminación con luz ultravioleta, la absorción de luz se transforma en energía química y genera una reacción de encadenamiento de los polímeros en todas las direcciones haciendo que las zonas iluminadas se hagan insolubles a un solvente revelador, en nuestro caso trietilamina. Las zonas ensombrecidas continúan siendo solubles al revelador y son retiradas en la parte del proceso conocido como *revelado*.

La resina utilizada en este trabajo es la NR9 – 1000P, fabricada por Futurrex, INC. Esta resina tiene una resolución cercana a los  $0,5 \mu\text{m}$  cuando es irradiada con luz de una longitud de onda de 365 nm.

#### **2.2.2.2 Máscaras**

Las máscaras a utilizar para la fotolitografía dependen obviamente del tipo de resina con la que se disponga. En la Figura 2.7 se muestra el diseño de una máscara utilizada en este trabajo.

Los cuadros y los caminos que están en blanco representan las partes transparentes de la máscara y será la zona por donde incida la luz sobre la resina y determinará la forma de los contactos de aluminio. Para el caso de resinas positivas se utilizaría una máscara pero con los colores invertidos, es decir la zona que definiría el grabado de aluminio tendría que ser negra y el resto de la máscara, blanca.

Esta máscara y otras utilizadas durante este trabajo se fabricaron mediante impresión fotográfica sobre una hoja de acetato. Este método de fabricación es rápido y económico, además permite diseñar en computadora gran cantidad de grabados para la fabricación de máscaras. Una desventaja que posee este tipo de máscaras es que uno de sus lados es rugoso lo que produce una gran dispersión de luz y maximiza la difracción natural de la luz, ocasionando que la reacción de polimerización de la resina se produzca en sitios no



deseados, modificando el tamaño del grabado que se obtiene. Por esta razón se debe tener especial cuidado al momento de montar la máscara para iluminar.

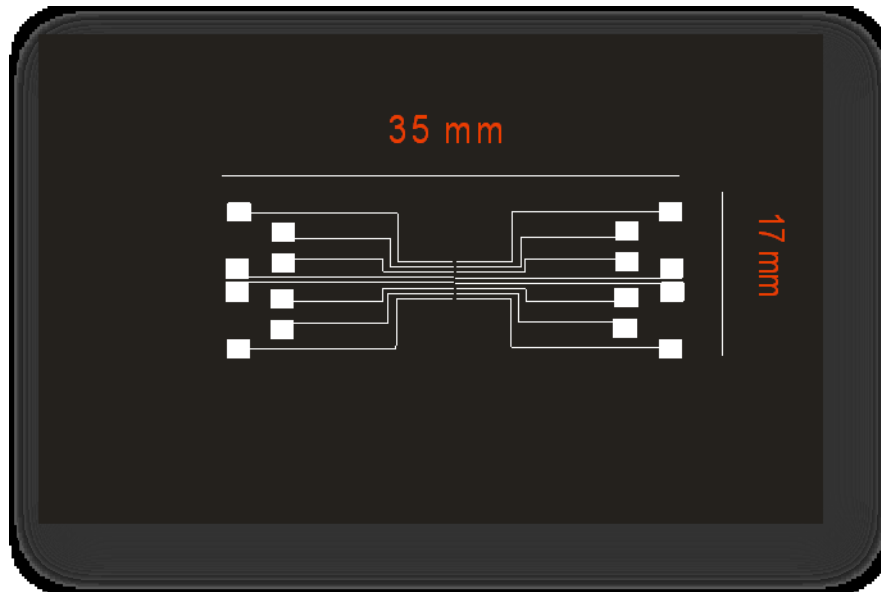


Figura 2.7 Máscara para fotolitografía con resinas negativas.

Otra manera usual para la fabricación de máscaras es la evaporación de metales sobre vidrio a través de una máscara fabricada mecánicamente. Esto tiene como desventaja que la fabricación de dichas máscaras necesita de equipamiento especializado con el cual no se cuenta.

### **2.2.2.3 Proceso de Fotolitografía**

La técnica usada es relativamente sencilla, pero requiere de especial cuidado para lograr buenos resultados. Gran parte del procedimiento se realiza a oscuras o bajo iluminación con luz roja, de lo contrario la resina empezará el proceso de polimerización antes de iluminar con luz ultravioleta. El método clásico tiene los siguientes pasos:

**Impregnación de la resina:** Esta parte del procedimiento es crítico. Es de vital importancia contar con sustratos de vidrio/aluminio perfectamente limpios, de esta manera se asegura un buen mojado del aluminio por parte de la resina. Por tal razón, antes de la impregnación se limpian los sustratos con acetona en un ultrasonido durante 5 minutos, después se secan

con nitrógeno. La impregnación se realiza por el método de inmersión. Los sustratos con la resina, se disponen en posición totalmente vertical apoyados sobre una superficie absorbente y se deja secar durante 40 minutos, de esta manera se logra una impregnación uniforme del sustrato.

**Horneado suave:** Este es el segundo paso en el proceso de fotolitografía y consiste en el horneado del sistema sustrato/resina. Este paso permite la densificación de la resina ya que el exceso de solvente es evaporado, además mejora la adherencia de la resina con el aluminio vía deshidratación de la interface metal/resina. Esto se lleva a cabo durante 20 minutos a una temperatura entre 100 y 120 °C.

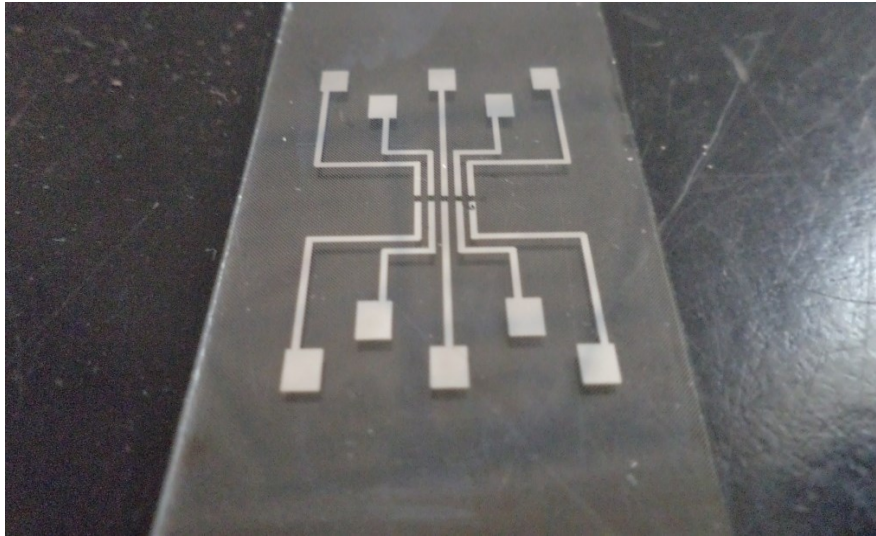
**Alineación de la máscara:** Como se mencionó anteriormente, las máscaras utilizadas tienen un lado opaco, por lo que en esta etapa es necesario asegurarse que este lado opaco sea apoyado sobre la resina y el lado pulido quede expuesto a la luz. Además es necesario asegurar que la máscara se posicione en el centro del sustrato, donde el espesor de la resina es más uniforme

**Irradiación:** La iluminación se realiza con una lámpara de luz ultravioleta con una intensidad de emisión máxima en 390 nm. Esta se realiza durante 5 minutos a una distancia de 5 cm desde la lámpara hasta la muestra.

**Horneado pos-irradiación:** Este paso es opcional, lo que se busca es densificar más la resina y evacuar por difusión otros componentes químicos presentes en la resina que no hayan reaccionado durante la iluminación.

**Revelado:** En esta etapa ya no es necesario estar en cuarto oscuro. La resina que no reacciono con la luz es retirada con trietilamina, de esta manera se obtienen zonas de aluminio que están desprotegidas.

**Decapado químico del aluminio:** Esta es la etapa final y consiste en atacar el sustrato con una solución de ácido fosfórico/ácido nítrico en una proporción 1:4. La mezcla ácida atacará preferencialmente al aluminio y no a la zona con resina polimerizada, de esta manera se disuelve el metal en las zonas no iluminadas y se marcan los contactos. Los restos de resina son retirados con acetona después del decapado con ácido. En la Figura 2.8 se muestra el resultado final usando la máscara mostrada anteriormente.



**Figura 2.8** Contactos de Aluminio fabricados por fotolitografía usando la máscara mostrada en la Figura 2.7.

De manera concreta, los patrones de aluminio se obtuvieron siguiendo el siguiente procedimiento esquematizado en la Figura 2.9 y descrito a continuación: la fabricación empieza con el lavado de los sustratos de vidrio, posteriormente estos sustratos son metalizados con aluminio mediante evaporación. Bajo oscuridad o luz roja, los sustratos metalizados se impregnan por inmersión con una fotoresina negativa la cual se deja secar durante 40 minutos aproximadamente, los sustratos con resina después de secos se llevan por 20 minutos a una mufla previamente calentada a 100 °C, paso seguido se procede a instalar la máscara e iluminar con luz ultravioleta durante 5 minutos, la máscara permite crear zonas bajo iluminación y zonas bajo sombra.

La luz cataliza una reacción de polimerización sobre la resina haciéndola insensible al ataque con el reactivo revelador, mientras que la resina de las zonas sombreadas no se modifica. Después de la iluminación se hace un nuevo recocido en mufla a 100 °C por 20 minutos.

Paso seguido se hace el revelado con trietilamina, esto remueve la resina que permaneció bajo sombra, dejando zonas de aluminio sin protección el cual es atacado con una solución de decapado que contiene ácido fosfórico y ácido nítrico. Finalmente la resina que protegía el aluminio (zonas que se polimerizaron activadas por la luz), se retira con acetona.

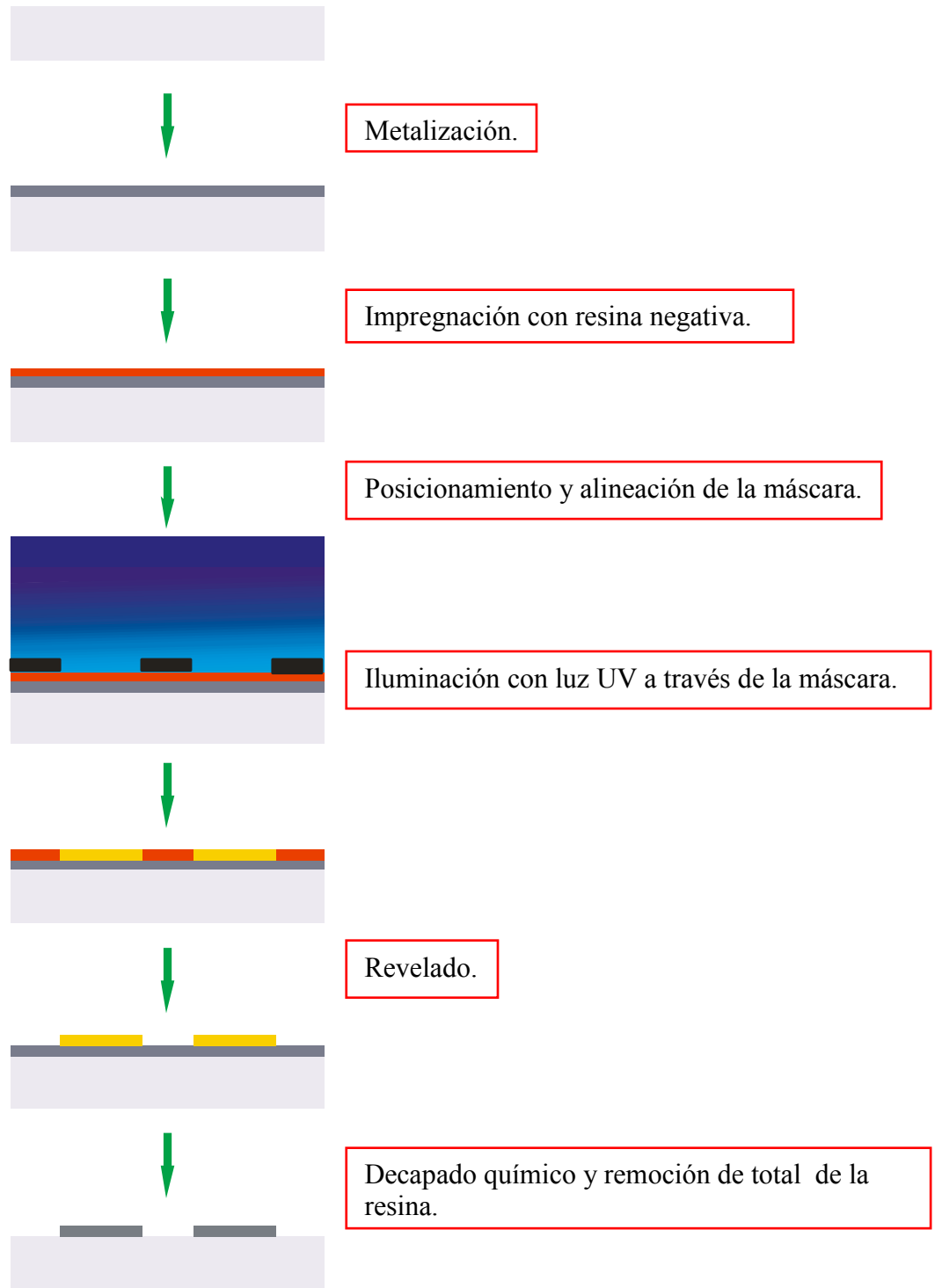


Figura 2.9 Esquema del proceso de fotolitografía.

Finalmente, los dispositivos a estudiar se obtienen siguiendo el procedimiento:

*Dispositivos Metal/Silicio cristalino/Silicio poroso/Metal:* La fabricación de estos dispositivos requieren la formación de un contacto óhmico entre el metal y el silicio cristalino. Este contacto se realizó evaporando aluminio a alta temperatura, sobre la parte no pulida de un sustrato de silicio cristalino. A este sustrato metalizado se le realizó un anodizado electroquímico sobre la cara pulida para obtener el silicio poroso. Finalmente se realiza una segunda evaporación de aluminio sobre la cara porosa. Esta evaporación se realiza a temperatura ambiente para evitar cambios morfológicos en la capa porosa. Estos dispositivos se referenciarán durante este reporte de tesis como M/c-Si/SP/M.

*Dispositivos Metal/Silicio poroso/Metal con configuración de contactos sándwich:* La fabricación de estos dispositivos requieren la metalización de un sustrato de vidrio el cual servirá como contacto posterior. Sobre este vidrio metalizado se puede realizar un procedimiento de fotolitografía para obtener un patrón de contactos.

El contacto entre el metal y el silicio poroso se logra al desprender la capa porosa del sustrato cristalino mediante un ataque de electropulido. La capa porosa es transferida por arrastre con alcohol hacia el vidrio metalizado. Después del secado con nitrógeno, un segundo contacto de aluminio se evapora sobre la capa porosa.

*Dispositivos Metal/Silicio poroso/Metal con configuración de contactos planar:* Para la fabricación de estos dispositivos se definen los contactos metálicos sobre el sustrato de vidrio, luego se transfiere la capa porosa como se describió anteriormente.

En la Figura 2.10 se observan esquemáticamente las configuraciones de los dispositivos fabricados y estudiados durante esta tesis.



**Figura 2.10** Esquema de las tres configuraciones de los dispositivos usados durante esta tesis. El color azul representa los contactos metálicos, el amarillo representa el silicio poroso y el gris el silicio cristalino. A. M/c-Si/SP/M. B. M/SP/M En esta configuración también se reemplazó el contacto posterior por SnO<sub>2</sub> formando estructuras SnO<sub>2</sub>/SP/M). C. M/SP/M.

## 2.3 Montaje Experimental para las Medidas de Transporte Eléctrico

### 2.3.1 Cámara de Vacío

A no ser que se especifique lo contrario, todos los experimentos de transporte eléctrico realizados durante el trabajo que dieron lugar a esta tesis, se midieron en vacío.

Para este fin se usó un sistema de vacío el que cuenta con una bomba mecánica acoplada a una bomba turbomolecular, con la cual se evacúa el aire de una cámara metálica.

Con la bomba mecánica se realiza una evacuación previa, llevando la presión hasta un valor de  $1 \times 10^{-2}$  Torr tanto en la cámara como en la bomba turbomolecular. Cuando se alcanza este valor en presión, comienza a funcionar la bomba turbomolecular, con la que se logra una presión inferior a  $5 \times 10^{-5}$  Torr. La bomba turbomolecular se refrigera a través de un circuito con circulación de agua. En la Figura 2.11 se muestra un esquema general del sistema de vacío, en secciones posteriores se mostrará en detalle el portamuestras y el criostato.

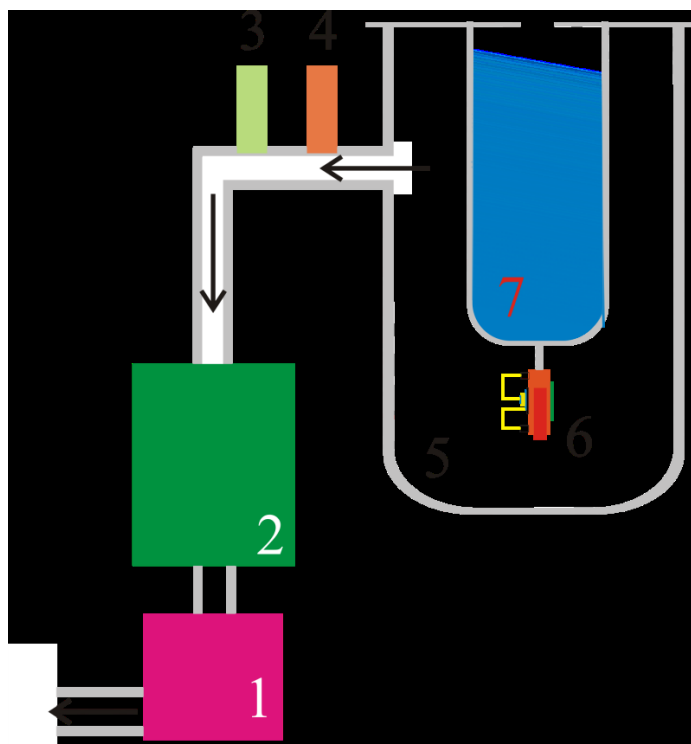


Figura 2.11. Esquema general del sistema de vacío usado para las medidas de transporte eléctrico. 1. Bomba mecánica. 2. Bomba turbomolecular. 3. Vacuómetro de termocupla. 4. Vacuómetro penning. 5. Cámara de vacío. 6. Portamuestras. 7. Criostato. Las flechas muestran el sentido de evacuación del aire.

El sistema de vacío cuenta una válvula electromecánica para venteo y sistema de protección. La presión en la cámara se midió con dos vacuómetros: Un vacuómetro de termocupla para medir presiones mayores a  $1 \times 10^{-3}$  Torr y un vacuómetro penning para medir presiones entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-7}$  Torr.

### 2.3.2 Criostato

La cámara metálica donde se hace vacío cuenta con una tapa superior acoplada a un dedo frío el cual finaliza con un portamuestras fabricado en cobre. El dedo frío está formado por una cavidad donde se agrega nitrógeno líquido.

El dedo frío cumple un doble propósito: primero ayuda a mejorar el vacío en la cámara condensando sobre su superficie, moléculas que aún no fueron evacuadas y segundo, es parte del sistema de control de temperatura para los experimentos.

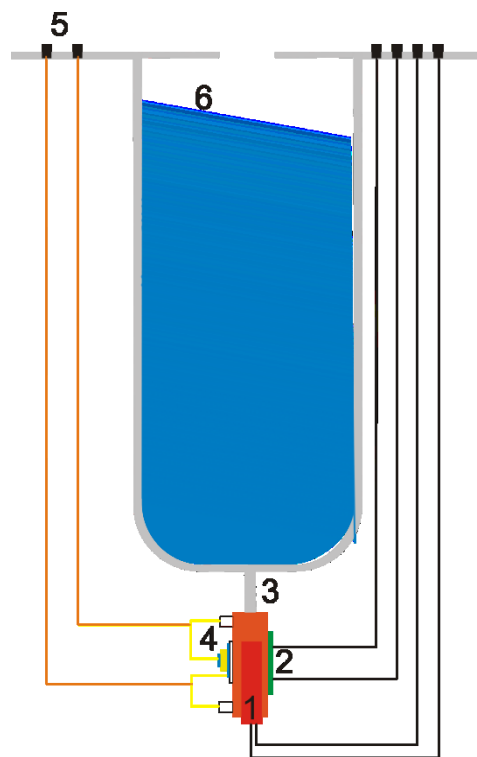


Figura 2.12 Esquema del criostato utilizado. 1. Calefactor. 2. Termómetro de termocupla. 3. Conducto de conexión con el portamuestra. 4. Pines para soportar y conectar el dispositivo a estudiar. 5. Salida a los instrumentos de medida. 6. Cavidad para nitrógeno líquido.

Este sistema de control está constituido por el dedo frío, un termómetro de termocupla y un calefactor manejado por un controlador PID y una computadora. Tanto el calefactor como el termómetro de termocupla están conectados al portamuestras.

El sistema de control permite hacer barridos aumentando la temperatura entre 170 K – 320 K, con una velocidad de calentamiento constante y un error de  $\pm 1$  K/min. Sin embargo la velocidad de enfriamiento se logró mantener constante solo entre 320 K y 280 K, mientras que para temperaturas inferiores a 280 K disminuyó aún cortando la potencia en el calefactor. El origen de este problema está en el diseño del dedo frío, el cual tiene un conducto de conexión angosto con el portamuestras. Debido a esto, tampoco es posible llegar a temperaturas menores a 160 K.

El sistema de control permite mantener la temperatura constante con un error de  $\pm 0.5$  K en el rango de temperatura entre 170 K y 320 K.

Otra desventaja de este sistema es que no tiene un circuito cerrado de circulación del refrigerante, por lo que para un buen control, es necesario que el operador mantenga constante el nivel de nitrógeno líquido.

### **2.3.3 Portamuestras y Circuito Eléctrico**

Como se mencionó anteriormente, el portamuestras es una pieza de cobre con centro hueco para ubicar el calefactor.

Cuando se ubica el dispositivo a estudiar en el portamuestras, éste se sostiene con dos pines conductores que tienen punta de indio/oro, que se apoyan sobre los contactos metálicos del dispositivo. Estos pines, además de asegurar que el dispositivo permanezca inmóvil durante el experimento, permiten hacer fácilmente las conexiones para aplicar la tensión y medir la corriente.

A través de alambres de cobre, los pines conductores están unidos cada uno con un conector BNC hembra que sale al exterior de la cámara, donde se conectan los instrumentos para las medidas (fuente de tensión, electrómetro, picoamperímetro).

Además de los conectores BNC para los dos pines conductores, la cámara de vacío cuenta con dos conectores BNC extras, los cuales permiten tener dos puntas más para experimentos sobre el dispositivo. Al no poseer pines conductores, estas conexiones se hacen pegando los alambres de cobre con pintura de plata directamente sobre el contacto metálico.

Esto permite hacer experimentos con cuatro puntas o tener una configuración con distintos contactos sobre una misma muestra, permitiendo cambiar de conexiones sin romper el



vacío. La cámara de vacío está construida en acero inoxidable, lo cual sirve para disminuir el ruido eléctrico durante las medidas y actúa como tierra cerrando el circuito de medida.

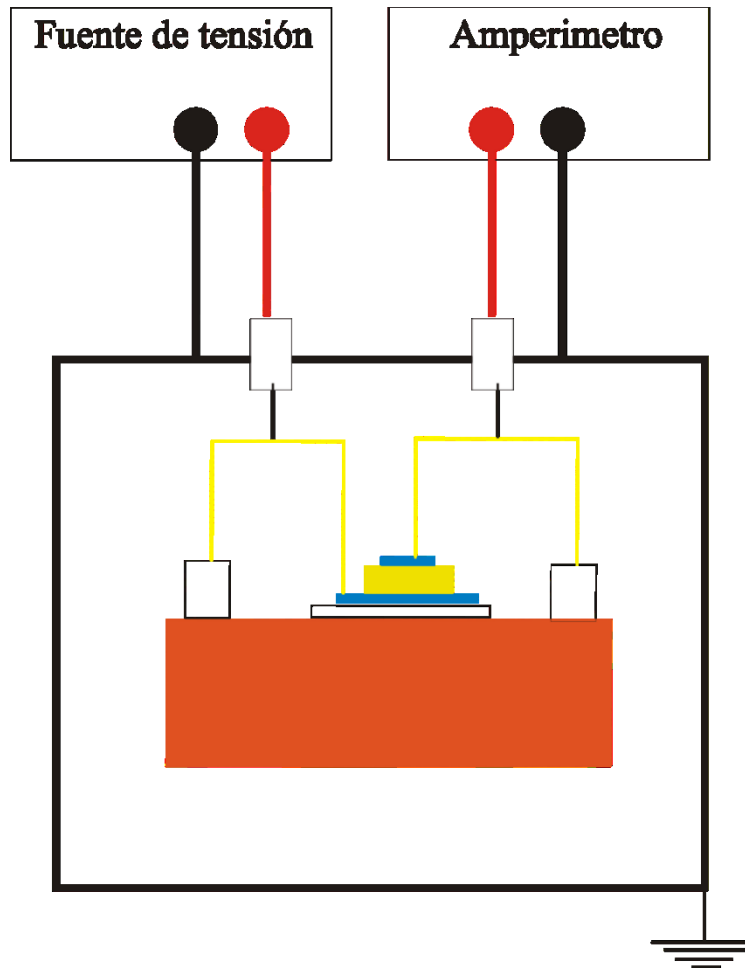


Figura 2.13 Portamuestras y conexiones para la caracterización eléctrica.

Para minimizar el ruido, se usaron cables BNC (cables exteriores) para conectar la muestra con los instrumentos de medida.

## 2.4 Bibliografía

- [1] L. Acquaroli, "Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado", Universidad Nacional del Litoral, 2011.
- [2] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavese, "Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", *Surface Science Reports*, vol. 38, p. 1–126, 2000.

- [3] M. Christophersen, V. Kochergin and P. R. Swinehart, "Porous silicon filters for mid-to-far IR range", in *Proceedings of SPIE: Novel Optical System Design and Optimization VII*, vol. 5524, p. 158–168, 2004.
- [4] P. Apiratikul, A. M. Rossi and T. E. Murphy, "Nonlinearities in porous silicon optical waveguides at 1550 nm.", *Optics express*, vol. 17, no. 5, p. 3396–406, 2009.
- [5] D. Mangaiyarkarasi, M. B. H. Breese, O. Y. Sheng, K. Ansari, C. Vijila and D. Blackwood, "Porous silicon based Bragg reflectors and Fabry-Perot interference filters for photonic applications", in *Proceedings of SPIE: Silicon Photonics*, vol. 6125, p. 61250X–61250X–8, 2006.
- [6] D. T. Chi, B. Huy, P. Van Hoi and N. T. Van, "Investigation and fabrication of microcavity based of porous silicon multilayer", in *Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications*, VI, p. 307, 2010.
- [7] L. Pavesi, Z. Gaburro, L. D. Negro, P. Bettotti, G. V. Prakash, M. Cazzanelli and C. J. Oton, "Nanostructured silicon as a photonic material", *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 39, no. 3, p. 345–368, 2003.
- [8] T. C. Do, H. Bui, T. Van Nguyen, T. A. Nguyen, T. H. Nguyen and V. H. Pham, "A microcavity based on a porous silicon multilayer", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 3, p. 035001, 2011.
- [9] J. Dearden, "Electroless plating – Its applications in resistor technology", *ElectroComponent Science and Technology*, vol. 3, no. 2, p. 103–111, 1976.
- [10] J. W. P. Hsu, Y. L. Loo, D. V. Lang and J. a. Rogers, "Nature of electrical contacts in a metal–molecule–semiconductor system", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, no. 4, p. 1928, 2003.
- [11] R. K. Nahar and N. M. Devashrayee, "Electrical properties of RF sputtered NiCr thin film resistors with Cu contacts", *ElectroComponent Science and Technology*, vol. 11, no. 1, p. 43–51, 1983.
- [12] S. B. Cronin, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, P. L. Gai, J.-P. Minet and J.-P. Issi, "Making electrical contacts to nanowires with a thick oxide coating", *Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, p. 653–658, 2002.
- [13] H. S. Nalwa, Ed., *Handbook of Thin Film Materials*. San Diego: Academic Press, p. 633, 2002.
- [14] L. I. Meissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, p. 800, 1970.

## 3 Corriente Transitoria en Silicio Poroso Nanoestructurado

---

### 3.1 Introducción

Cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario y es sacado del mismo por acción de una influencia externa, este evolucionara hasta recobrar el estado estacionario inicial (si la influencia externa no se mantiene) o bien hasta llegar a uno nuevo (si se mantiene la influencia externa). Los fenómenos que ocurren durante dicha evolución se conocen como fenómenos transitorios.

La corriente transitoria es uno de los fenómenos más interesantes que ocurren en materiales semiconductores. Comúnmente, se la observa luego de las conmutaciones entre distintos valores de tensión aplicada (corriente transitoria oscura) o al cambiar el nivel de iluminación (fotocorriente transitoria). De esta manera, se observa que la corriente responde en el tiempo de acuerdo a cómo evoluciona la interacción entre la densidad de portadores en las bandas, los estados en el gap y generación de pares e-h. Es posible observar una corriente transitoria ya que el balance entre la generación de pares e-h y los procesos de emisión y captura ocurren con tiempos finitos. Por esta razón, la corriente transitoria brinda información acerca de los procesos de recombinación, emisión y captura de portadores en el semiconductor [1,2].

Debido a que los cambios estructurales conllevan a la modificación de la densidad de estados en el gap cambiando el balance anteriormente descrito, los fenómenos transitorios de corriente han sido utilizados para estudiar este tipo de cambios en un grupo diverso de semiconductores [3 – 6].

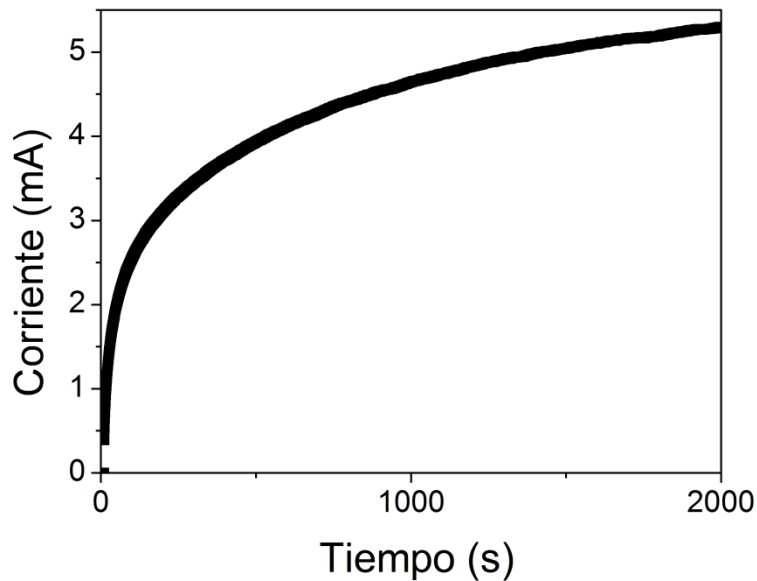
La corriente transitoria también ha mostrado ser sensible ante la formación de zonas de carga espacial, por lo que es útil para estudiar fenómenos de acumulación de carga y efectos de adsorbatos [7 – 9].

En silicio poroso, los efectos transitorios son complejos y han sido poco estudiados, razón por la cual se encuentra poca información bibliográfica respecto al tema. Dentro de lo realizado, se puede mencionar el trabajo de Cadet *et al.* el cual adapta un modelo para

estudiar el transporte en dispositivos MIS y lo usa para estudiar la corriente transitoria en dispositivos M/c-Si/SP/M [10] y los trabajos de Borini *et al.* [11,12], quien reporta resultados de corriente transitoria de relajación, mostrando una evolución excepcionalmente lenta (no exponencial) de la misma y plantea el posible envejecimiento de las muestras (*aging*).

En este capítulo se describe el estudio de la evolución de la corriente en diferentes situaciones transitorias. En general los experimentos consisten en la medición de la corriente en función del tiempo luego de aplicar un escalón de tensión constante durante un tiempo definido en la forma:  $V_1 \rightarrow V_2$ . Lo que se procura es caracterizar el tiempo de respuesta, es decir, cuánto tarda la corriente en llegar a un nuevo estado estacionario, con el fin de obtener información que permita el diseño de dispositivos electrónicos con silicio poroso como capa activa.

Como se muestra en la Figura 3.1, al aplicar 3 V a una muestras Al/SP/Al con contactos en configuración sándwich, la corriente no llega a un valor estacionario, incluso después de 2000 segundos.



**Figura 3.1** Corriente transitoria al aplicar 3 V en un dispositivo Al/SP/Al con configuración de contactos sándwich.

Se encontró como resultado de estos experimentos que los transitorios de corriente dependen de la tensión aplicada pero no son repetibles en general.

Se estableció que la causa de la falta de repetividad se debe a que los tiempos de duración de los transitorios son extremadamente largos y a que los procesos de transporte de carga en el silicio poroso, dependen de la historia eléctrica del dispositivo.

Se implementaron experimentos que muestran que es posible realizar una secuencia de operaciones que deja al sistema en un estado particular, lo que permitió estudiar los transitorios de corrientes sin efectos dependientes de la historia previa.

Este “blanqueo” de la historia previa que lleva a un estado inicial siempre igual, es indispensable para obtener información acerca de los mecanismos que gobiernan el transporte y para eventuales aplicaciones en dispositivos que deben responder siempre de la misma manera.

Se estableció que los efectos producidos por la historia eléctrica son reversibles, y se producen por la acumulación de carga en diferentes regiones del dispositivo, este resultado necesariamente va acompañado de un *efecto memoria*, que pudo ser observado durante los experimentos, como se mostrará en el Capítulo 4.

### **3.2 Parte Experimental**

Los experimentos para el estudio del comportamiento temporal de la corriente se realizaron tanto en dispositivos con contactos en configuración sándwich como en configuración planar. La fabricación de los mismos, se realizó siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2. Después de fabricados, los dispositivos fueron puestos inmediatamente en vacío para evitar la oxidación. El sistema de vacío y el criostato empleado se describen en el punto 2.3 del Capítulo 2.

Antes de iniciar los experimentos y aplicar tensión sobre las muestras, se esperó a que la presión alcanzara un valor igual o inferior a  $5 \times 10^{-5}$  Torr.

Los experimentos descritos en este capítulo fueron realizados a temperatura ambiente.

Para las curvas de corriente transitoria se realizaron experimentos donde se aplicó una tensión constante sobre la muestra y se adquirió la corriente en función del tiempo. En un principio se empezó estudiando la respuesta cuando se aplicaban escalones de tensión de larga duración (de 2 a 4000 segundos). Para la medición de la corriente se usó un Picoamperímetro Keithley 6487 (contactos tipo sándwich) y Electrómetro Keithley 617

(contactos planares). Ambos instrumentos tienen acoplada una fuente de tensión programable para alimentar el circuito de medición.

Para estos estudios de tiempos largos no se usó la memoria interna de los instrumentos para almacenar datos, sino que se adquirieron directamente mediante una computadora. Esta metodología de trabajo tuvo como inconveniente de que la frecuencia de adquisición es relativamente baja (2 valores por segundo). Por otro lado, esta configuración permitió cambiar los valores de tensión mientras se adquirían datos de corriente. Este tipo de operación no es posible cuando se utiliza la memoria interna del instrumento.

Para complementar estas medidas estudiando las primeras etapas del transitorio (0 a 2 segundos) se realizaron experimentos usando la memoria interna del instrumento (picoamperímetro). Esta configuración permitió adquirir datos a mayor velocidad y conocer el comportamiento de la muestra unos milisegundos después de aplicada la tensión, pero tuvo como desventaja el hecho de permitir la adquisición de hasta 2048 puntos (aproximadamente 2 segundos). A continuación se detallan los experimentos.

### **3.2.1 Escalones de tensión de tiempos largos**

La escasa información obtenida acerca de los procesos en las primeras etapas del transitorio, cuando se usaron escalones de tensión de tiempos largos, es compensada por la posibilidad de tener información mucho tiempo después de aplicar la tensión. Además esta configuración permite realizar perfiles temporales de tensión adquiriendo simultáneamente la corriente, cosa que resulta imposible usando el instrumento provisto de memoria interna.

Se realizaron distintos experimentos:

Como se mencionó anteriormente, el primer experimento, consistió en aplicar una tensión después de estar el dispositivo en condición de cortocircuito (conmutación  $0 \rightarrow V$ ), y mantenerla durante un tiempo  $t_{escV}$  *adquiriendo* la corriente transitoria. Al cabo del tiempo  $t_{escV}$ , se llevó la tensión nuevamente a cero (cortocircuito), adquiriendo la corriente en función del tiempo a partir de la última conmutación. La adquisición de corriente se realizó, para esta etapa, durante un tiempo denominado tiempo de espera  $t_{esp}$ , durante el cual no se realizaron cambios en la tensión. En la Figura 3.2 se observa en forma esquemática el perfil de tensión para este tipo de experimentos, se muestra el momento donde se realiza una conmutación y se detalla la nomenclatura usada, donde  $t_{escV}$  es el tiempo durante el cual se

mantiene la tensión aplicada y  $t_{esp}$  el tiempo durante el cual se mantiene en cortocircuito después de una conmutación entre V y 0.

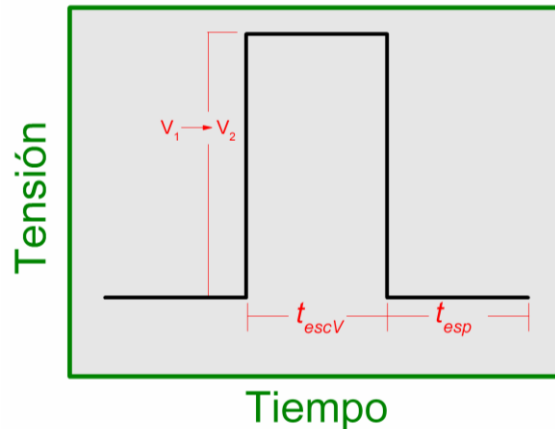


Figura 3.2 Perfil de tensión en tiempo para una conmutación de voltaje.

Al término de una combinación de conmutaciones ( $0 \rightarrow V$  durante  $t_{escV}$ ,  $V \rightarrow 0$  durante  $t_{esp}$ ), se siguieron tres procedimientos distintos que se detallan a continuación y se esquematizan en la Figura 3.3:

1. Se repitió (varias veces) la combinación anterior de conmutaciones, manteniendo iguales los valores de  $V$ ,  $t_{escV}$  y  $t_{esp}$  (Figura 3.3 A). Este procedimiento se realizó con el fin de estudiar efectos de memoria y efectos de historia eléctrica. Estos experimentos se realizaron con distintas combinaciones de duración de  $t_{escV}$  y  $t_{esp}$ .
2. De la misma manera que el procedimiento anterior pero aumentando progresivamente el tiempo de espera (Figura 3.3 B). De esta manera se estudió el efecto de la historia eléctrica y la reversibilidad de los cambios ocurridos en la muestra durante la aplicación de la tensión.
3. Se repite el esquema 1, pero aumentando el valor de tensión en cada escalón, (manteniendo constante la tensión en cada uno).  $t_{escV}$  y  $t_{esp}$  fue el mismo para todos los valores de tensión, pero no necesariamente iguales entre sí (Figura 3.3 C). Este procedimiento se realizó para estudiar el efecto de la tensión sobre la corriente transitoria.

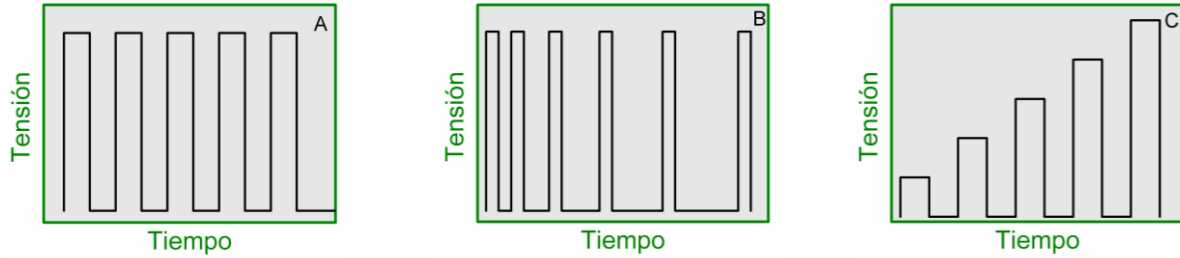


Figura 3.3 Perfiles de tensión.

### 3.2.2 Escalones de tensión de tiempos cortos

Como se mencionó anteriormente, el experimento de tiempos cortos se realizó usando la memoria interna del instrumento de medida.

Se realizó una conmutación entre 0 V y una tensión constante (V) durante 2 segundos, tiempo durante el cual se adquiere la respuesta transitoria y es almacenada en la memoria interna del instrumento. Después de los dos segundos con tensión aplicada, el experimento termina haciendo una conmutación entre V y 0 V, pero los datos posteriores no son adquiridos por limitaciones del instrumento. Cuando la tensión sobre la muestra es retirada, termina la adquisición de datos y empieza la transferencia desde el picoamperímetro hacia la computadora, este proceso tarda aproximadamente 21 segundos, lapso durante el cual la muestra se encuentra en condición de corto circuito. De esta manera se tienen experimentos con un  $t_{escV}$  de 2 segundos y con  $t_{esp}$  superior a 21 segundos.

Esta configuración permitió adquirir hasta 2048 puntos durante 2 segundos después de aplicar la tensión.

Durante estos experimentos se aplicaron diferentes valores de  $V_{escV}$ , empezando desde el menor valor de tensión.

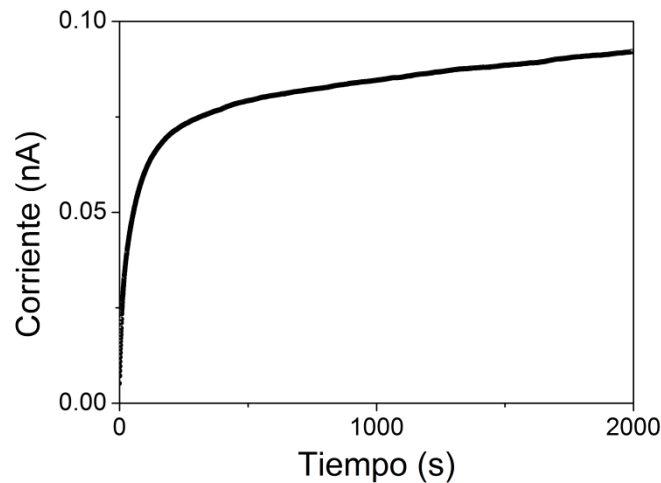
## 3.3 Resultados Experimentales

### 3.3.1 Efectos de la Historia Eléctrica

Cuando se aplicó una tensión constante sobre los dispositivos basados en silicio poroso estudiados, se observó una lenta evolución temporal de la corriente eléctrica. En algunos casos, este régimen transitorio se mantuvo durante todo el experimento por tiempos tan



largos como 4000 segundos. En la Figura 3.1 se muestra la evolución de la corriente a partir de la conmutación entre 0 V y 3 V sobre una muestra autosostenida de 3  $\mu\text{m}$  de espesor con configuración de contactos tipo sándwich. Como se puede observar, la corriente en un principio aumentó rápidamente, pero no llegó a saturar aún al cabo de 2000 segundos con tensión aplicada. Este mismo experimento para dispositivos Al/SP/Al con configuración planar con separación de electrodos de 50  $\mu\text{m}$ , mostró el mismo comportamiento, tal como se observa en la Figura 3.4.

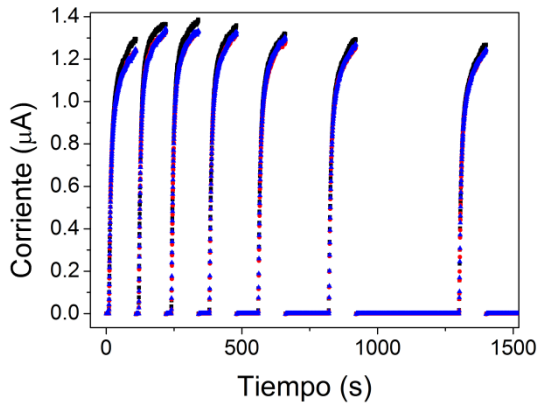


**Figura 3.4** Corriente transitoria para un dispositivo Al/SP/Al con configuración de contactos tipo planar después de una conmutación entre 0 y 2 V.

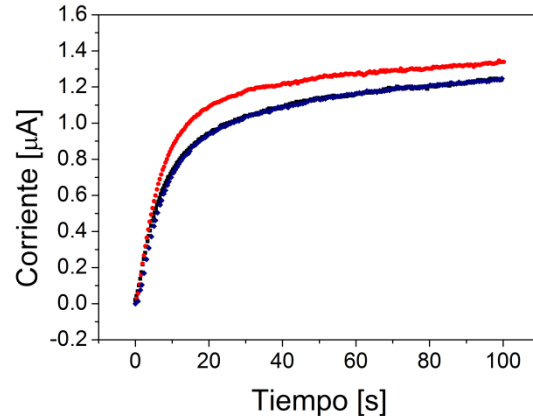
Al momento de repetir estos experimentos, sucesivamente sobre una misma muestra, se observó el mismo resultado cualitativo, es decir, la tendencia creciente de la corriente transitoria se conservó, aunque los valores de corriente adquiridos no resultaron los mismos para experimentos sucesivos, observándose una evolución.

En la Figura 3.5 se pueden observar los resultados de tres experimentos consecutivos realizados en un dispositivo Al/SP/Al tipo sándwich, con un espesor de la capa de silicio de 1,5  $\mu\text{m}$ . Los experimentos fueron realizados siguiendo el protocolo esquematizado en la Figura 3.3 (B) y con un cortocircuito de 1000 segundos entre una serie y la siguiente. En los tres experimentos, la conmutación de tensión fue entre 0 y 1 V, manteniendo durante 100 segundos la tensión aplicada. Los tiempos de espera usados empezaron en 10 segundos y se fueron duplicando hasta llegar a 320 segundos. En la Figura 3.6 se observa una

comparación entre la primera curva, la curva después de 10 segundos en corto circuito y la curva después de 320 segundos en cortocircuito correspondiente al ciclo de color azul en la Figura 3.5.



**Figura 3.5** Corriente transitoria de un dispositivo Al/SP/Al con  $1.5 \mu\text{m}$  de espesor de SP. La conmutación de tensión se da entre 0 y 1 V. El tiempo de relajación dentro de cada ciclo empezó en 10 s y se duplicó hasta 320 s. La curva azul corresponde al dispositivo fresco, la roja se adquirió al terminar el ciclo negro y esperar durante 1000 s en cortocircuito, la azul se adquirió después de terminar el ciclo rojo.



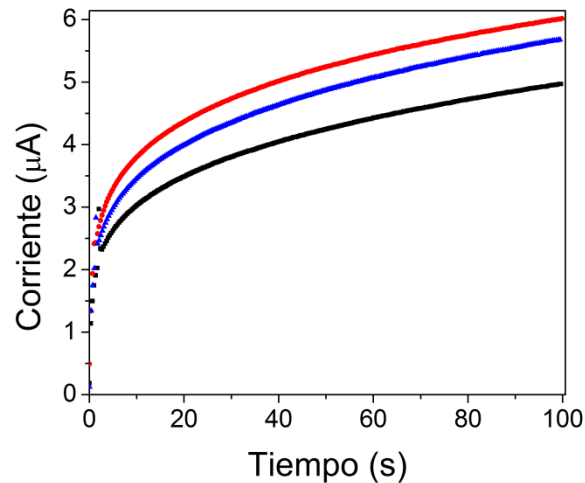
**Figura 3.6** Comparación de la corriente transitoria del ciclo azul en la Figura 3.5. La curva negra corresponde a la primera curva adquirida, la roja se adquiere después de 10 segundos en cortocircuito y la azul se adquiere después de 320 segundos en cortocircuito.

Tal como se presenta en la Figura 3.6, para tiempos de espera cortos en esta muestra se observa un aumento de la corriente transitoria máxima, pero después de 320 segundos en cortocircuito es posible revertir el proceso y encontrar nuevamente el estado inicial.

En dispositivos Al/SP/Al tipo sándwich, con espesor de capa porosa igual a  $750 \text{ nm}$ , se observó que después de aplicar 4 V durante 20 segundos se recupera de manera satisfactoria el estado inicial cuando se deja el dispositivo durante 70 segundos en cortocircuito.

En la Figura 3.7 se pueden observar tres curvas distintas de corriente transitoria para una conmutación entre 0 y 1 V obtenidas para un dispositivo de Al/SP/Al con contactos tipo sándwich y un espesor de la capa de silicio poroso igual a  $3 \mu\text{m}$ . En dicha Figura, la curva negra se obtuvo a partir del dispositivo recién preparado, es decir, fue la primera vez que se aplicó una tensión distinta de 0 V sobre el dispositivo. La curva roja se adquirió después de someter el dispositivo a un cortocircuito durante 2000 segundos posterior a 8

conmutaciones entre 0 y 1 V durante 100 segundos con tensión aplicada. Finalmente, la curva azul se adquirió de la misma forma que la roja pero el tiempo en cortocircuito fue de 4000 segundos.



**Figura 3.7** Curvas de Corriente transitoria correspondientes a un dispositivo Al/SP/Al tipo sándwich con un espesor de silicio poroso igual a 3  $\mu\text{m}$ . En los tres casos se realizó una conmutación entre 0 y 1 V. La curva negra corresponde a la muestra en recién fabricada. La roja se adquirió después de 8 conmutaciones entre 0 y 1 V seguidas de un cortocircuito por 2000 segundos. La azul se adquirió de la misma forma que la roja, pero con un cortocircuito de 4000 segundos.

Es importante notar que al duplicar el espesor de la capa porosa, aún multiplicando el tiempo de espera por diez, no se alcanza a recuperar el estado inicial (Figuras 3.5 y 3.7), lo que evidencia una fuerte no linealidad en la dependencia con el espesor.

Para dispositivos Al/SP/Al con configuración de contactos planar, no fue posible determinar tiempos de recuperación para ningún valor de tensión aplicada, aún permitiendo la relajación durante tiempos mayores a 6000 segundos.

De manera general se encontró que el tiempo de recuperación aumenta con el espesor de la capa de silicio (distancia entre contactos), el tiempo con tensión aplicada y el valor de tensión.

La dependencia con la historia eléctrica podría asociarse a dos mecanismos: (1) La creación de trampas o estados en la interfaz metal/semiconductor y (2) la acumulación de carga en distintas regiones del dispositivo (regiones de carga espacial debidas a cambios en la ocupación de estados de defecto existentes) [13,14].

Ambos mecanismos cambian la ocupación y/o la distribución de estados en el gap, afectando directamente a la corriente transitoria.

Si el mecanismo (2) fuera el dominante, los procesos serían reversibles, lo que significa que sería posible recuperar el estado inicial de los dispositivos si se permite que se recupere el estado de ocupación de las trampas que fue modificado durante la aplicación de la tensión.

Los cambios producidos, y por ende los cambios en la respuesta transitoria de la corriente que ocurrirían si el mecanismo (1) fuera el dominante, podrían ser reversibles o irreversibles dependiendo el tipo de trampa creada o la especie superficial precursora [15 – 17]. Por ejemplo, la disminución de la fotoconductividad en silicio amorfo hidrogenado (efecto Staebler-Wronski) ocurre por la creación de enlaces colgantes durante la iluminación con luz de mayor energía que el gap, generando estados metaestables los cuales pueden ser revertidos a través de recocidos térmicos [3,18]. En la interfaz Si/SiO<sub>x</sub> también se ha reportado creación de enlaces colgantes durante la aplicación de tensiones suficientemente altas. En este caso, cuando la trampa se crea a partir de la ruptura del enlace Si-O<sub>x</sub>, se encuentra que dicha reacción no es reversible. Cuando la trampa se crea a partir de la ruptura del enlace Si-H<sub>x</sub>, el enlace colgante generado puede pasivarse nuevamente con átomos de hidrógeno adsorbidos en la interfaz cuando la tensión es retirada [15,17].

La energía necesaria para romper el enlace Si-H y generar un enlace colgante, en el caso de monohidruros de silicio (SiH) y dihidruros de silicio (SiH<sub>2</sub>) presentes en la superficie del silicio poroso es 3,67 y 3,19 eV respectivamente [19].

Si bien para una tensión de 1 V (tensión aplicada durante el experimento mostrado en la Figura 3.7), los portadores no tienen energía suficiente para romper los enlaces anteriormente mencionados, el mecanismo de creación de trampas no puede ser descartado. En particular, existen evidencias experimentales que demuestran que en silicio amorfo hidrogenado, se produce deshidrogenación para energías inferiores a las energías de enlace Si-H<sub>x</sub> debido por un lado a que existen configuraciones locales de energía favorables por efectos de matriz y por otro lado a que el hidrógeno se desorbe en forma de molécula, lo que supone el ahorro de energía de formación [19].

Para capas porosas delgadas se pudo descartar fenómenos irreversibles (Figura 3.6) y es razonable suponer que esto mismo ocurre para muestras más gruesas pero con tiempos asociados mucho mayores.

Una cinética de transporte excepcionalmente lenta en materiales semiconductores, puede llegar a ser producida por estados en la interfaz metal/semiconductor y estados superficiales [20] (consistente con el mecanismo 2), por lo que es posible que existan regiones de carga espacial en una de las interfaces SP/Al y que sea éste fenómeno el que domine la respuesta temporal de la corriente.

### 3.3.2 Efectos del Campo Eléctrico

En la Figura 3.8 se muestra un experimento para campos eléctricos entre 1,33 kV/cm – 6,66 kV/cm (0,2 V – 1,0 V) en un dispositivo Al/SP/Al con contactos en configuración sándwich y un espesor de la capa de silicio igual a 1,5  $\mu\text{m}$ . El experimento se realizó siguiendo el protocolo de la Figura 3.3, donde el  $t_{escV}$  fue de 100 segundos y el  $t_{esp}$  fue de 350 segundos.

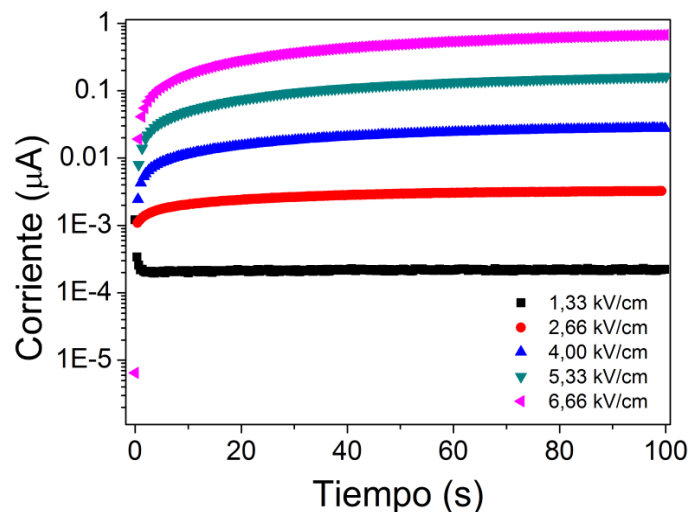


Figura 3.8. Dependencia de la corriente en función del campo eléctrico en un dispositivo Al/SP/Al con contactos en configuración sándwich y una capa porosa de 1.5  $\mu\text{m}$ ..

Como se puede observar en la figura anterior, la corriente sigue un crecimiento monótono solo para valores de campo igual o superior a 2,66 kV/cm. Por debajo de este campo, se observó un rápido aumento inicial, seguido de un decaimiento.

En la Figura 3.9 se muestra la respuesta de la corriente transitoria para una muestra Al/SP/Al con configuración de contactos sándwich, y una capa de silicio poroso con espesor de 3  $\mu\text{m}$ . El experimento se realizó siguiendo el protocolo esquematizado en la Figura 3.3 (C), donde el tiempo con tensión aplicada ( $t_{escV}$ ) fue de 200 segundos y el tiempo de relajación ( $t_{rel}$ ) fue de 500 segundos. La tensión se varió entre 0,2 V y 1,1 V (0,66 kV/cm hasta 3,66 kV/cm).

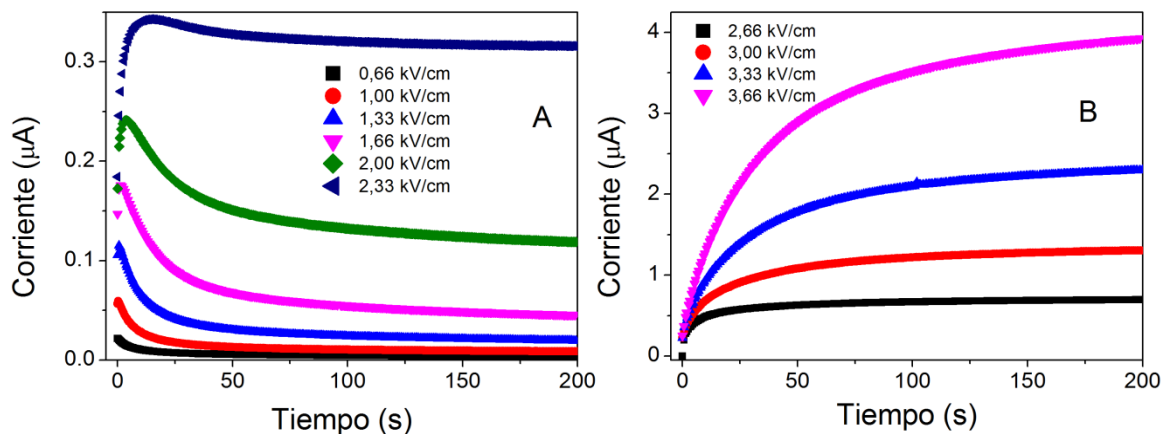


Figura 3.9 Respuesta de la corriente transitoria para una muestra Al/SP/Al con configuración de contactos sándwich, con un espesor de 3  $\mu\text{m}$  para diferentes valores de campo aplicado. Hasta campos de 2,33kV/cm muestra un cambio en el signo de la pendiente (A) que no se presenta para campos mayores (B).

Como se observa en la Figura 3.9 B, nuevamente para un campo eléctrico igual o superior a 2,66 kV/cm, la corriente mostró un crecimiento monótono, mientras que para campos menores a dicho valor, la corriente aumentó rápidamente a cortos tiempos hasta llegar a un máximo y empezar a decrecer, como se observa en la Figura 3.9 A.

Como se puede notar, el valor de campo eléctrico para el cual la corriente presenta un crecimiento monótono se repite en muestras de distinto espesor.

En la Figura 3.10 se muestra una normalización de la corriente transitoria y del tiempo para un campo eléctrico entre 0,66 kV/cm – 2,33 kV/cm (Figura 3.9 A). La corriente se normalizó con el máximo de corriente y el tiempo se normalizó con el tiempo para el cual ocurre el máximo de corriente (por lo que no se muestran las curvas con crecimiento monótono, para las cuales tal máximo no ocurre).

Como se puede observar en la Figura 3.10, la normalización sugiere la existencia de un campo crítico a partir del cual la corriente no presenta un decrecimiento, sino que mantiene

un crecimiento monótono. De los resultados en las Figuras 3.8 y 3.9 se puede decir que dicho campo crítico se encuentra cercano a 2,66 kV/cm.

El decrecimiento de la corriente transitoria bajo tensión constante ha sido reportado en distintos materiales. Para explicar este fenómeno, en la literatura se han propuesto como posibles mecanismos la polarización dieléctrica y la captura de portadores de carga [22 – 24].

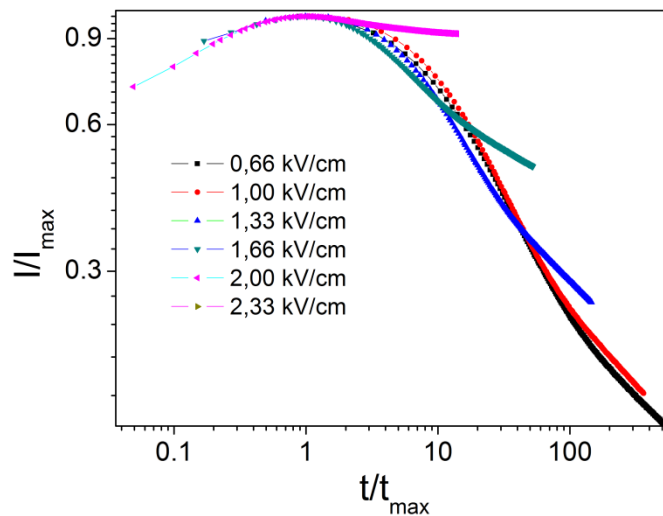


Figura 3.10 Corriente transitoria normalizada.

Como posibles causas del decrecimiento de la corriente por captura de portadores de carga, se puede mencionar la reducción del campo en la interfaz metal/semiconductor, lo cual limita la inyección de portadores a medida que aumenta el número de trampas pobladas [22 – 24] o el bloqueo progresivo de canales de conducción.

Ambos mecanismos pueden ser estudiados a través de dos modelos empíricos:

Ley de Curie–Von Schweidler [25,26], en donde la corriente transitoria decae siguiendo una ley potencial según muestra la ecuación 3.1:

$$I(t) = I_0 t^{-\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1 \tag{3.1}$$

Donde  $I_0$  es una constante y  $\alpha$  es un valor dependiente de la tensión que corresponde a la pendiente en la gráfica Log I vs. Log t.

El otro modelo responde a una exponencial estrechada como se observa en la ecuación 3.2 [27]. Este modelo ha sido usado para estudiar diversos sistemas desordenados [28 – 31]. En el caso de silicio poroso, fue usado para ajustar la relajación de la corriente cuando se aplicó una conmutación entre  $V_1$  y  $V_2$  siendo  $V_1 > V_2$  [12].

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (3.2)$$

Donde  $I_0$  es una constante,  $\tau$  es el tiempo característico de relajación y  $\beta$  es un exponente que tiene un valor entre 0 y 1.

Los modelos mostrados anteriormente se asocian a comportamientos cinéticos que vinculan distintas especies independientes, donde cada una de las cuales tienen un tiempo de decaimiento característico [30]. Para el caso de la exponencial estrechada, se ha mostrado que ésta se puede derivar de la sumatoria de múltiples exponenciales [30].

En la Figura 3.11 A se observa el ajuste con una exponencial estrechada, para la zona de decrecimiento de la corriente de la Figura 3.9 A. En la Figura 3.11 B se observan la tendencia de los tiempos de relajación y el exponente  $\beta$  con el campo eléctrico.

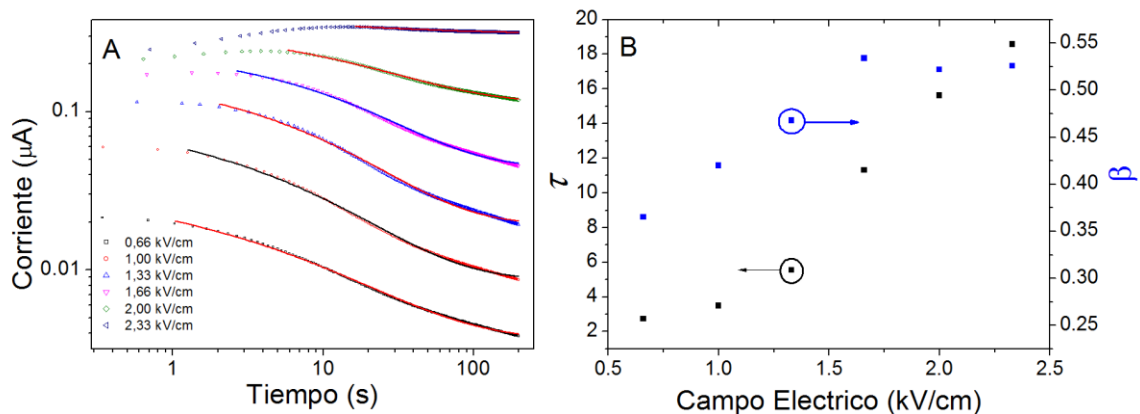


Figura 3.11 A. Ajuste de las curvas de corriente transitoria con una función exponencial estrechada. B. Parámetros de ajuste obtenidos.

Como se puede observar en la Figura 3.11 A, la zona de decrecimiento ajusta bien con la función exponencial estrechada, fortaleciendo la hipótesis de que este comportamiento se puede asociar a la captura de portadores de carga. Teniendo en cuenta que -como se mencionó anteriormente- la exponencial estrechada es obtenida a partir de la sumatoria de



múltiples exponenciales, este resultado indica que en el silicio poroso, existen distintas distribuciones de trampas cada una con un tiempo característico de relajación.

El origen de este comportamiento puede ser relacionado con la existencia de trampas superficiales en el silicio poroso: Lehman *et al.* propusieron un mecanismo de transporte para explicar la alta resistividad en silicio mesoporoso (comparado con el silicio cristalino), en el cual muestran que este efecto es asociado a la captura de portadores en trampas superficiales. Según dicho modelo, estos portadores atrapados, pueden bloquear canales de conducción debido a la repulsión coulombiana, derivando esto en un aumento de la resistencia [32].

Para los resultados obtenidos en esta tesis, es posible pensar que para campos eléctricos bajos, la captura de un portador bloquee caminos de conducción o disminuya el ancho efectivo de los mismos, haciendo que la corriente transitoria disminuya.

La distribución de tiempos de relajación se puede asociar tanto a la morfología del silicio poroso, el cual está constituido por un conjunto de nanohilos y nanocristalitos lo cuales tienen una distribución de tamaños [33], como a la composición de la superficie del silicio poroso, la cual es rica en defectos y óxido de silicio nativo, conteniendo enlaces colgantes (centros  $P_b$ ) y enlaces  $Si=Si$  tensionados. Estos defectos pueden actuar como trampas anfotéricas eléctricamente activas, por lo cual pueden capturar tanto electrones como huecos [12,34 – 36].

Como se observa en la Figura 3.11 B, el parámetro  $\beta$  aumenta con el campo eléctrico, pero se hace constante después de 1,66 kV/cm. Si bien este parámetro no contiene información microscópica del sistema,  $1/\beta$  es una medida del valor promedio de los tiempos de relajación [30].

El modelo descrito anteriormente, si bien puede explicar el decrecimiento de la corriente transitoria cuando se aplica un campo eléctrico menor a 2,33 kV/cm, no puede explicar el crecimiento inicial de la corriente, como tampoco el crecimiento monótono observado para campos eléctricos mayores. Este efecto ha sido observado y reportado para otros materiales [37,38].

Este cambio de la corriente transitoria en función del campo eléctrico, muestra que existe una competencia entre al menos dos mecanismos de transporte de carga en el silicio

mesoporoso, donde uno predomina para campos eléctricos altos y otro para campos eléctricos bajos.

Como se mencionó anteriormente, el crecimiento monótono de la corriente transitoria, se ha asociado a la acumulación de portadores en la interfaz metal/semiconductor, específicamente a la acumulación de huecos [38]. Es conocido el hecho que dicha acumulación produce un doblamiento de bandas que deriva en un aumento de la conductividad [39]. Otra interpretación a dicho fenómeno, en materiales semiconductores hidrogenados, se basa en la formación de nuevas trampas acompañado de liberación de hidrógeno.

De igual manera, ambos modelos pueden ser ajustados con una función que tiene una parte exponencial y una parte potencial, como se ve en la ecuación 3.3.

$$I(t) = I_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + Bt^\eta \quad (3.3)$$

Donde  $\tau$  es un tiempo de relajación, B es una constante que depende de la tensión y  $\eta$  es tiene un valor entre 0 y 1. En la ecuación 3.3, la parte exponencial se asocia a fenómenos de captura y emisión de portadores de carga involucrando trampas existentes en el material, mientras que la parte potencial se asocia a la acumulación de huecos en la interfaz metal/semiconductor y/o la creación de nuevas trampas.

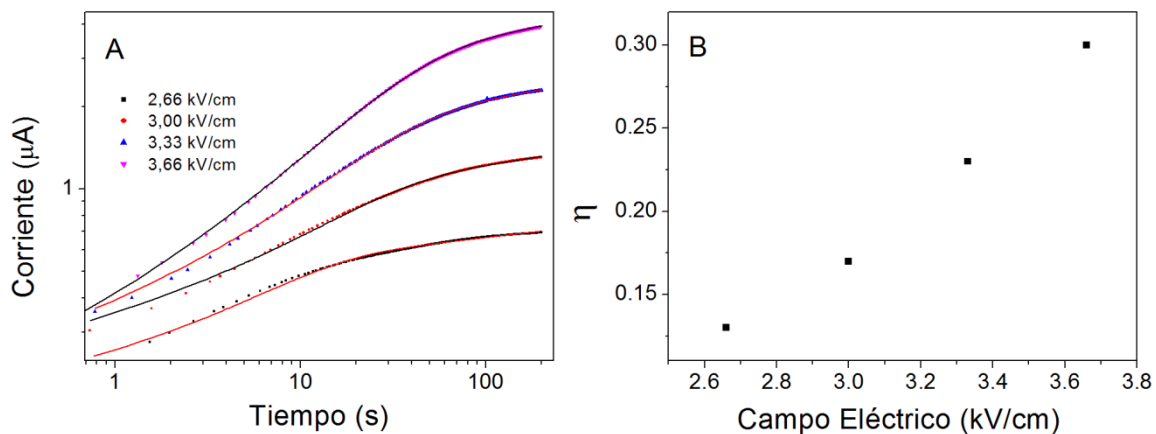


Figura 3.12 A. Ajuste de las curvas de corriente transitoria usando la ecuación 3.3. B. Parámetro  $\eta$  obtenido del ajuste.

En la Figura 3.12 A se observa el ajuste para campos eléctricos mayores a 2,66 kV/cm correspondiente a la Figura 3.8 B. Se puede observar que la corriente transitoria ajusta bien con este modelo y el valor del parámetro  $\eta$  aumenta con la tensión como se observa en la Figura 3.12 B.

Cuando existe creación de trampas en materiales semiconductores hidrogenados, el parámetro  $\eta$ , está relacionado con la atomicidad del hidrógeno liberado en el momento en el cual se forma una nueva trampa. Dicho parámetro tiene valores bien definidos para cada estado del hidrógeno liberado [15,16]. Por ejemplo, cuando se libera moléculas de  $H_2$  el valor de  $\eta$  es igual o cercano a 1,66, para el caso de  $H^0$  es de 0,25 y  $H^+$  es de 0.5 [5,16]. Además, los valores para  $\eta$  se mantienen constantes en un intervalo pequeño de campo eléctrico.

Como se discutió en la sección 3.3.1, el resultado mostrado en la Figura 3.12 B no favorece el modelo de creación de trampas en los dispositivos de silicio poroso estudiados durante esta tesis.

De esta manera, el mecanismo más probable para el crecimiento monótono de la corriente, observado para campos eléctricos superiores a 2,66 kV/cm, es la acumulación de portadores en la interfaz SP/Al.

Sin embargo, es necesario resaltar la posibilidad de que exista una competencia entre distintos mecanismos de transporte de carga en el silicio poroso. Esta competencia podría ser el origen de la existencia de un campo crítico (Figura 3.10) y los crecimientos exponenciales de la corriente a tiempos cortos, los cuales no pueden ser explicados fácilmente con la hipótesis de acumulación de carga (campos eléctricos altos) y captura de electrones con posible bloqueo coulombiano (campos eléctricos bajos).

### **3.4 Conclusiones**

Se encontró que el transporte de carga en dispositivos basados en silicio poroso depende fuertemente de la historia eléctrica. Los efectos causados por dicha historia, mostraron ser reversibles cuando se impuso una condición de cortocircuito por un tiempo de espera suficientemente largo. Se observó que en términos generales, el tiempo necesario para revertir los efectos de la historia depende del tiempo durante el cual se aplicó una tensión previa, del valor de dicha tensión y del espesor de la capa porosa, encontrándose que existe

una marcada no linealidad entre el tiempo de espera necesario y el espesor de la capa de silicio poroso.

La corriente transitoria mostró un cambio de comportamiento en función del campo eléctrico, marcándose dos zonas totalmente diferenciables.

Para campos eléctricos bajos, se encontró que la corriente transitoria disminuye después de un tiempo, asociándose dicho fenómeno a la captura de electrones cerca de la interfaz SP/Al. La respuesta temporal de la corriente en esta zona pudo ser ajustada con una exponencial estrechada, comportamiento que tendría origen en el fuerte grado de desorden del silicio poroso, el cual conlleva a la existencia de eventos de captura/emisión de portadores con distintos tiempos característicos.

Para campos eléctricos altos, se encontró un crecimiento monótono de la corriente. Para explicar este fenómeno se plantearon dos posibles mecanismos: (1) Creación de trampas por efecto del campo eléctrico y (2) acumulación de carga. Los ajustes realizados a los resultados experimentales mostraron que, si bien no es posible descartar totalmente uno de los dos mecanismos, el mecanismo (1) es menos probable.

### 3.5 Bibliografía

- [1] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids with Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. San Diego: ELSEVIER, p. 581, 2004.
- [2] R. I. Hornsey, K. Aflatooni and A. Nathan, “Reverse current transient behavior in amorphous silicon Schottky diodes at low biases”, *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 24, p. 3260, 1997.
- [3] A. K. O. Odziej, “Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys”, *Opto-Electronics Review*, vol. 12, no. 1, p. 21–32, 2004.
- [4] M. Houssa, A. Stesmans, R. J. Carter and M. M. Heyns, “Stress-induced leakage current in ultrathin SiO<sub>2</sub> layers and the hydrogen dispersive transport model”, *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 21, p. 3289, 2001.
- [5] P. E. Nicollian, A. T. Krishnan, C. A. Chancellor, R. B. Khamankar, S. Chakravarthi, C. Bowen and V. K. Reddy, “The Current Understanding of the Trap Generation Mechanisms that Lead to the Power Law Model for Gate Dielectric Breakdown”, *2007 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 45th Annual*, p. 197–208, 2007.

- [6] D. K. Schroder, "Negative bias temperature instability: What do we understand?" *Microelectronics Reliability*, vol. 47, no. 6, p. 841–852, 2007.
- [7] X. Y. Chen, H. Zhu and S. D. Wang, "Charge accumulation dynamics in organic thin film transistors", *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 24, p. 243301, 2010.
- [8] A. Hacinliyan, Y. Skarlatos, G. Sahin, K. Atak and O. O. Aybar, "Possible stretched exponential parametrization for humidity absorption in polymers", *The European Physical Journal. E, Soft Matter*, vol. 28, no. 4, p. 369–76, 2009.
- [9] J. Maeng, W. Park, M. Choe, G. Jo, Y. H. Kahng and T. Lee, "Transient drain current characteristics of ZnO nanowire field effect transistors", *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 12, p. 123101, 2009.
- [10] C. Cadet, D. Deresmes, D. Vuillaume and D. Stievenard, "Influence of surface defects on the electrical behavior of aluminum porous silicon junctions", *Applied Physics Letters*, vol. 64, p. 2827, 1994.
- [11] S. Borini, L. Boarino and G. Amato, "Slow conductivity relaxation and simple aging in nanostructured mesoporous silicon at room temperature", *Physical Review B*, vol. 75, no. 16, p. 1–5, 2007.
- [12] S. Borini, "Experimental observation of glassy dynamics driven by gas adsorption on porous silicon", *Journal of physics Condensed matter :Institute of Physics Journal*, vol. 20, no. 38, p. 385207, 2008.
- [13] D. S. Ginger and N. C. Greenham, "Charge injection and transport in films of CdSe nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 3, p. 1361, 2000.
- [14] A. Sharma, S. G. J. Mathijssen, T. Cramer, M. Kemerink, D. M. de Leeuw and P. A. Bobbert, "Anomalous current transients in organic field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 10, p. 103306, 2010.
- [15] P. Samanta, H.S. Huang, S.-Y. Chen, T.J. Tzeng and M.-C. Wang, "Interface trap generation and recovery mechanisms during and after positive bias stress in metal-oxide-semiconductor structures", *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 20, p. 203503, 2012.
- [16] S. Mahapatra, D. Saha, D. Varghese and B. Kumar, "On the Generation and Recovery of Interface Traps in MOSFETs Subjected to NBTI, FN and HCI Stress", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, no. 7, p. 1583–1592, 2006.
- [17] N. Stojadinovic, I. Manic, S. Djoric-Veljkovic, V. Davidovic, D. Dankovic, S. Golubovic and S. Dimitrijevic, "Spontaneous recovery of positive gate bias stressed power VDMOSFETs", *2002 23rd International Conference on Microelectronics. Proceedings (Cat. No.02TH8595)*, vol 2, p. 717–721, 2002.

- [18] R. Könenkamp, *Photoelectric Properties and Applications of Low-Mobility Semiconductors*. New York: Springer-Verlag, p. 100, 2000.
- [19] P. Gupta, V. Colvin and S. George, “Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces.”, *Physical review. B, Condensed Matter*, vol. 37, no. 14, p. 8234–8243, 1988.
- [20] H. STATZ and G. A. de Mars, “Electrical Conduction via Slow Surface States on Semiconductors”, *Physical Review*, vol. 111, p. 169, 1958.
- [21] E. Pinotti, A. Sassella, A. Borghesi and R. Tubino, “Electrical characterization of organic semiconductors by transient current methods”, *Synthetic Metals*, vol. 122, no. 1, p. 169–171, 2001.
- [22] W. Y. Hsu, J. D. Luttmer, R. Tsu, S. Summerfelt, M. Bedekar, T. Tokumoto and J. Nulman, “Direct current conduction properties of sputtered Pt/(Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>/Pt thin films capacitors”, *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 22, p. 2975, 1995.
- [23] C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab and J. C. Lee, “A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors”, *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 2, p. 1014, 1994.
- [24] R. H. Walden, “A Method for the Determination of High-Field Conduction Laws in Insulating Films in the Presence of Charge Trapping”, *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 3, p. 1178, 1972.
- [25] A. K. Gupta, R. Bajpai and J. M. Keller, “Transient charging and discharging current study in pure PVF and PVF/PVDF fluoro polyblends for application in microelectronics”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 34, no. 1, p. 105–112, 2011.
- [26] X. G. Tang, J. Wang, Y. W. Zhang and H. L. W. Chan, “Leakage current and relaxation characteristics of highly (111)-oriented lead calcium titanate thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, p. 5163–5166, 2003.
- [27] T. Miyadera, S. D. Wang, T. Minari, K. Tsukagoshi and Y. Aoyagi, “Charge trapping induced current instability in pentacene thin film transistors: Trapping barrier and effect of surface treatment”, *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 3, p. 033304, 2008.
- [28] S. Kakalios, R. A. Street and W. B. Jackson, “Stretched-Exponential Relaxation Arising from Dispersive Diffusion of Hydrogen in Amorphous Silicon”, *Physical Review Letters*, vol. 1987, no. 9, p. 1037–1040, 1987.
- [29] M. Berberan-Santos, E. N. Bodunov and B. Valeur, “History of the Kohlrausch (stretched exponential) function: Pioneering work in luminescence”, *Annalen der Physik*, vol. 17, no. 7, pp. 460–461, 2008.

- [30] D. Johnston, “Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays”, *Physical Review B*, vol. 74, no. 18, p. 1–7, 2006.
- [31] J. C. Phillips, “Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, p. 1133–1207, 1996.
- [32] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller and U. Grüning, “Resistivity of porous silicon: A surface effect”, *Thin Solid Films*, vol. 255, p. 20–22, 1995.
- [33] I. Balberg, “Transport in porous silicon: The pea-pod model”, *Philosophical Magazine Part B*, vol. 80, p. 691–703, 2000.
- [34] N. H. Thoan, K. Keunen, V. V. Afanas’ev and A. Stesmans, “Interface state energy distribution and  $P_b$  defects at Si(110)/SiO<sub>2</sub> interfaces: Comparison to (111) and (100) silicon orientations”, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, p. 013710, 2011.
- [35] S. A. Suliman, O. O. Awadelkarim, S. J. Fonash, R. S. Ridley, G. M. Dolny, J. Hao and C. M. Knoedler, “Electron and hole trapping in the bulk and interface with Si of a thermal oxide grown on the sidewalls and base of a U-shaped silicon trench”, *Solid-State Electronics*, vol. 46, no. 6, p. 837–845, 2002.
- [36] G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan and N. M. Johnson, “Interface traps and  $P_b$  centers in oxidized (100)silicon wafers”, *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 6, p. 348, 1986.
- [37] H.M. Chen, J.M. Lan, J. L. Chen and J. Ya-min Lee, “Time-dependent and trap-related current conduction mechanism in ferroelectric Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> films”, *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 12, p. 1713, 1996.
- [38] H. Chen and J. Y. Lee, “The temperature dependence of the transient current in ferroelectric Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films for memory devices applications”, *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 7, p. 3478, 1997.
- [39] I. Solomon, T. Dietl and D. Kaplan, “Influence of interface charges on transport measurements in amorphous silicon films”, *Journal de Physique*, vol. 39, p. 1241 – 1246, 1978.

## 4 Curvas Corriente Voltaje: Efectos Asociados a la Memoria

---

### 4.1 Introducción

En los últimos años los fenómenos de histéresis en las curvas corriente-voltaje, conmutaciones resistivas y resistencia diferencial negativa han despertado gran interés tanto en la comunidad científica como en la industria, debido a potenciales aplicaciones en el campo de dispositivos para almacenamiento de información y memorias ReRAM (*Resistive Random Acces Memories*), entre otras aplicaciones [1 – 4].

Estos efectos han sido reportados en una gran cantidad de materiales, como lo son semiconductores orgánicos [2,5,6], óxidos semiconductores [3,4,7], heteroestructuras [1,8] y materiales ferroeléctricos [3,9]. Dicho comportamiento ha sido asociado a procesos de captura/emisión de portadores [2,6,9], zonas de carga espacial [4,10,11], conducción filamentaria [12] y bloqueo coulombiano [13,14].

Las curvas características de corriente-voltaje de silicio poroso han sido ampliamente estudiadas [15 – 22], para elucidar los mecanismos de transporte que gobiernan la conductividad, caracterizar las barreras de energía de interfaz (SP/c-Si y SP/metal) o estudiar los efectos del ambiente sobre la respuesta eléctrica del silicio poroso.

Las curvas IV en dispositivos M/SP/c-Si/M (M = Metal) han mostrado un comportamiento tipo diodo, donde la interfaz rectificante se atribuye a la formada entre el silicio poroso y el sustrato precursor (SP/c-Si) [15,16,22]. Un poco más recientemente, Remaki *et al.* estudiando muestras M/c-Si/SP/c-Si/M y M/SP/c-Si/M ha mostrado la posibilidad de que la interfaz rectificante sea realmente la formada entre el metal y el silicio poroso, teniendo la interfaz Si-c-Si/SP un carácter óhmico [21].

Las propiedades asociadas a efectos de memoria en silicio poroso han sido poco exploradas. Lee *et al.* trabajando en muestras de silicio poroso modificadas por oxidación y posterior remoción del óxido, reportaron resistencia diferencial negativa (NDR por las iniciales en Inglés). En este caso, la NDR fue asociada a un mecanismo de transferencia de portadores entre nanohilos de SP con distinta movilidad, debido a diferencias en el



diámetro de los mismos [23]. Ueno y Koshida, trabajando con muestras oxidadas por RTO (*Rapid Thermal Oxidation*), reportaron la existencia de dos estados con diferente resistencia en muestras de silicio poroso. En este caso, ellos asociaron la acumulación de huecos en los nanocristales de silicio poroso como el origen de la baja resistencia en uno de los estados reportados [24]. En cuanto a la histéresis en curvas corriente-voltaje, Laptev *et al.* asociaron el efecto a la existencia de sitios activos para la captura de huecos en silicio poroso [25].

Durante el desarrollo de esta tesis se encontraron resultados interesantes y novedosos que implican efectos asociados a la memoria. En todos los dispositivos estudiados, se encontró un efecto de histéresis que desapareció para bajas temperaturas.

En muestras autosostenidas, tanto en configuración de contactos sándwich como en configuración de contactos planar se encontró NDR para campos eléctricos altos. Este efecto mostró ser dependiente del ambiente circundante y sólo fue posible observarlo en vacío.

En muestras delgadas de silicio poroso con contactos de aluminio en configuración sándwich, se observó la formación de un diodo debido a la aplicación prolongada de un campo eléctrico. Este diodo mostró una inversión de la polaridad al mantener un campo eléctrico con polaridad invertida. Este efecto tiene una marcada importancia, ya que presenta un alto potencial para desarrollar ReRAM. Un efecto similar ha sido observado en materiales ferroeléctricos [26 – 28] pero hasta ahora no había sido observado en dispositivos basados en silicio.

## **4.2 Parte Experimental**

Los experimentos mostrados en este capítulo se realizaron con el esquema de conexiones mostrado en la Figura 2.13.

Se usó un picoamperímetro Keithley 6487 para medir la corriente y aplicar la tensión. Los datos de tensión y corriente fueron adquiridos en una computadora.

Todas las curvas I-V fueron medidas con dos barridos de tensión, uno ascendente y otro descendente (al conjunto conformado por un barrido ascendente y barrido descendente se le denominó *ciclo*).

La adquisición de una curva I-V se llevo a cabo mediante una computadora la que ejecutó un código computacional para controlar la diferencia de tensión  $\Delta V$  entre punto y punto

(determinado por el número de puntos y el valor máximo y mínimo de tensión), el tiempo entre punto y punto (tiempo en el cual se tiene aplicada una tensión  $i$  antes de pasar a una tensión  $i \pm \Delta V$ ), el número de puntos, el número de datos promediados para cada punto, la tensión inicial y la tensión final.

Para obtener la curva IV, se aplicó una tensión  $i$  durante cierto tiempo  $n_t$ , durante el cual se registraron  $n_p$  valores de corriente los cuales se promediaron. Luego se pasó al siguiente valor de tensión  $i \pm \Delta V$  y se repitió el mismo procedimiento. El proceso continuó hasta completar los puntos programados.

Para las medidas en temperatura, se enfrió el portamuestras con nitrógeno líquido y se controló la temperatura, tal como se muestra en la Figura 2.12.

### 4.3 Resultados Experimentales

#### 4.3.1 Histéresis en curvas corriente-voltaje

En la Figura 3.1 se observa una curva de corriente-voltaje para una muestra con contactos tipo sándwich, Al/c-Si/SP/Al. La capa porosa se fabricó con un espesor de  $34 \mu\text{m}$ .

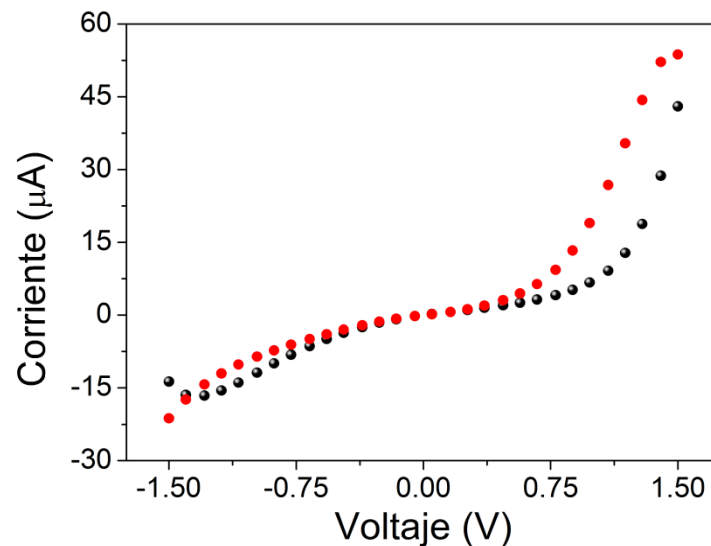


Figura 4.1 Curva IV para una muestra Al/c-Si/SP/Al. El terminal positivo del circuito de medición fue conectado al SP y el negativo al silicio cristalino. La curva negra muestra el barrido en tensiones:  $-1,5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow 1,5 \text{ V}$  y la curva roja muestra el barrido en tensiones:  $1,5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow -1,5 \text{ V}$ .

El terminal positivo del circuito de medición se conectó al SP y el negativo al silicio cristalino. La curva se midió con el siguiente perfil de barridos en voltaje:  $-1,5 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow 1,5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow -1,5 \text{ V}$ .

Como se puede observar en la Figura 4.1, para tensiones positivas aparece un marcado efecto de histéresis eléctrica (los valores de corriente para barridos ascendentes en tensión no coinciden con los valores de corriente para barridos descendentes), mientras que para tensiones negativas aparece el efecto de histéresis pero con menor incidencia. Además, la Figura 4.1 no evidencia una gran capacidad rectificante del dispositivo Al/c-Si/SP/Al, teniendo un valor de corriente para polarización negativa comparable en magnitud al valor obtenido para polarización positiva. Teniendo en cuenta la naturaleza rectificante de una de las interfaces en el dispositivo (bien sea SP/SC o SP/Al), este resultado muestra un comportamiento no esperado. Según plantea *Ben Chorin* [22], esto se debe a que en muestras con capas de silicio poroso gruesas, la respuesta eléctrica de los dispositivos está gobernada por la resistencia del silicio poroso, mientras que en dispositivos con capas delgadas, es la resistencia de las interfaces la que gobierna la respuesta; de esta manera, la capacidad rectificante de las interfaces pierde incidencia en muestras gruesas y el comportamiento se aleja del comportamiento de un diodo.

En la Figura 4.2 se observan tres curvas para la misma muestra de la Figura 4.1, la curva negra fue realizada adquiriendo un punto cada segundo, la roja adquiriendo un punto cada 5 segundos, finalmente la verde adquiriendo un punto cada 10 segundos. Estas curvas tuvieron el mismo número de puntos, por lo que el incremento de tensión entre puntos fue igual en los tres casos, entre curvas se esperó 5 minutos manteniendo la muestra en cortocircuito.

En la Figura 4.3 se observan curvas IV para una muestra autosostenida con contactos de aluminio tipo planar (Al/SP/Al). Esta curva se realizó tomando curvas IV consecutivas, con una velocidad de adquisición de un punto por segundo.

Como se puede observar en ambas Figuras, se evidenció un comportamiento transitorio en las curvas IV para ambos dispositivos (la corriente aumentó con el tiempo de medida). Este resultado concuerda con los resultados discutidos en el capítulo anterior, donde se muestra que la respuesta de la corriente a una tensión dada tiene una lenta evolución temporal.

Se observa en ambos casos, que cuando empieza el barrido de tensiones decreciente la corriente sigue aumentando, mostrando una aparente resistencia negativa controlada por corriente. Resultados similares a los observados en la Figura 4.3 fueron reportados en muestras delgadas de óxido de silicio [12].

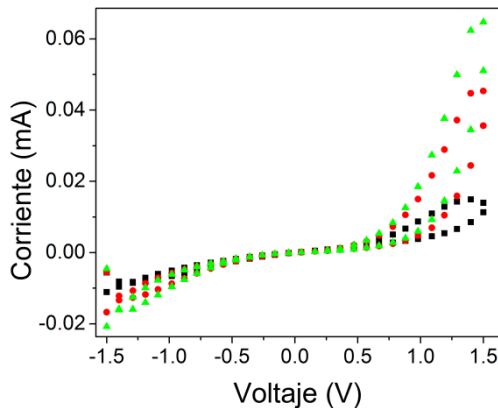


Figura 4.2 Curvas IV en una muestra Al/c-Si/SP/Al con distinta velocidad de barrido en tensión. La curva negra se tomó con 1 s entre p-p, la roja con 5 s entre p-p y la verde con 10 s entre p-p. Entre curvas se esperó 5 minutos en corto circuito para minimizar el efecto de la historia eléctrica.

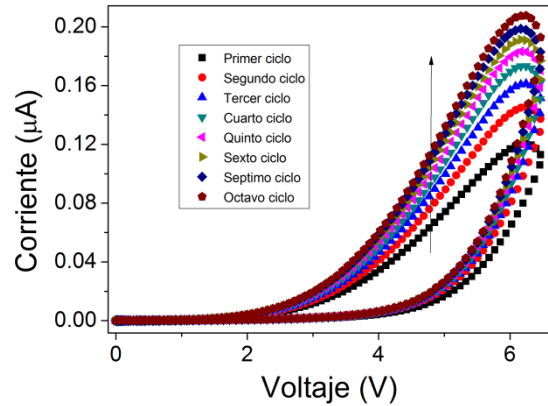


Figura 4.3 Curvas IV consecutivas para una muestra con contactos de aluminio en configuración planar. Todas las curvas fueron tomadas con 1 s entre p-p y no se impuso un cortocircuito entre curva y curva. La curva fue tomada solo para tensiones positivas.

En el caso citado, se explica la tendencia creciente de la corriente mediante la generación de trampas y un régimen de transporte dominado por el tunelamiento asistido por trampas (TAT) y la aparente NDR debida a un régimen de conducción filamentario. Esta interpretación no concuerda con los resultados obtenidos en esta tesis, ya que como se discutió en el capítulo anterior, es poco probable que se formen nuevas trampas por efectos de campo eléctrico en el silicio poroso.

En la Figura 4.4 A se observan en gráfico semilogarítmico, curvas IV a distintas temperaturas para la muestra correspondiente a la Figura 4.1. Se tomó el valor absoluto de las corrientes para su visualización.

Como se puede observar en la Figura 4.4 A, a medida que disminuye la temperatura, la histerénesis desaparece y las curvas I-V se hacen simétricas para ambas polarizaciones, evidenciando para bajas temperaturas un comportamiento óhmico (Figura 4.4 B).

Estos resultados muestran que la histerénesis en dispositivos de silicio poroso, podría ser interpretada a través del doblamiento de bandas y la progresiva ocupación de trampas a alta

temperatura: al aplicar una tensión suficientemente alta se empezaría a acumular carga en el silicio poroso, a través de la captura de portadores (generación de zonas con carga espacial).

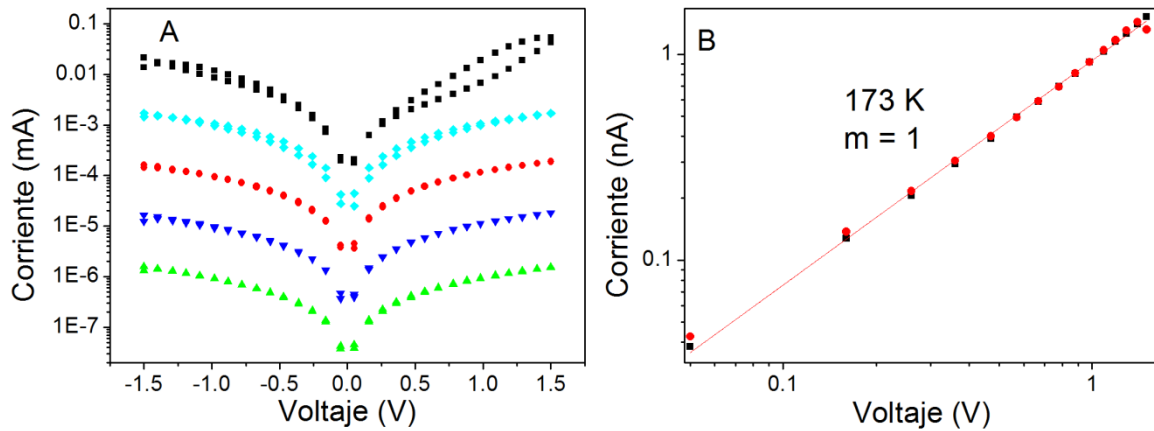


Figura 4.4 A. Curvas IV para una muestra Al/c-Si/SP/Al a distinta temperatura. La curva negra fue adquirida a 298 K, la celeste a 263 K, la roja a 240 K, la azul a 200 K y la verde a 173 K. B. Log V – Log I para la curva adquirida a 173 K. Se observa una pendiente igual a 1 evidenciando un régimen óhmico. Los puntos negros corresponden a la polarización tensiones positivas y los rojos a la polarización con tensiones negativas.

Esta carga acumulada, doblaría las bandas, desplazando el nivel de fermi hacia la banda de conducción y disminuyendo la energía de activación, de esta manera nuevas trampas se activarían progresivamente y podrían ser ocupadas. Cuando la tensión empieza a disminuir (barrido descendente de tensión), las trampas ocupadas en el barrido ascendente de tensión, no tendrían tiempo para relajarse debido a que el tiempo del experimento es menor a las constantes de tiempo de relajación involucradas (Capítulo 3), presentándose un efecto acumulativo y dando lugar a la histéresis. Esta interpretación también podría explicar los resultados mostrados en las Figuras 4.2 y 4.3. En la Figura 4.2, a medida que aumenta el tiempo entre punto y punto, la muestra permanece más tiempo para cada tensión permitiendo un mayor doblamiento de las bandas, observándose de esta manera, que cuanto más tiempo está la muestra en un valor de tensión dado, mayor es la corriente para dicho valor. Los resultados obtenidos en la Figura 4.3 muestran un efecto acumulativo de la carga atrapada sobre la corriente.

El hecho que para bajas temperaturas no se observe histéresis, puede implicar que las trampas involucradas en tal proceso no estarían disponibles a dichas temperaturas. De esta manera se tendría en el silicio poroso una transición controlada por temperatura entre un régimen dominado por trampas y un régimen dominado por la resistencia del silicio poroso,

(tal como se describió en el Capítulo 3, se puede pensar en trampas superficiales o interfaciales debido a la estructura del silicio poroso). Esta transición ha sido reportada para semiconductores orgánicos [2].

Un resultado que fortalece la hipótesis de que la histéresis se debe a la creación de zonas de carga espacial (acumulación de carga) en los dispositivos de silicio poroso se muestra en la Figura 4.5.

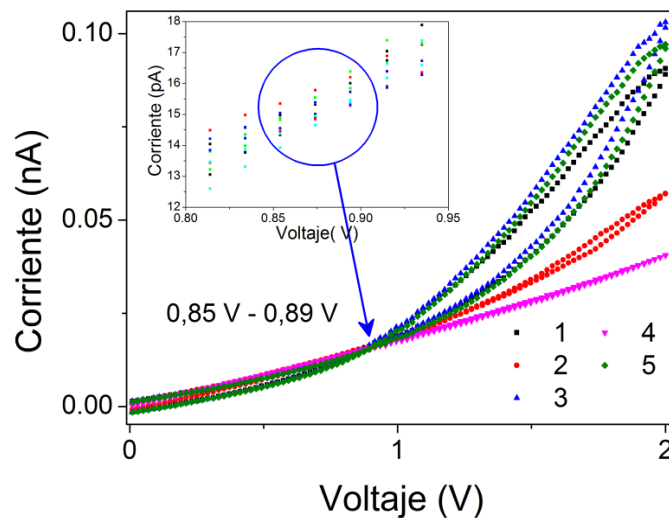


Figura 4.5 Curvas IV para un dispositivo Al/SP/Al con contactos en configuración sándwich y un espesor de la capa porosa de 750 nm. El barrido de tensión en las 5 curvas fue de la forma  $0\text{ V} \rightarrow 2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ , manteniendo un cortocircuito durante 3 minutos ente curva y curva.

En este caso se realizaron curvas IV para un dispositivo Al/SP/Al con contactos en configuración sándwich y un espesor de la capa porosa de 750 nm. El barrido de tensión en las 5 curvas fue de la forma  $0\text{ V} \rightarrow 2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ , manteniendo un cortocircuito durante 3 minutos ente curva y curva. El procedimiento de adquisición de las curvas mostradas en la Figura 4.5 se describe en la siguiente lista:

- **Curva 1:** El dispositivo se mantuvo durante 1 segundo en un valor de tensión, después pasó al siguiente valor de tensión, así hasta completar todo el barrido en tensión.
- **Curva 2:** El dispositivo se mantuvo durante 1 segundo en un valor de tensión, después se llevo la tensión a 0 V durante 1 segundo antes de pasar al siguiente valor de tensión, así hasta completar todo el barrido en tensión.

→ **Curva 3:** Similar a la curva 1.

→ **Curva 4:** Similar a la curva 2, pero el tiempo que se mantuvo en 0 V antes de aplicar el siguiente valor de tensión fue de 5 segundos.

→ **Curva 5:** Similar a la curva 1.

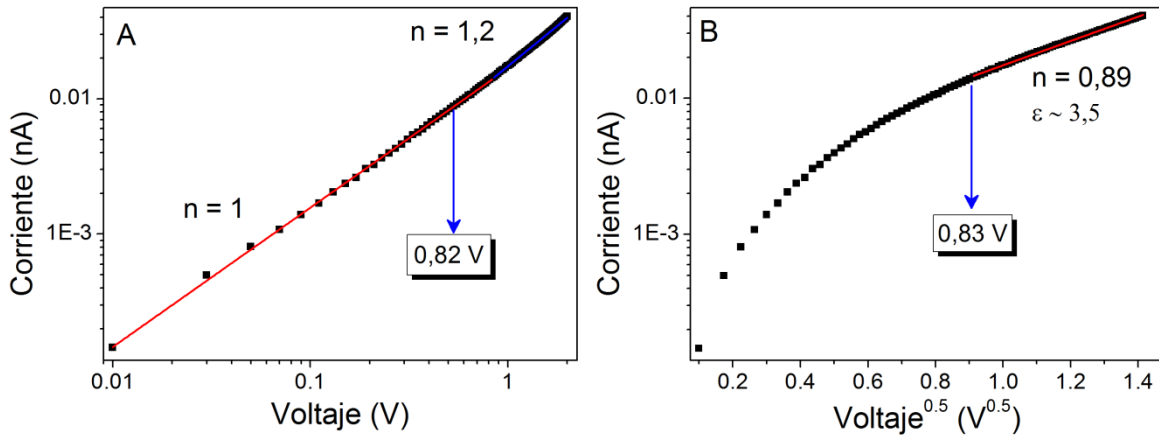
Como se puede observar en la Figura 4.5, todas las curvas que no se llevaron a 0 V (cortocircuito) entre punto y punto durante el barrido de tensión (Curvas 1, 3 y 5) mostraron un mayor grado de histéresis y menor resistencia, respecto a las curvas en las que se llevó la tensión a 0 V entre punto y punto. La curva 2, para la cual se mantuvo por 1 segundo a 0 V entre punto y punto aún mostró un poco de histéresis, pero la curva 4, donde se mantuvo durante 5 segundos a 0 V, ya no presentó histéresis y mostró una resistencia mayor que para los otros casos.

Este resultado muestra que la hipótesis de acumulación de carga, podría explicar de manera satisfactoria la existencia histéresis en las curvas IV:

La aplicación de un campo eléctrico permite que se acumule carga en los dispositivos basados en silicio poroso, como se discutió anteriormente, esta acumulación deriva en una disminución progresiva de la resistencia y la aparición de histéresis en las características IV (Figura 4.3). Cuando se permitió que la carga que se acumuló durante la aplicación de una tensión dada, sea liberada (imponiendo un cortocircuito) antes de cambiar el valor de tensión, se logró un estado sin histéresis y con una resistencia mayor (Curva 4, Figura 4.5) que para el caso donde no se permitió la relajación (Curvas 1, 3 y 5, Figura 4.5).

Los resultados mostrados en la Figura 4.5, además muestran que es posible obtener curvas I-V que no dependen de la historia, tal como es el caso de la curva 4 de dicha Figura. Esto es posible en esta estructura, debido a que el espesor de la capa porosa es 750 nm y tal como se discutió en el Capítulo 3, los tiempos de recuperación son más rápidos que para muestras más gruesas.

En la Figura 4.6 A, se muestra la curva 4 de la Figura 4.5 en escala Log-Log con su respectivos ajuste lineal. En la Figura 4.6 B, se muestra la curva Log I en función de  $V^{0,5}$ , con un ajuste lineal para tensiones altas para la misma curva I-V.



**Figura 4.6** Curvas correspondientes a la curva 5 de la Figura 4.5. A. Curva IV doble logarítmica. Se muestra que hasta un valor cercano a 0,8 V la curva es óhmica, después de este valor se aleja de este comportamiento. B. Para valores superiores a 0,8 V la corriente sigue un comportamiento según el mecanismo de emisión Schottky.

Como se puede ver en la Figura 4.6 A, el dispositivo se encuentra en un régimen óhmico para tensiones inferiores a aproximadamente 0,8 V. Superado dicho valor en tensión, la corriente se aleja de dicho comportamiento. En la Figura 4.6 B se puede observar el gráfico tipo emisión Schottky. Como se puede observar por encima de 0,8 V, el logaritmo de la corriente en función de la raíz de la tensión tiene un comportamiento lineal, con una pendiente  $n = 0,89$ .

Para que este mecanismo tenga validez, los valores de la pendiente calculados teóricamente, debe coincidir con la pendiente hallada experimentalmente.

Calculando dicho valor para el silicio poroso y usando constante dieléctricas entre 11,9 (porosidad = 0, es decir considerando la muestra como es silicio cristalino masiva) y 1 (porosidad = 1, es decir considerando que todo es aire), se encontró que para el valor de la pendiente ajustada, la constante dieléctrica del SP está cercana a 3,5. Este valor coincide con valores calculados por otros investigadores.

Un mecanismo de emisión por temperatura, asistida por campo eléctrico, como es el caso de emisión Schottky, es coherente con el hecho de que a bajas temperaturas no se observen efectos de histéresis.

Las curvas I-V donde la historia es importante (curvas con histéresis), presentan una zona lineal en el gráfico tipo Schottky, pero los valores de la pendiente obtenidos experimentalmente estuvieron cercanos a 1,4, el cual da como resultado una constante dieléctrica inferior a 1. Además, la presencia de histéresis no ha sido asociada a fenómenos de emisión como el caso de emisión Schottky.



Este hecho puede implicar una competencia entre mecanismos de transporte, la cual fue sugerida en el capítulo anterior. Por un lado se tendría la emisión de portadores desde trampas cargadas y por otro lado la acumulación de carga, la cual, cuando se permite relajarse imponiendo un cortocircuito, no tiene incidencia.

En la Figura 4.7 se muestra la primera curva I-V para un dispositivo Al/SP/Al recién fabricado. Los contactos en este dispositivo tenían una configuración planar y una distancia entre ellos de 50  $\mu\text{m}$ . La curva se realizó siguiendo los barridos: 0 V  $\rightarrow$  10 V  $\rightarrow$  0 V  $\rightarrow$  -10 V  $\rightarrow$  0 V.

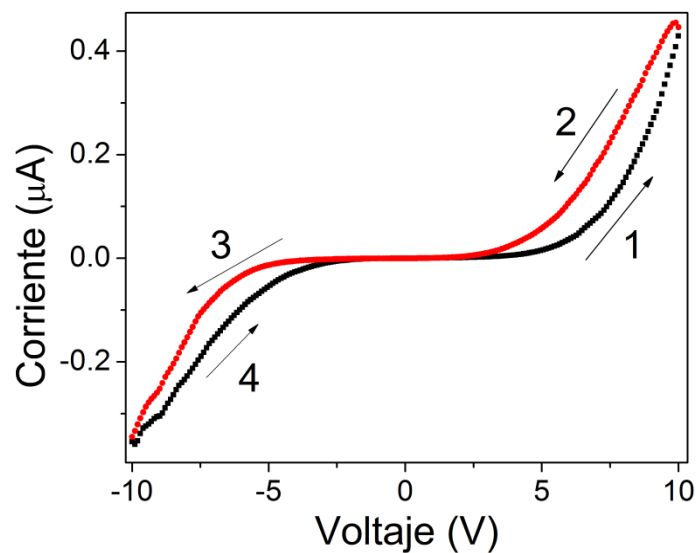


Figura 4.7 Curva IV en una muestra autosostenida con contactos de Al en configuración planar. Las flechas indican el sentido del barrido en tensiones.

Como se puede observar en la Figura 4.7, la curva IV obtenida para un dispositivo Al/SP/Al es simétrica. Este resultado es esperado debido a que ambas interfaces son idénticas. Se puede observar también, que a diferencia de las muestras sándwich Al/c-Si/SP/Al, aparece histéresis en ambas polarizaciones. Este resultado puede indicar que el origen de la histéresis se debe a fenómenos que ocurren principalmente en la interfaz Al/SP.

### 4.3.2 Conmutaciones Resistivas en Silicio Poroso

En la Figura 4.8 se muestra una curva IV para un dispositivo es estado fresco de Al/SP/Al con configuración sándwich de contactos y una capa porosa de 750 nm. Es notable la alta resistencia presentada por estos dispositivos (del orden de  $G\Omega$  -  $M\Omega$ ).

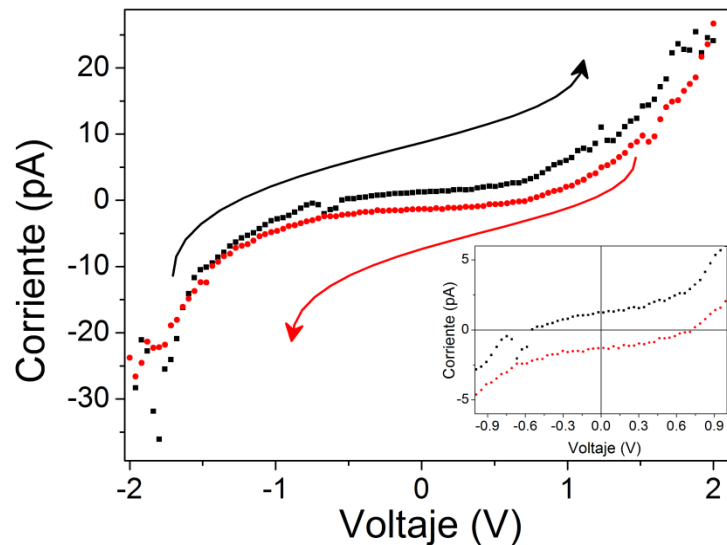


Figura 4.8 Curva IV para un dispositivo es estado fresco de Al/SP/Al con configuración sándwich de contactos y capa porosa con 750 nm. El experimento empezó en  $-2$  V y continuo siguiendo la flecha negra, seguido de la flecha roja.

En la Figura 4.8 se puede observar que para tensiones inferiores a  $\pm 0,6$  V, se invierte el signo de la corriente: para tensiones positivas la corriente es negativa y para tensiones negativas la corriente es positiva. Este efecto se observó en todos los dispositivos estudiados (por ejemplo, en la Figura 4.5 también es visible el efecto aunque la tensión para la cual la corriente cambia de signo es  $0,13$  V).

Al aumentar el campo eléctrico, se observó una conmutación resistiva, tal como se muestra en la Figura 4.9. Esta curva IV se midió usando el siguiente barrido en tensión:  $-5$  V  $\rightarrow$   $5$  V  $\rightarrow$   $-5$  V. Como se puede observar, el dispositivo se encontraba inicialmente en un estado poco conductor (resistencia  $\sim 1$   $G\Omega$ ), en el barrido  $-5$  V  $\rightarrow$   $5$  V se observó un salto en corriente de casi 5 órdenes de magnitud en  $-4.8$  V. Este salto se repitió en el barrido  $5$  V  $\rightarrow$   $-5$  V, pero la resistencia no fue la misma después de la segunda conmutación, quedando en un estado mucho más conductor (resistencia  $\sim 0,2$   $M\Omega$ ).

A diferencia del estado poco conductor, el nuevo estado no mostró la inversión de signo de la corriente para tensiones bajas, tal como se observa en el inserto de la Figura 4.9.

Los experimentos mostraron que cuando el dispositivo se encuentra en un estado muy conductor, la corriente a tensión 0 V es positiva, mientras que si se encuentra en un estado poco conductor, la corriente a tensión 0 V es negativa.

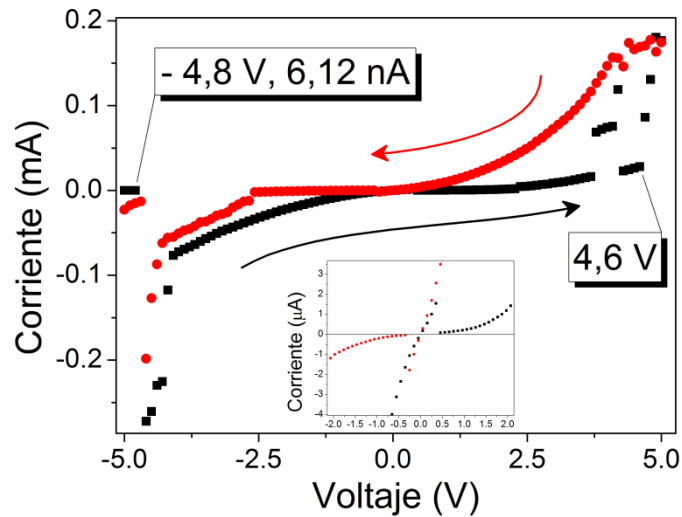


Figura 4.9 Conmutación resistiva en un dispositivo de Al/SP/Al con configuración sándwich de contactos y capa porosa con 750 nm. El experimento empezó en  $-5$  V. La flecha negra indica el barrido ascendente de tensión y la roja el barrido descendente.

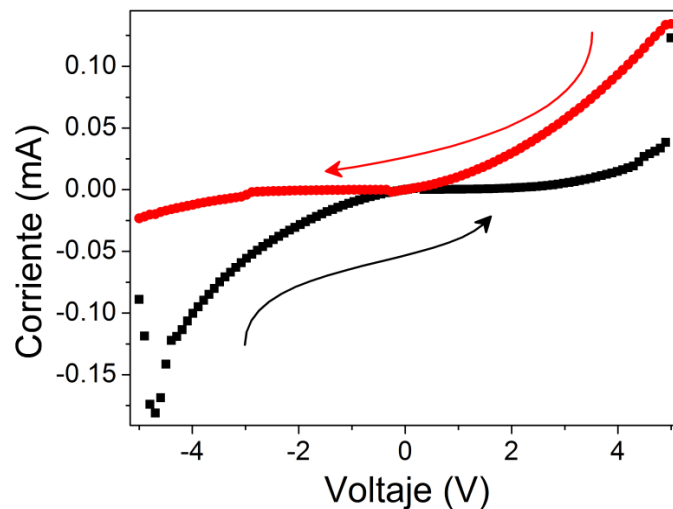


Figura 4.10 Curva IV de donde se muestra que el dispositivo se mantuvo en un estado de resistencia más bajo después de una conmutación. El barrido de tensión se realizó de la misma manera que para el experimento mostrado en la Figura anterior.

Al repetir el experimento, se observó que efectivamente el dispositivo se mantuvo en el nuevo estado, caracterizado por la menor resistencia tal como se observa en la Figura 4.10. Como se observa en la Figura 4.10, es importante destacar que en el barrido de  $-5\text{ V} \rightarrow 5\text{ V}$ , la resistencia para la zona negativa es menor que para la zona positiva, mientras que en el barrido opuesto se invierte el efecto. Es decir, después de un barrido en tensión en un sentido, el sentido opuesto se hizo más resistivo. Si se observa por separado la curva correspondiente al barrido  $5\text{ V} \rightarrow -5\text{ V}$ , se observa claramente un comportamiento tipo diodo.

Al observar la posible formación de un diodo, inducido por el campo eléctrico (Figura 4.10), se usó otra estrategia para estudiar las conmutaciones resistivas: trabajando sobre un nuevo dispositivo, fabricado con características similares, se aplicó un campo eléctrico en una dirección determinada por un tiempo  $t$ , luego se trazó una curva I-V.

En la Figura 4.11 A se observa la curva I-V para este dispositivo en estado fresco. La curva se midió de la siguiente manera:  $0\text{ V} \rightarrow 1\text{ V} \rightarrow -1\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ . Como se puede observar, tal y como se espera, la curva I-V es simétrica y aunque su resistencia es alta ( $50\text{ M}\Omega$  a  $1\text{ V}$ ), es menos resistiva que el dispositivo correspondiente a la Figura 4.8. En la Figura 4.11 B se observa la curva I-V adquirida después de aplicar una tensión de  $-5\text{ V}$  durante 100 segundos, seguido de 1 minuto con una tensión de  $0\text{ V}$ .

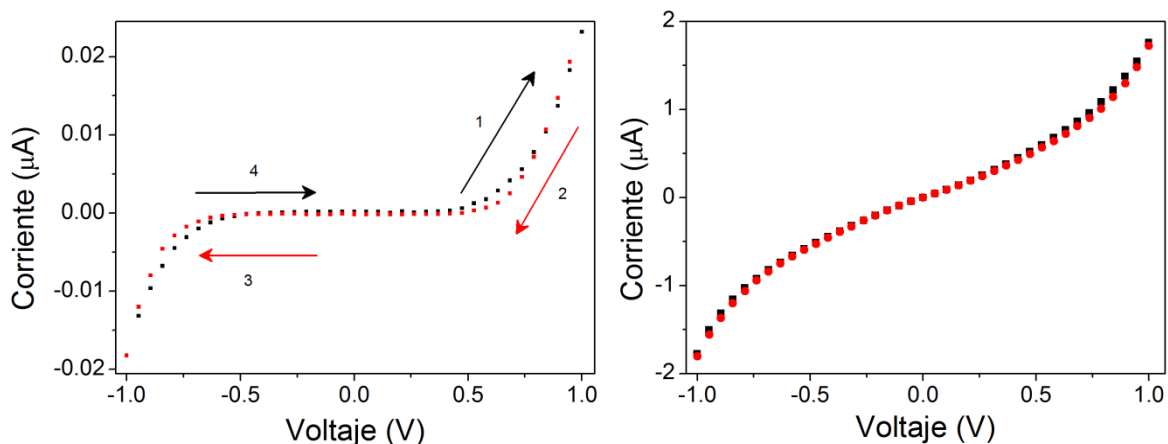


Figura 4.11 A. Curva IV para un dispositivo Al/SP/Al fresco con configuración de contactos sándwich. B. Curva IV para el mismo dispositivo después de aplicar  $-5\text{ V}$  durante 100 segundos.

Como se puede observar en la Figura 4.11 B, después de aplicar  $-5\text{ V}$  durante 100 segundos, la conductividad del dispositivo aumentó de manera simétrica. Se obtuvieron resultados similares al aplicar  $5\text{ V}$  durante 100 segundos.

Cuando se aplicó una tensión de  $-5\text{ V}$  durante 4000 segundos (seguido de 1 minuto con una tensión de  $0\text{ V}$ ) y se adquirió la curva IV, se observó la formación de un diodo con la polarización directa en el mismo sentido que el campo eléctrico previamente aplicado. Cuando se aplicó un campo eléctrico en dirección opuesta, es decir  $5\text{ V}$  (durante 4000 segundos), se conservó el diodo, pero se invirtió la dirección de la polarización directa. Esto se puede observar en la Figura 4.12.

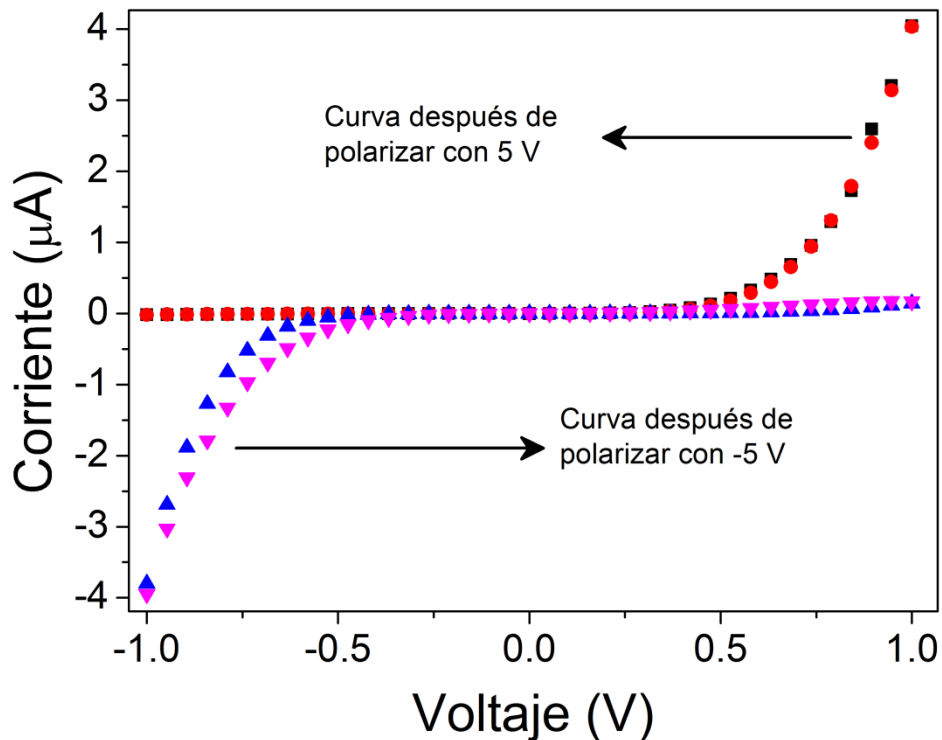


Figura 4.12 Formación de un diodo después de aplicar  $\pm 5\text{ V}$  durante tiempos prolongados. Se observa que la corriente aumenta en la dirección en la que se aplicó el campo eléctrico.

Es decir, cuando se aplica un campo eléctrico durante tiempos cortos (100 segundos), se observó un aumento en la conductividad para ambos sentidos de polarización. Cuando se aumentó el tiempo de polarización a 4000 segundos, se observó que después de aplicar una tensión en cierto sentido, se vio favorecida la conductividad en el sentido en la cual se

polarizó previamente. Este resultado se observó solo en dispositivos Al/SP/Al con una capa porosa de 750 nm.

Se puede definir el *grado de inversión* (GI) como el valor absoluto de la relación entre la corriente medida a +1V y la corriente media a -1V, como medida de la *calidad* del diodo formado eléctricamente. Para el caso de la Figura 4.12, el GI para el diodo formado después de aplicar +5 V durante 4000 segundos, fue de 222 y después de aplicar -5 V fue de 1/26. En la Figura 4.13, se observan los resultados del GI en experimentos consecutivos alternando la dirección del campo de formación del diodo ( $\pm 5V$  durante tiempos de  $\sim 3000$  segundos) y adquiriendo la curva IV, mostrando que el efecto de inversión se puede ciclar.

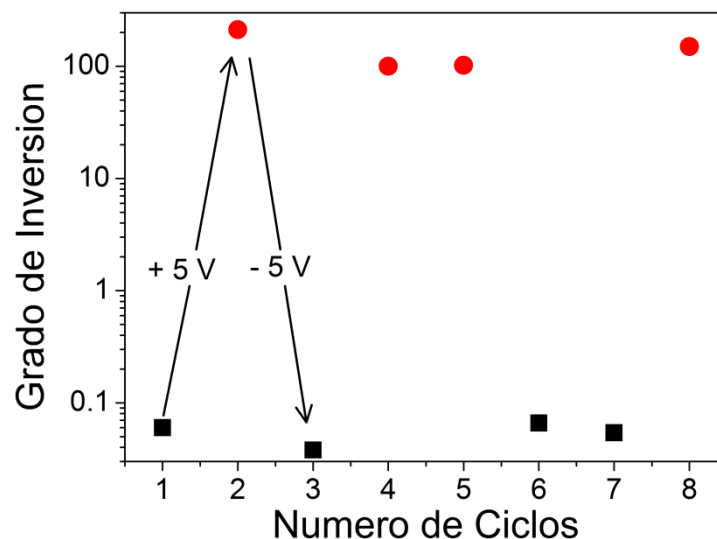


Figura 4.13 Estabilidad del efecto de inversión. Los círculos rojos corresponden al grado de inversión después de polarizar con +5V y los cuadrados negros después de polarizar con -5 V. El eje x muestra el número de veces que se repitió el experimento.

La primera pregunta que surge a partir de estos resultados es:

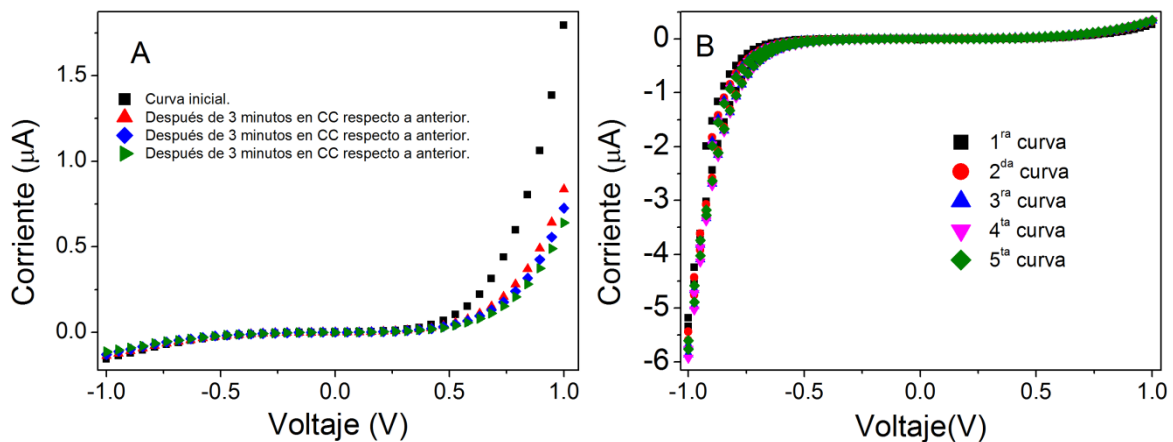
¿Cómo en un dispositivo con interfaces idénticas, como es el caso de Al/SP/Al, se observa un comportamiento tipo diodo?

En la literatura se puede encontrar un comportamiento similar en muestras de materiales ferroeléctricos [1,26 – 28]. Para dichos casos, el efecto de formación de un diodo es relacionado con la acumulación de carga positiva en una interfaz ferroeléctrico/metal. Esta

acumulación de carga en la interfaz, disminuye el valor de la barrera de energía ferroeléctrico/metal causando la asimetría que deriva en la formación del diodo. Las vacancias de oxígeno son los sitios de defecto más probables para que dicho efecto ocurra en estos materiales. La inversión del diodo ocurre debido a que al invertir la dirección de polarización, los sitios de oxígeno migran de una interfaz a la otra, manteniendo un comportamiento tipo diodo, pero con polarización inversa a la anterior.

Para el caso de los dispositivos estudiados en esta tesis, la formación de un diodo también es evidencia de la existencia de fenómenos que ocurren preferentemente en una de las interfaces Al/SP, lo cual está controlado por el campo eléctrico. Esto deriva en la modificación de manera asimétrica de las interfaces Al/SP, rompiendo de esta manera con la simetría observada en la Figura 4.11 A.

Tal como se observa en la Figura 4.14 A, al medir curvas I-V aplicando un cortocircuito durante 3 minutos entre cada curva, en un dispositivo con comportamiento tipo diodo (formado aplicando una tensión de 5 V durante 1500 segundos), la curva I-V tiende a volverse más simétrica, disminuyendo su conductividad tras cada cortocircuito. En la Figura 4.14 B se puede observar que, el efecto de formación del diodo es estable mientras no se aplique un cortocircuito. En este caso se cicló los barridos de tensión y se observa que la asimetría se mantiene tras cada curva I-V.



**Figura 4.14** Comportamiento del diodo formado por aplicación prolongada de campo eléctrico. A. Se observa que después de un cortocircuito la curva tiende a volverse simétrica. B. Si se mantiene tensión aplicada, se mantiene la magnitud de la corriente medida.

Con el fin de reducir el tiempo necesario para observar un comportamiento tipo diodo, se

aplicaron tensiones de 50 V. Las curvas IV obtenidas después de polarizar durante 30 segundos con +50 V y -50 V se muestran en la Figura 4.15 A. Como se puede observar, 30 segundos a dicho valor de tensión es suficiente para producir una conmutación en la polaridad del diodo suficientemente grande como para ser medible. La Figura 4.15 B muestra el GI para experimentos consecutivos alternando el sentido en el cual se aplica la tensión. En este caso, después de aplicar +50 V, el GI está alrededor de 10 y cambia a 2 después de -50 V.

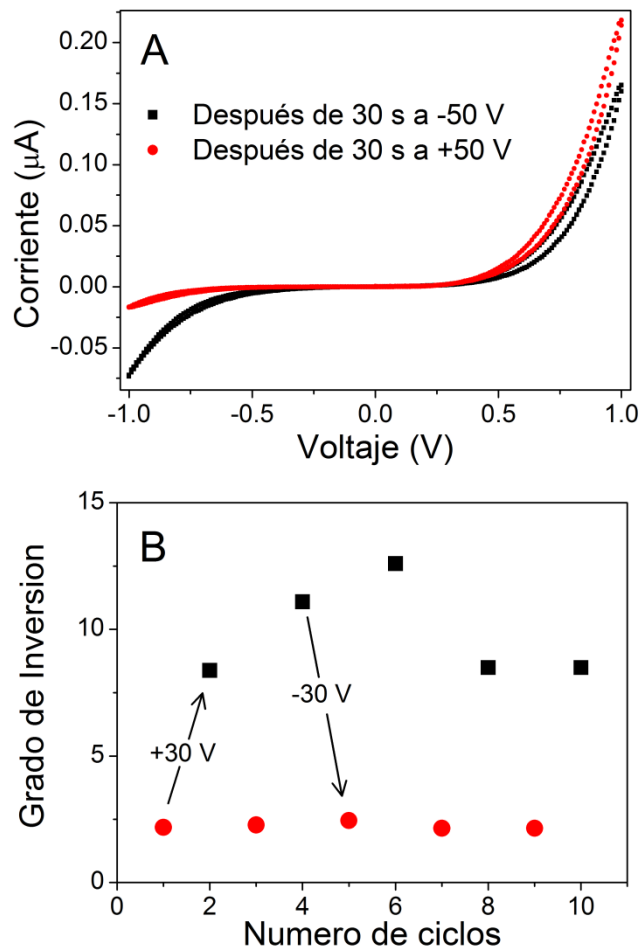


Figura 4.15 A. Curvas IV después de aplicar  $\pm 50\text{V}$  durante 30 segundos. B. Estabilidad del efecto para varios ciclos.

De acuerdo a los resultados mostrados, es razonable sugerir la modulación de la energía de la barrera Al/SP por acción del campo eléctrico. La altura de la barrera Schottky formada



entre el silicio poroso y el aluminio (SBH por sus sigla en inglés) puede ser modulada por la redistribución o el cambio de regiones de carga espacial cerca de la interfaz PS/Al.

Debido a que en estructuras desordenadas de silicio, se ha reportado además de la existencia de enlaces colgantes (centros  $P_b$ ), la existencia de enlaces flotantes (Enlaces colgantes con movilidad - Centros D) los cuales pueden moverse a través de la estructura semiconductor [29], (estos resultados fueron teóricamente respaldados en silicio amorfo [30,31]), se puede tratar de establecer un paralelismo completo entre el efecto observado en materiales ferroeléctricos y los dispositivos de silicio poroso, planteando como primera hipótesis la migración de enlaces colgantes entre electrodos (en ferroeléctricos migran vacancias de oxígeno) como el origen del rompimiento de la simetría en los dispositivos estudiados en esta tesis. Sin embargo, esta hipótesis no tiene fundamentos experimentales puesto que la presencia de enlaces flotantes no ha sido reportada para el silicio poroso, siendo predominante la presencia de centros  $P_b$  los cuales son inmóviles.

Otra posible explicación para el efecto, se basa en la electromigración de especies cercanas a las interfaces SP/Al, un posible candidato para esto es el hidrógeno. Aunque a temperatura ambiente, se espera que la electromigración de hidrógeno no constituya un efecto importante, la larga superficie específica del silicio poroso puede favorecer dicho fenómeno. La completa migración del hidrógeno desde un electrodo al otro no es necesaria para observar una modulación de la barrera Schottky, por el contrario, un cambio en la concentración de hidrógeno cercana a los electrodos de aluminio, inducida por el campo eléctrico, puede llegar a explicar el efecto de formación y conmutación del diodo.

Este mecanismo es coherente con el hecho de necesitar largos tiempos de formación para establecer de manera completa un comportamiento tipo diodo, o el hecho que este efecto solo ocurra en dispositivos con capas porosas delgadas. La lenta movilidad del hidrógeno a través de la superficie de los nanohilos requiere la aplicación de campos eléctricos altos durante tiempos largos para producir un efecto medible.

En la Figura 4.16 se plantea una posible estructura de bandas para el dispositivo en estado fresco (A) y polarizado (B y C). Esta estructura de bandas se basa en los reportes bibliográficos donde se informa que los portadores mayoritarios en el silicio poroso son electrones, aunque el mismo hubiese sido fabricado a partir de sustratos cristalinos tipo  $p$  y

que la función trabajo del silicio poroso es menor que la del silicio cristalino (por lo que no formaría un contacto óhmico con el aluminio).

Para el estado fresco, dada la simetría de las curvas IV observada en este tipo de dispositivos (Al/SP/Al) se puede plantear la existencia de dos barreras Schottky, ambas con valores de energía cercanos, tal como se esquematiza en la Figura 4.16 A. En el esquema, la banda de conducción se muestra en color rojo, la banda de valencia en color verde y el nivel de fermi en línea punteada.

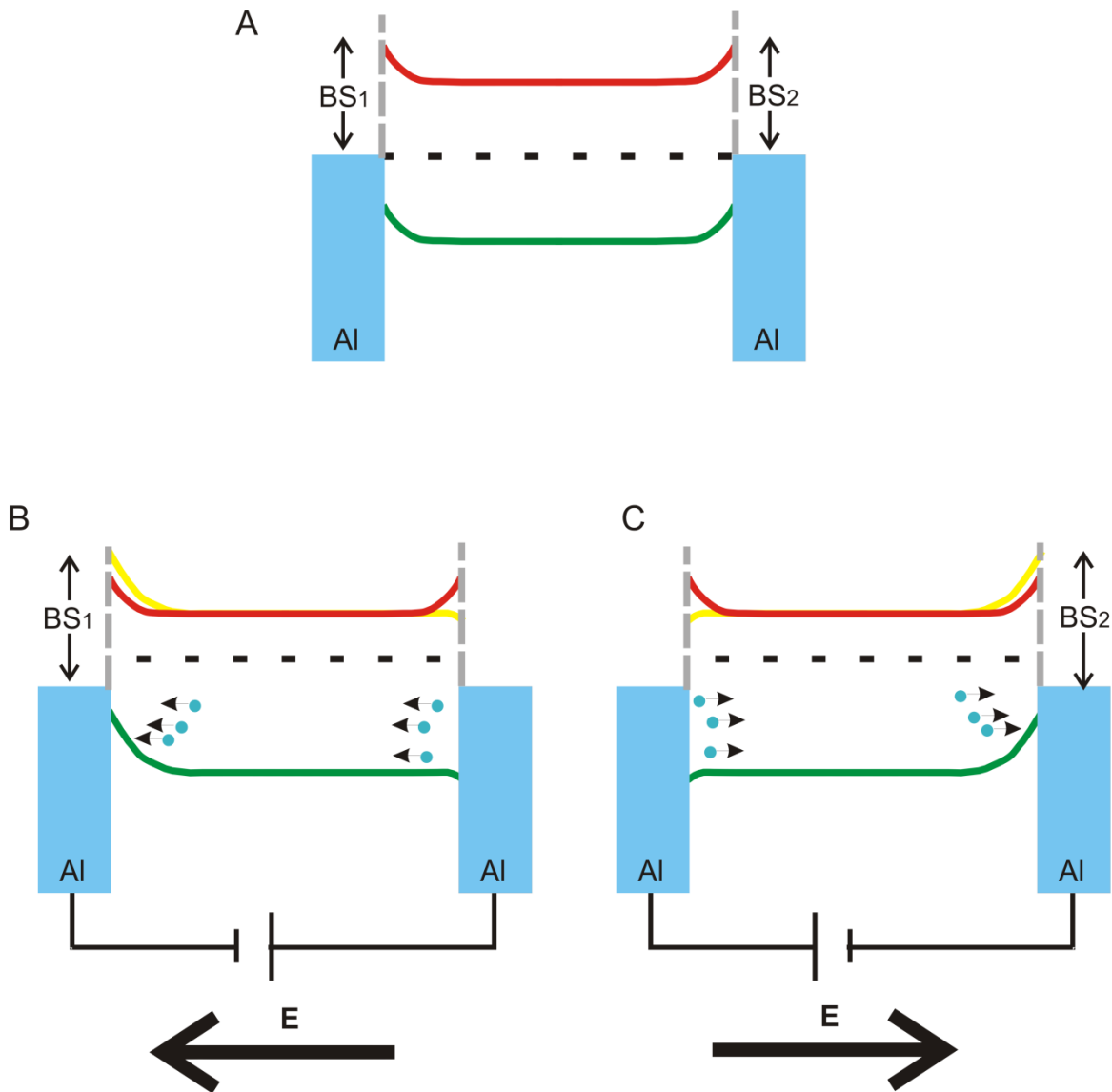


Figura 4.16 Estructura de bandas propuesto para el dispositivo en estado fresco (A) y en estado polarizado (B y C). En las Figuras 4.16 B y C, la línea en amarillo representa la banda de conducción después de la migración de hidrógeno. El hidrógeno es simbolizado con los círculos azules y la flecha muestra la dirección en la que migran.

Según el modelo de electromigración de hidrógeno planteado en esta tesis, el movimiento de éste se ve favorecido cerca de los contactos, existiendo la tendencia a aumentar la densidad de hidrógeno en una interfaz SP/Al, al mismo tiempo que bajaría la densidad en la interfaz opuesta. La dirección de migración del hidrógeno es a favor del campo eléctrico externo, por lo que la interfaz cercana al electrodo polarizado negativamente corresponde a la interfaz en la cual aumenta la densidad de hidrógeno. En dicha interfaz, las bandas de energía se doblarían hacia arriba, aumentando la energía de la barrera Schottky. En la interfaz opuesta, al disminuir la densidad de hidrógeno en la zona cercana al electrodo, esta misma podría presentar un comportamiento más parecido al silicio cristalino tipo  $p$ , por lo que se doblarían las bandas hacia abajo y se establecería un “contacto óhmico”. Al invertir el sentido del campo eléctrico aplicado, la dirección en la que migran el hidrógeno también se invertiría, invirtiendo el comportamiento eléctrico del dispositivo.

Siguiendo este mecanismo, es posible entonces lograr la modulación de la barrera Schottky por el campo eléctrico y consecuentemente la ruptura de la simetría de las interfaces Al/SP necesaria para la formación de un diodo en el dispositivo Al/SP/Al.

Este mecanismo es coherente con la necesidad de aplicar el campo eléctrico durante tiempo prolongado para establecer un comportamiento tipo diodo, como también con el hecho de que ocurre solo en dispositivos con capas de silicio poroso delgadas. La lenta movilidad del hidrógeno a través de la superficie de los nanohilos requiere la aplicación de campos eléctricos altos durante un tiempo prolongado para observar un efecto medible.

### **4.3.3 Resistencia Diferencial Negativa**

En dispositivos de silicio poroso M/c-Si/SP/M los cuales han sido modificados químicamente, se ha reportado la ocurrencia de resistencia diferencial negativa (NDR por su nombre en inglés) [23]. En dispositivos que carecen de la interfaz c-Si/SP (autosostenidos), dicho efecto no ha sido reportado con anterioridad.

En la Figura 4.17 se muestra una curva IV para el dispositivo descrito en la Figura 4.7 (Al/SP/Al con contactos planares a una distancia de 50  $\mu\text{m}$ ), la cual fue adquirida con el barridos de tensión: 0 V  $\rightarrow$  50 V  $\rightarrow$  0 V.

Como se puede observar, en el barrido ascendente de tensión (0 V  $\rightarrow$  50 V) ocurre una conmutación resistiva cuando la tensión es cercana a 50 V, conmutando a un estado con menor resistencia. En la Figura 4.17, la zona plana en la curva roja (barrido descendente de tensión – estado con poca resistencia) es debido a la saturación del instrumento de adquisición (amperímetro), el cual tiene como corriente máxima 2,5 mA. El estado con baja resistencia se mantuvo hasta 10 V, valor a partir del cual se produjo una nueva conmutación, pasando a un estado más resistivo.

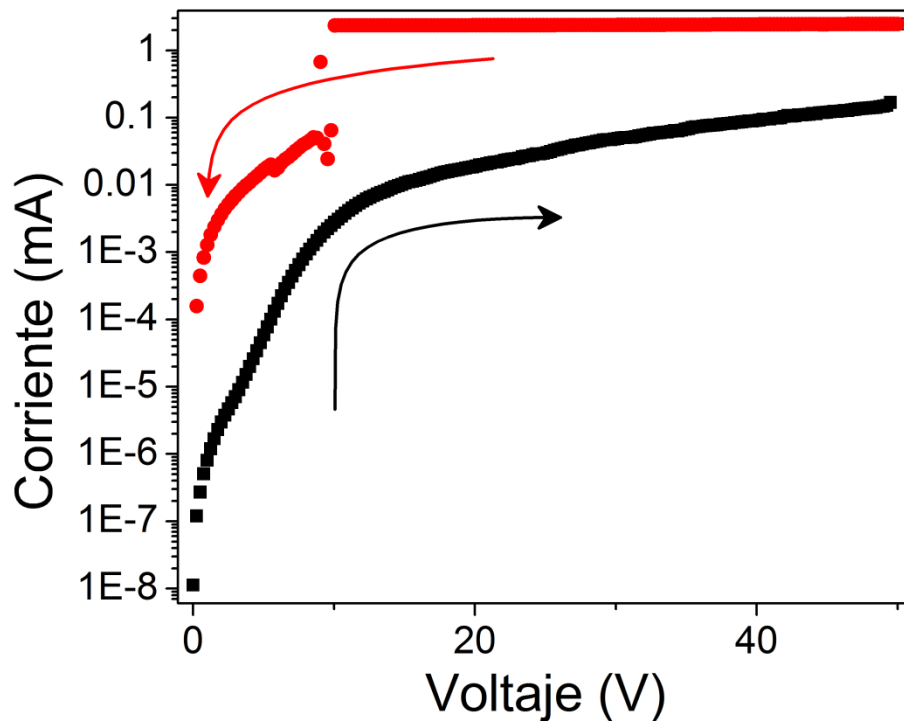


Figura 4.17 Primer paso para la formación del estado con NDR. Conmutación resistiva a campo eléctrico alto.

Curvas I-V posteriores evidenciaron que la muestra se mantuvo en un estado menos resistivo, tal como se muestra en la Figura 4.18.

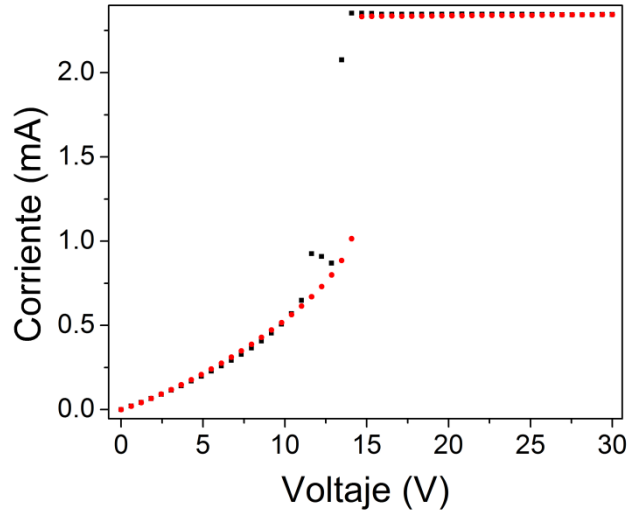


Figura 4.18 Después de la conmutación, el dispositivo se mantiene en un estado de baja resistencia.

Con el fin de volver a un estado más resistivo y recuperar las condiciones iniciales en las que se encontraba la muestra previa a la conmutación, se impuso una condición de cortocircuito durante 10 minutos. Después de este procedimiento, la curva I-V mostró un comportamiento caracterizado por la aparición de NDR con múltiples picos y controlada por tensión, tal como se observa en la Figura 4.19.

Este comportamiento se aleja del mostrado en dispositivos Al/SP/Al con configuración sándwich de contactos y capa porosa de 750 nm, las cuales después de la conmutación a campos eléctricos altos, mostraron un comportamiento tipo diodo con conmutación de la polaridad (ver Figura 4.10).

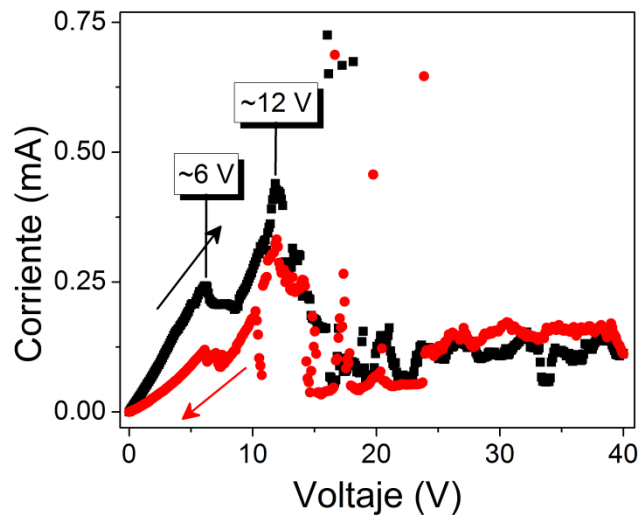


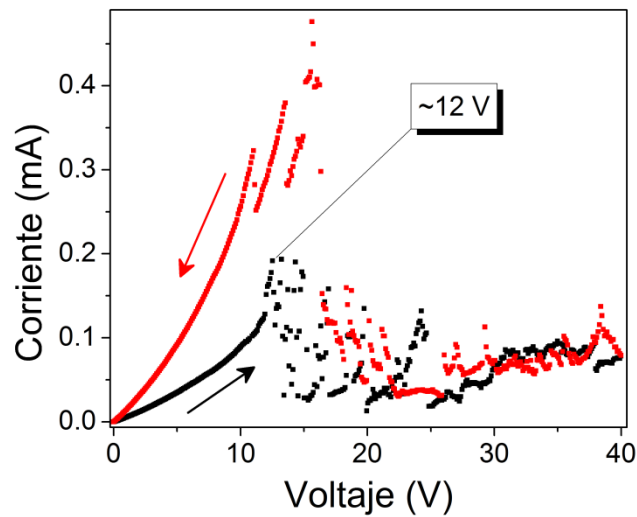
Figura 4.139 NDR controlada por tensión en muestras de Al/SP/Al con configuración de contactos sándwich.

Como se puede observar en la Figura anterior, en la curva I-V predominan 2 picos de corriente los cuales se repiten en ambos barridos de tensión (ascendente y descendente), uno de los picos apareció a una tensión cercana a 6 V y el otro cercana a 12 V, además de pequeños picos por encima de 14 V.

Este resultado fue reproducido, incluso después de imponer distintas condiciones de corto circuito con una duración entre 10 segundos y 3 horas, apareciendo en todos los casos los dos picos observados en 6 V y 12 V. Los picos que fueron observados por encima de 14 V resultaron aleatorios, es decir, su aparición se dio siempre a valores de tensión distinta.

Luego de un cortocircuito de 20 horas, el cerca de 6 V no se observa, mientras que el pico cercano a 12 V se conserva (Figura 4.20).

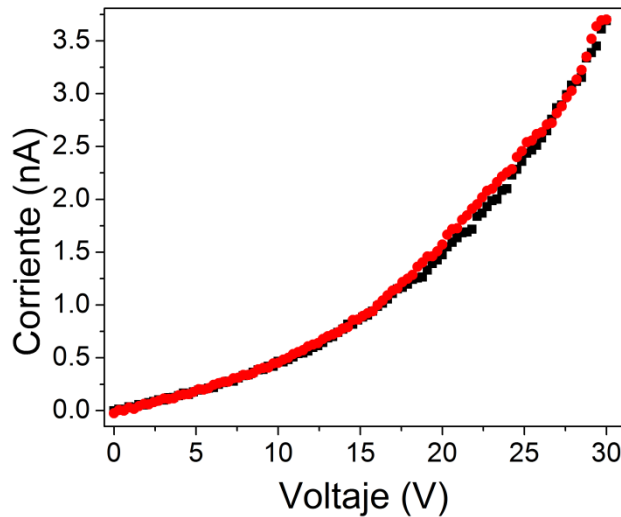
Además, el sentido de la histéresis cambió de sentido horario (la corriente en el barrido descendente es menor que la corriente en el barrido ascendente) a sentido anti-horario (la corriente en el barrido descendente es mayor que la corriente en el barrido ascendente).



**Figura 4.20** Curva I-V después de un cortocircuito durante 20 horas. Se observa que el pico cercano a 6V desaparece, pero el pico cercano a 12 V se mantiene.

Este último resultado fue estable y se pudo reproducir en múltiples ocasiones. Cabe destacar que la presencia del pico de resistencia negativa no es un fenómeno transitorio, ya que el pico principal se repite en ambos barridos de tensión y su posición es reproducible.

Al ventear la cámara de vacío, se produjo un dramático aumento de la resistencia de la muestra, y no se observó NDR. La Figura 4.21 muestra una curva I-V adquirida a presión atmosférica tomada entre 0 V  $\rightarrow$  30 V  $\rightarrow$  0 V.



**Figura 4.14** Curva I-V a presión ambiental. Se observa que la resistencia es muy alta comparada con otras curvas para la misma muestra y se muestra que a presión ambiental no se consigue observar NDR.

De forma infructuosa, se buscó mediante la aplicación de campos eléctricos altos, la aparición de NDR bajo condiciones ambientales.

La resistencia calculada a 10 V para la Figura 4.21 (presión ambiental) es igual a 23 G $\Omega$ , para la Figura 4.7 (en vacío y en un estado de alta resistencia) es 24 M $\Omega$  y para la Figura 4.18 (en vacío y en un estado de baja resistencia) es 17 k $\Omega$ . Todas estas Figuras fueron adquiridas en experimentos sobre el mismo dispositivo. De los datos de resistencia mencionados anteriormente, se observa claramente que a presión ambiental la resistencia es mayor que en vacío. El resultado expuesto en la Figura 4.21, es coherente con un mecanismo dominado por trampas superficiales y/o interfaciales.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en el Capítulo 3 y en este capítulo, la alta resistencia observada puede ser ocasionada a un apantallamiento de las trampas por moléculas polares presentes en el ambiente, evitando de esta manera que puedan capturar portadores y no se generen las zonas de acumulación de carga que causan la disminución de la resistencia.

Si bien este análisis contradice lo que generalmente se reporta en cuanto al efecto del apantallamiento sobre el transporte en silicio poroso, el cual plantea que el apantallamiento de las trampas superficiales deriva en una disminución de la resistencia [32,33], a la luz de los resultados inéditos obtenidos durante el desarrollo de esta tesis, dicho análisis no

concuera con el comportamiento observado, siendo indiscutible el hecho de la formación de zonas de carga espacial evidenciado por la histéresis en las curvas I-V y la formación de un diodo cuando se aplica tensión durante tiempo prolongado.

Como se mencionó anteriormente, a presión ambiental no se observó la aparición de NDR en los dispositivos estudiados en esta tesis, aún en una muestra que sí presentó dicho comportamiento en vacío. De todas maneras, como se observa en la Figura 4.22, una muestra que perdió las características de NDR debido a un rompimiento del vacío, puede recuperar dicha característica al someterla nuevamente a vacío. En dicha figura, se muestran tres curvas I-V realizadas después de hacer vacío nuevamente, donde se evidencia la posibilidad de recuperar la resistencia negativa, la cual desapareció al ventear el sistema. Se puede observar que en un principio la tensión para la cual aparece el efecto está cerca a 20 V (Curva A), pero a medida que se realizan curvas I-V, éste se corre hacia valores de tensión más pequeños llegando a estabilizarse cerca a 12 V para la Curva C.

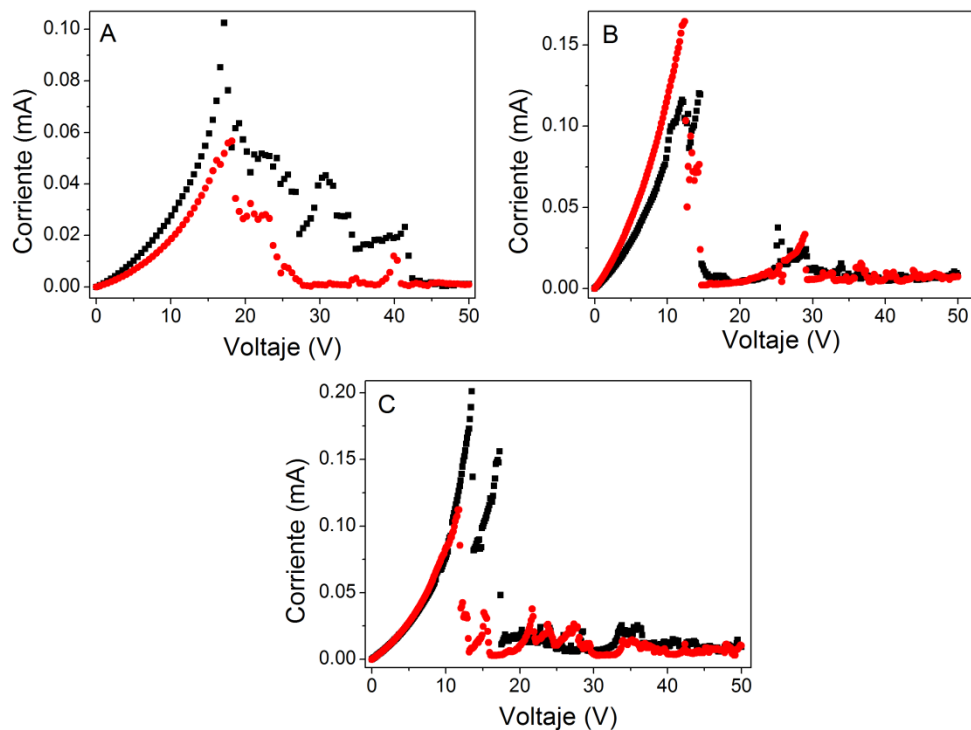


Figura 4.22 Curvas IV donde se recupera la resistencia negativa al hacer vacío nuevamente.



V. Toranzos [34] mostró que se puede obtener efectos similares de NDR en dispositivos Ag/c-Si/SP/Ag sometidos previamente a una leve oxidación térmica. Además, demostró la posible existencia de electrones balísticos en dichos dispositivos. En sus experimentos, encontró que la tensión umbral para los electrones balísticos estaba por encima de 10 V, pudiéndose relacionar de esta manera la NDR con los electrones balísticos.

Para el caso de los dispositivos con contactos planares estudiados en esta tesis, en los cuales se observa NDR, no se puede hacer un experimento para verificar la existencia de electrones balísticos, ya que la geometría de los dispositivos no permite coleccionar los potenciales electrones balísticos en caso de que existieran.

En concordancia a lo demostrado por Toranzos [34], es probable que la aparición de NDR observado en dispositivos Al/SP/Al se favorezca por la oxidación parcial de las muestras, debido a un sobrecalentamiento de las mismas causado por el efecto Joule. Si bien los experimentos se realizaron en vacío, es altamente probable la presencia de oxígeno remanente dentro de los poros del material, permitiendo tal oxidación.

Esta oxidación parcial puede generar zonas con espesor de óxido de silicio diferente. Como resultado de esto, se obtendría un material compuesto por nanohilos de silicio y nanohilos de silicio recubiertos por óxido de silicio de distintos espesores (resultando en caminos de conducción con distinto diámetro). Debido a la geometría de la muestra y a la morfología del silicio poroso, esta modificación por oxidación parcial, obliga a que un electrón que transita por la muestra tenga que moverse entre caminos de conducción que varían su movilidad, similar a la transferencia de electrones en el espacio real entre materiales con distinta movilidad. Este mecanismo responsable de la aparición de NDR, ha sido reportado por Lee *et al.* en silicio poroso modificado [23] y por otros autores para otros tipos de materiales [35–37].

La aleatoriedad del ancho de los caminos de conducción y el espesor de la capa de óxido de silicio formado durante la probable oxidación podrían ser causantes de los múltiples picos observados en las curvas I-V.

A diferencia de los resultados mostrados por Lee *et al.* el cual presenta resultados de NDR en silicio poroso a bajas temperaturas, en esta tesis se obtuvieron resultados de NDR a temperatura ambiente, teniendo también una mayor relación entre corriente máxima/corriente mínima.

## 4.4 Conclusiones

Se mostraron curvas IV anómalas en dispositivos de silicio poroso nanoestructurado. Se mostraron efectos como histéresis eléctrica, conmutaciones resistivas, formación de un diodo por aplicación de campos eléctricos, inversión en la polaridad del diodo y resistencia diferencial negativa controlada por tensión.

Los resultados de histéresis eléctrica, formación de un diodo e inversión de la polaridad del mismo, fueron analizados bajo la hipótesis de formación de zonas con carga espacial, la cual fue planteada en el Capítulo 3. Para el caso de la formación y conmutación del diodo, se planteó una hipótesis de electromigración de hidrógeno, la cual controlaría las zonas de carga espacial cerca de las interfaces Al/SP y modularía la energía de la barrera Schottky. Se observó que los resultados obtenidos son coherentes con esta hipótesis.

Los resultados también mostraron que es posible pensar en dos zonas donde se generan estas regiones de carga espacial: la primera zona sería en la superficie de los nanohilos de silicio y la segunda zona sería en la interfaz Al/SP.

Se sugiere la existencia de trampas superficiales, las cuales tienen una incidencia importante en la generación de zonas de carga espacial. A baja temperatura, estas trampas estarían inactivas, desapareciendo los efectos de memoria asociados a las mismas. De esta manera se mostró la transición controlada por temperatura entre un régimen dominado por trampas superficiales y un régimen óhmico.

Los resultados de formación del diodo con inversión de la polaridad, no han sido reportados para dispositivos basados en silicio.

Se mostró el efecto de resistencia diferencial negativa a temperatura ambiente, siendo este también un resultado observado para dispositivos basado en silicio poroso.

Los resultados discutidos en este capítulo muestran que el silicio poroso tiene propiedades que pueden ser aprovechadas en el desarrollo de dispositivos para almacenamiento de información, confiriéndole interés tecnológico.

## 4.5 Bibliografía

- [1] J. Wu and J. Wang, "Diodelike and resistive hysteresis behavior of heterolayered BiFeO<sub>3</sub>/ZnO ferroelectric thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 9, p. 094107, 2010.

- [2] S. Samanta, A. Singh, A. K. Debnath, D. K. Aswal, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, S. Singh, S. Basu and S. K. Deshpande, "Oxygen induced hysteretic current-voltage characteristics of iron-phthalocyanine thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 7, p. 073717, 2008.
- [3] H. Li, Y. Xia, B. Xu, H. Guo, J. Yin and Z. Liu, "Memristive behaviors of LiNbO<sub>3</sub> ferroelectric diodes", *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 1, p. 012902, 2010.
- [4] S. Z. Rahaman, S. Maikap, T. C. Tien, H. Y. Lee, W. S. Chen, F. T. Chen, M. J. Kao and M. J. Tsai, "Excellent resistive memory characteristics and switching mechanism using a Ti nanolayer at the Cu/TaO<sub>x</sub> interface", *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p. 345, 2012.
- [5] M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödiauer, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, "Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors", *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, vol. 140, no. 7, p. 735, 2009.
- [6] P. Siebeneicher, H. Kleemann, K. Leo and B. Lüssem, "Non-volatile organic memory devices comprising SiO<sub>2</sub> and C<sub>60</sub> showing 10<sup>4</sup> switching cycles", *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 19, p. 193301, 2012.
- [7] S. Z. Rahaman, S. Maikap, S. K. Ray, H.Y. Lee, W.S. Chen, F. T. Chen, M.-J. Kao and M.J. Tsai, "Record Resistance Ratio and Bipolar/Unipolar Resistive Switching Characteristics of Memory Device Using Germanium Oxide Solid Electrolyte", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 04DD11, 2012.
- [8] V. M. Voora, T. Hofmann, M. Brandt, M. Lorenz and M. Grundmann, "Resistive hysteresis and interface charge coupling in BaTiO<sub>3</sub>-ZnO heterostructures", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 94, p. 142904, 2009.
- [9] D. Shang, Q. Wang, L. Chen, R. Dong, X. Li and W. Zhang, "Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Pt heterostructures", *Physical Review B*, vol. 73, no. 24, p. 1, 2006.
- [10] J. Song, Y. Zhang, C. Xu, W. Wu and Z. L. Wang, "Polar Charges Induced Electric Hysteresis of ZnO Nano/Microwire for Fast Data Storage", *Nano Letters*, vol. 11, p. 2829, 2011.
- [11] J. G. Simmons and R. R. Verderber, "New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films", *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 301, p. 77, 1967.
- [12] P. Delcroix, S. Blonkowski and M. Kogelschatz, "Pre-breakdown negative differential resistance in thin oxide film: Conductive-atomic force microscopy observation and modelling", *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 034104, 2011.

- [13] L. W. Yu, K. J. Chen, J. Song, J. M. Wang, J. Xu, W. Li and X. F. Huang, "Coulomb blockade induced negative differential resistance effect in a self-assembly Si quantum dots array at room temperature", *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 5466, 2007.
- [14] H. Inokawa, A. Fujiwara and Y. Takahashi, "Multipeak negative-differential-resistance device by combining single-electron and metal-oxide-semiconductor transistors", *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 3618, 2001.
- [15] L. A. Balagurov, S. C. Bayliss, A. F. Orlov, E. A. Petrova, B. Unal and D. G. Yarkin, "Electrical properties of metal/porous silicon/p-Si structures with thin porous silicon layer", *Journal of Applied Physics*, vol. 90, p. 4184, 2001.
- [16] D. B. Dimitrov, "Current-voltage characteristics of porous-silicon layers.", *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 51, p. 1562, 1995.
- [17] D. Deresmes, V. Marissael, D. Stievenard and C. Ortega, "Electrical behaviour of aluminium-porous silicon junctions", *Thin Solid Films*, p. 258, 1995.
- [18] A. K. Ray, M. F. Mabrook, A. V. Nabok, S. Brown and I. Introduction, "Transport mechanisms in porous silicon", *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 3232, 1998.
- [19] R. J. Martin-Palma, J. Pérez-Rigueiro and J. M. Martínez-Duart, "Study of carrier transport in metal/porous silicon/Si structures", *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 6911, 1999.
- [20] M. Ben-chorin, A. Kux and I. Schechter, "Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon", *Applied Physics Letters*, vol. 64, p. 481, 1994.
- [21] B. Remaki, C. Populaire, V. Lysenko and D. Barbier, "Electrical barrier properties of meso-porous silicon", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 101, p. 313, 2003.
- [22] B. Ben-Chorin, F. Möller and F. Koch, "Nonlinear electrical transport in porous silicon", *Physical Review B*, vol. 49, p. 2981, 1994.
- [23] M. Lee, C. Chu, Y. Tseng, J. Shyr and C. Kao, "Negative differential resistance of porous silicon", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 21, p. 587, 2000.
- [24] K. Ueno and N. Koshida, "Light-emissive nonvolatile memory effects in porous silicon diodes", *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 93, 1999.
- [25] A. N. Laptev, A. V. Prokaznikov and N. A. Rud', "Hysteresis of the current-voltage characteristics of porous-silicon light-emitting structures", *Technical Physics Letters*, vol. 23, p. 440, 1997.

- [26] D. Lee, S. H. Baek, T. H. Kim, J.G. Yoon, C. M. Folkman, C. B. Eom and T. W. Noh, "Polarity control of carrier injection at ferroelectric/metal interfaces for electrically switchable diode and photovoltaic effects", *Physical Review B*, vol. 84, p. 1, 2011.
- [27] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin and S. W. Cheong, "Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub>", *SCIENCE*, vol. 324, p. 63, 2009.
- [28] C. Wang, K. Jin, Z. Xu, L. Wang, C. Ge, H. Lu, H. Guo, M. He and G. Yang, "Switchable diode effect and ferroelectric resistive switching in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films", *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 192901, 2011.
- [29] N. Nickel and E. Schiff, "Direct observation of dangling bond motion in disordered silicon", *Physical Review B*, vol. 58, p. 1114, 1998.
- [30] M. Fornari, M. Peressi, S. Gironcoli and A. Balderecchi, "Floating bonds and gap states in a-Si and a-Si : H from first principles calculations", *Europhyscs Leters*, vol. 47, p. 481, 1999.
- [31] E. Kim, Y. Lee, C. Chen and T. Pang, "Vacancies in amorphous silicon: A tight-binding molecular-dynamics simulation", *Physical Review B*, vol. 59, no. 4, p. 2713, 1999.
- [32] S. Khoshnevis, R. S. Dariani, M. E. Azim-Araghi, Z. Bayindir and K. Robbie, "Observation of oxygen gas effect on porous silicon-based sensors", *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 2650, 2006.
- [33] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller and U. Grüning, "Resistivity of porous silicon: A surface effect", *Thin Solid Films*, vol. 255, p. 20, 1995.
- [34] V. Toranzos, "Electrolumiscencia en dispositivos basados en silicio poroso" Avance de Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Salta, Sin Publicar.
- [35] X.N. Xu, X.D. Wang, Y.Q. Li, Y.L. Chen, A. Ji, Y.P. Zeng and F.H. Yang, "Double-peak n-shaped negative differential resistance in a quantum dot field effect transistor", *Chinese Physics Letters*, vol. 29, p. 087303, 2012.
- [36] A. Kastalsky and S. Luryi, "Novel Real-Space Hot-Electron Transfer Devices", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 4, p. 334, 1983.
- [37] S. Kim, T. Sugaya, M. Ogura and Y. Sugiyama, "Gate-length dependence of negative differential resistance in ridge-type InGaAs/InAlAs quantum wire field-effect transistor", *Solid State Communications*, vol. 45, p. 1099, 2001.

## 5 Efectos de la Temperatura en la Conductividad Eléctrica

---

### 5.1 Introducción

En los capítulos 3 y 4 se mostraron resultados que pueden ser interpretados según modelos de generación de zonas con carga espacial. Para que dicha interpretación tenga sentido se ha planteado la existencia de trampas superficiales/interfaciales en el silicio poroso, las cuales se cargan o descargan según la historia eléctrica de los dispositivos bajo estudio. Si bien se ha especulado sobre dichas trampas y los resultados analizados sugieren la existencia de las mismas, ninguno de los experimentos mostrados hasta el momento confirma fehacientemente la presencia de las mismas, aunque se hace uso de éstas para explicar la fenomenología observada.

Dentro de las técnicas más robustas para el estudio y la caracterización de trampas de portadores en materiales semiconductores, se encuentra la *Corriente de Depolarización Térmicamente Estimulada* (TSDC) y la *Corriente en Función de la Temperatura* [1–4].

### 5.2 Parte experimental

Se hicieron dos tipos de experimentos en función de la temperatura, uno es *Corriente de Depolarización Térmicamente Estimulada (TSDC)* y el otro es *Conductividad en Función de la Temperatura*. Para los experimentos de conductividad en función de la temperatura se fabricaron muestras a partir de sustratos de silicio tipo *p* con una resistividad de  $1 - 4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , la densidad de corriente de anodizado usada fue de  $20 \text{ mA/cm}^2$  y el tiempo de anodizado de 600 segundos, obteniendo de esta manera muestras con 60% de porosidad y espesor  $\sim 8 \text{ }\mu\text{m}$ . Las muestras fueron desprendidas del sustrato precursor a través de un electropulido y transferidas a un vidrio, al cual previamente se le había fabricado un patrón de aluminio interdigitado, formando de esta manera un dispositivo Al/SP/Al con configuración planar; la distancia entre los dedos del patrón de contacto fue de  $150 \text{ }\mu\text{m}$ . Los experimentos se realizaron en vacío ( $1 \times 10^{-6}$  Torr). La temperatura se varió desde 298 K

hasta 573 K a tensión constante. Para el control de temperatura se usó nitrógeno líquido y un calefactor controlado por un PID y conectado a una computadora. La corriente fue medida con un electrómetro y registrada por una computadora.

Para los experimentos de TSDC se fabricaron muestras con 60% de porosidad y 4  $\mu\text{m}$  de espesor, las películas porosas fueron autosostenidas y transferidas sobre un vidrio de la misma manera descrita con anterioridad, aunque esta vez los contactos eléctricos estaban definidos por dos pads de aluminio con una distancia de 0.02 cm entre ellos.

Los experimentos se realizaron según la siguiente secuencia: la muestra fue calentada en condición de corto circuito hasta 365 K permitiendo la despolarización de las muestras, posteriormente se aplicó un voltaje de polarización de 5V y se mantuvo a 370 K durante una hora. Paso seguido, aun con el voltaje aplicado, la muestra se enfrió hasta 250 K logrando mantener de esta manera la polarización adquirida en el paso anterior, en ese punto se retiró el voltaje y se calentó nuevamente hasta 370 K a una tasa de calentamiento de 2 K/min, en esta última etapa se observa una corriente de despolarización que se registraba 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 registraron los datos en computadora. Ambos experimentos fueron realizados a una presión de  $\sim 5 \times 10^{-5}$  Torr.

### **5.3 Conductividad en Función de la Temperatura**

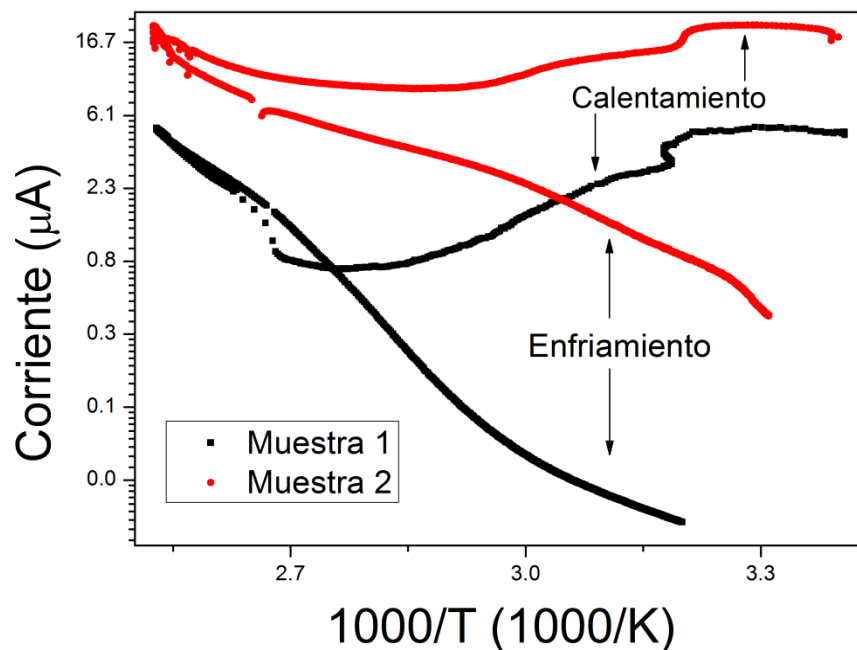
#### **5.3.1 Resultados**

En la Figura 5.1 se muestran las curvas de conductividad eléctrica en función de la temperatura (se muestran las curvas de calentamiento y enfriamiento) para dos muestras frescas y diferentes de Al/SP/Al con configuración de contactos plantar, tal como se mencionó en la descripción experimental. Ambas muestras fueron fabricadas bajo las mismas condiciones de anodizado, excepto el tiempo de electropulido, el cual no se controló por computadora.

Con una tensión aplicada de 1 V, las muestras fueron calentadas desde 294 K hasta 393 K a una velocidad constante de 1 K/min, posteriormente se disminuyó la temperatura con la misma velocidad.

Como se puede observar en la Figura 5.1, la corriente medida para las muestras difiere cerca de un factor 5, esto pese a que fueron fabricadas en condiciones similares. Este comportamiento puede asociarse a dos factores, uno de ellos tiene que ver con la calidad del contacto y otro con procesos de carga durante la fabricación y el electropulido de las muestras.

Para el caso de los contactos, estos no son evaporados directamente sobre la muestra de silicio poroso, sino que la capa porosa es transferida sobre los electrodos previamente fabricados, estableciendo un contacto de tipo mecánico cuando la muestra de silicio poroso se seca. La calidad de los contactos en esta técnica, depende fuertemente de las características mecánicas del aluminio usado como electrodo, por lo que es posible que aparezcan diferencias entre la resistencia de contacto entre una y otra muestra.



**Figura 5.1** Curvas de conductividad en función de la temperatura para dos muestras Al/SP/Al en configuración planar y una distancia entre electrodos de 150 µm. Las muestras fueron fabricadas bajo las mismas condiciones de anodizado pero con diferentes tiempos de electropulido.

El otro factor que puede tener importancia es la posibilidad de que el silicio poroso durante su formación atrape carga, la cual no se modifica hasta que se somete a tratamientos eléctricos durante la caracterización, la diferencia en conductividad en este caso podría estar asociada al tiempo de electropulido, el cual no es el mismo para ambos casos ya que



no se puede controlar por computadora, con lo cual se tiene un material con más carga acumulada que otro.

Aunque existen diferencias en la conductividad, las curvas tienen una tendencia similar en ambas direcciones. Durante el calentamiento la corriente aumentó levemente, tendiendo poca variabilidad durante el intervalo 294 – 312 K, después de superar este intervalo, la corriente disminuyó hasta alcanzar una temperatura de 351 K y después empezó a aumentar. Durante el proceso de enfriamiento, no se observó tal comportamiento y la corriente adquirida fue menor.

Estos resultados pueden ser interpretados a través de la hipótesis de generación de zonas con carga espacial en el dispositivo y fortalecer la hipótesis que plantea un estado inicial cargado para las muestras de silicio poroso recién fabricadas.

Como se discutió en los capítulos anteriores, la generación de regiones con carga espacial, pueden aumentar la conductividad de los materiales semiconductores, vía torcedura de bandas. Teniendo en cuenta la posibilidad de que el silicio poroso este inicialmente cargado, es posible explicar la zona plana de la curva de corriente en función de la temperatura (294 – 312 K) y la disminución de la misma entre 312 – 351 K, mostrada en la Figura 5.1.

Si la zona de carga espacial generada durante la fabricación del silicio poroso, tuerce las bandas de manera tal que disminuya la energía de activación [5], el vaciamiento de las trampas ocupadas que generan la zona de carga espacial puede invertir el comportamiento, es decir, doblar las bandas de manera que la energía de activación aumente, por lo que la corriente disminuirá a medida que se despueblan dichas trampas.

Según este modelo, la disminución en la corriente cesará cuando el fenómeno de torcedura de bandas se estabilice y la densidad de portadores térmicamente generados en las bandas de energía, dominen el transporte, entrando en un régimen de transporte activado.

Cuando baja la temperatura, la corriente decrece debido a la disminución en el número de portadores térmicamente excitados. El hecho de que la corriente no siga el mismo camino que para el caso de calentamiento y su valor sea menor al del estado fresco, puede estar asociado a la velocidad de enfriamiento (1 K/min).

Si la velocidad de enfriamiento es mayor que la constante cinética que domina los procesos de captura de portadores por las trampas, este último no podrá llevarse a cabo [4],

evitándose de esta manera la formación de regiones de carga espacial y el subsecuente aumento de la conductividad. Como se discutió en el capítulo 4, estos procesos son extremadamente lentos en el silicio poroso.

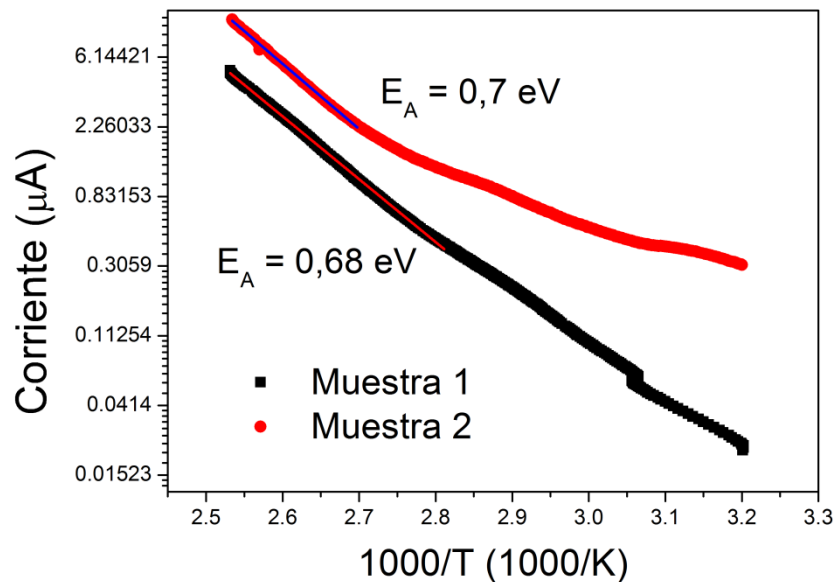
En un régimen activado, la corriente en función de la temperatura sigue una ley exponencial tipo Arrhenius y se describe como:

$$I = I_0 \exp(-E_A / kT) \quad (5.1)$$

Donde  $I_0$  es un factor pre-exponencial y  $E_A$  es la energía de activación [6].

Al graficar el logaritmo de la corriente vs. la inversa de la temperatura se obtiene una recta con pendiente  $E_A/k$ , de donde se puede extraer el valor de la energía de activación.

Como se observa en la Figura 5.2 Para el caso de las curvas de enfriamiento, se ajustó las curvas para alta temperatura con la expresión 5.1, la energía de activación encontrada estuvo entre 0,68 eV y 0,7 eV.



**Figura 5.2 Gráfico Arrhenius para calcular la energía de activación. El ajuste se hace para la zona de alta temperatura en la curva de enfriamiento.**

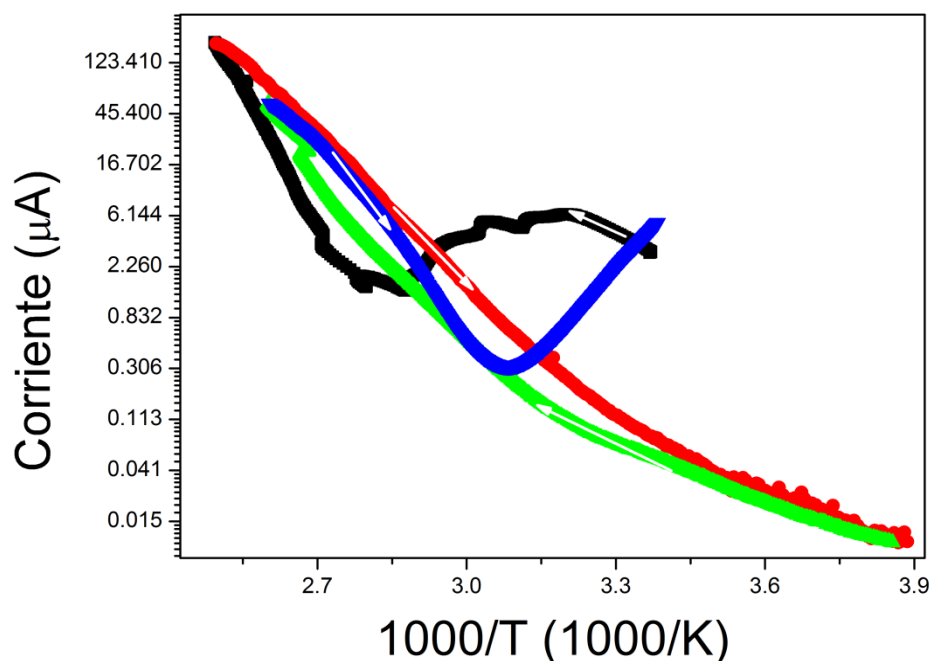
Estos valores de energía de activación son cercanos a valores reportados para silicio poroso con porosidad similar, en cuyo caso se reportó una energía de activación de 0,62 eV respecto a la banda de conducción [7], en ese caso el autor además reporta un

comportamiento tipo *n* del silicio poroso, incluso cuando se usa silicio tipo *p* como sustrato precursor.

Para confirmar la hipótesis planteada tendiente a explicar los resultados mostrados en la Figura 5.1, se realizó el siguiente experimento:

Se aplicó una tensión de 1 V por ~ 20 minutos sobre la muestra 1, después de esto, aún con la tensión aplicada, se sometió la muestra a un ciclo de temperatura de la siguiente manera: 293 K → 384 K → 256 K → 384 K → 293 K.

En todos, excepto en el último tramo del experimento, la velocidad de variación de la temperatura fue de 1 K/min. El último tramo 384 K → 293 K se permitió que la temperatura bajara sin controlar y en ausencia de nitrógeno líquido, lo que permitió un enfriamiento lento del sistema. Los resultados de este experimento se muestran en la Figura 5.3. Las flechas blancas muestran la dirección de cambio de la temperatura.



**Figura 5.3** Conductividad en función de la temperatura para la muestra 1. La muestra fue sometida a un ciclo de temperatura. La curva negra corresponde al primer barrido de temperatura. La curva azul corresponde al último tramo del ciclo y no fue a velocidad controlada.

Se puede observar en la Figura anterior que las dos primeras curvas repiten cualitativamente el experimento de la Figura 5.1 (curva negra y roja). La corriente en la curva azul, correspondiente al cuarto tramo del ciclo, aumentó a medida que alcanza la temperatura ambiente.

Este experimento fortalece la hipótesis de formación de zonas de carga espacial, con una constante cinética baja. En la curva roja la temperatura disminuye a razón de 1 K/min, lo cual según se discutió anteriormente, no permite la formación de la zona con carga espacial. Caso contrario a lo que se observa en la curva azul, en la cual la tasa de enfriamiento fue inferior a 0,1 K/min. Estos mecanismos que involucran trampas con tiempos de emisión/captura lentos están asociados por lo general a defectos en la interface óxido/semiconductor [8,9]. En silicio poroso un modelo estructural basado en una interface óxido/semiconductor ha sido frecuentemente utilizado para explicar diversos fenómenos observados.

La Figura 5.4 muestra el ajuste para la curva correspondiente al segundo intervalo del ciclo mostrado en la Figura 5.3. Como se puede observar, la curva presenta un cambio en la pendiente, encontrándose dos energías de activación diferentes. Para alta temperatura, la energía de activación es de 0,8 eV y de 0,34 eV para temperatura ambiente hasta 256 K.

Un comportamiento similar en silicio poroso fabricado a partir de sustratos tipo  $n$  ha sido reportado por Ciurea [1].

Según Ciurea, la energía de activación para temperatura ambiente, puede asociarse a trampas superficiales [1,10], lo cual es coherente con los análisis realizados hasta el momento, ya que permite confirmar que a temperatura ambiente, el transporte está fuertemente influenciado por trampas presentes en el silicio poroso.

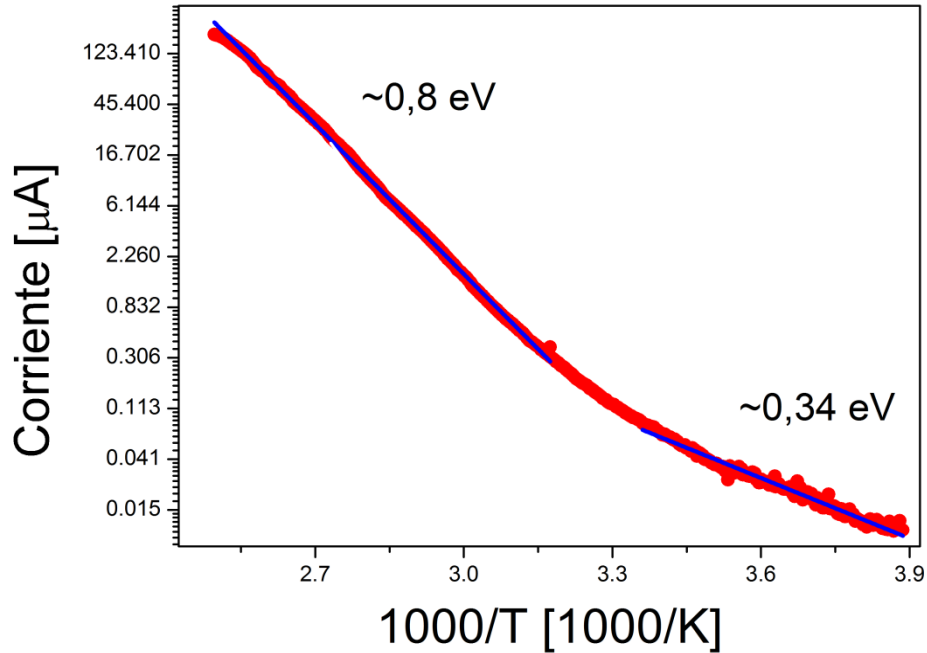
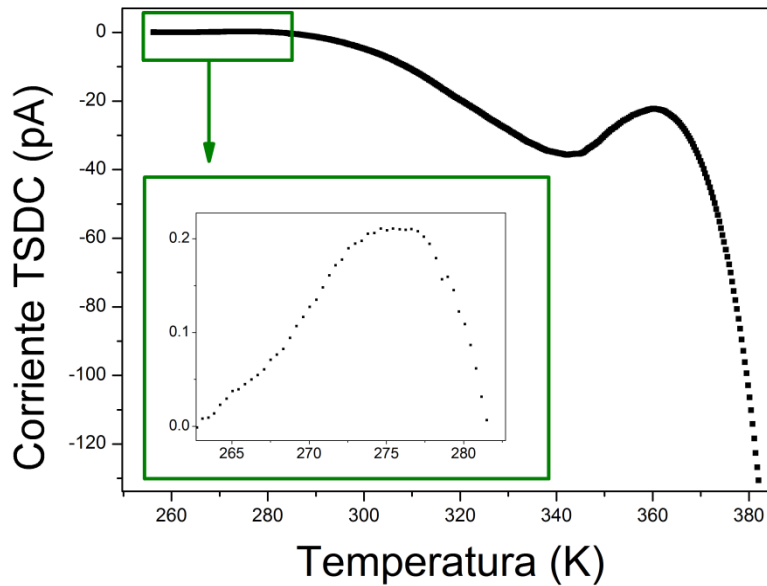


Figura 5.4 Conductividad en función de la temperatura entre 400 K y 256 K. Las líneas azules corresponden al ajuste usando la ecuación 5.1.

#### 5.4 Corriente de Depolarización Térmicamente Estimulada

Si bien la configuración ideal del dispositivo para realizar experimentos de TSDC es la configuración sándwich, la morfología del silicio poroso, al no ser un material homogéneo permite realizar este tipo de experimentos en configuración planar. Este material como se discutió anteriormente está conformado por una red de nanohilos de silicio cristalino conectados entre sí, formando una estructura tipo esponja, por lo que el campo eléctrico se distribuye a lo largo de los hilos. En la Figura 5.5 se muestra una curva de TSDC obtenida entre 250 y 380 K siguiendo el experimento explicado en la sección “Parte Experimental” de este capítulo.

La existencia de un espectro de TSDC confirma fehacientemente la existencia de trampas en materiales dieléctricos y semiconductores [2,4].



**Figura 5.5 Corriente de despolarización. Se observa la existencia de un pequeño pico a 275 K con corriente positiva, después el sentido de la corriente se invierte.**

En la Figura 5.5 se puede observar un pico a 275 K con corriente de despolarización positiva, después de esto, el sentido de la corriente se invierte. Este tipo de comportamiento ha sido asociado a la convivencia de dos tipos de carga acumulados en el material: heterocarga y homocarga [3,4].

Cuando hay heterocarga acumulada, se forman dos zonas cerca de los contactos las cuales tienen una polaridad opuesta a la polaridad del contacto adyacente, para el caso de la homocarga, se forma una zona cerca de uno de los contactos la cual tiene la misma polaridad que el contacto adyacente. La formación de homocarga se asocia a portadores que son inyectados desde un contacto hacia el material semiconductor, siendo atrapados por una trampa cercana a dicho contacto [2].

Para corroborar este fenómeno se hizo un experimento donde se cicló la temperatura 5 veces, es decir se repitió el experimento 5 veces consecutivas, en todos los casos la corriente adquirida fue la de despolarización (250  $\rightarrow$  380 K sin campo aplicado).

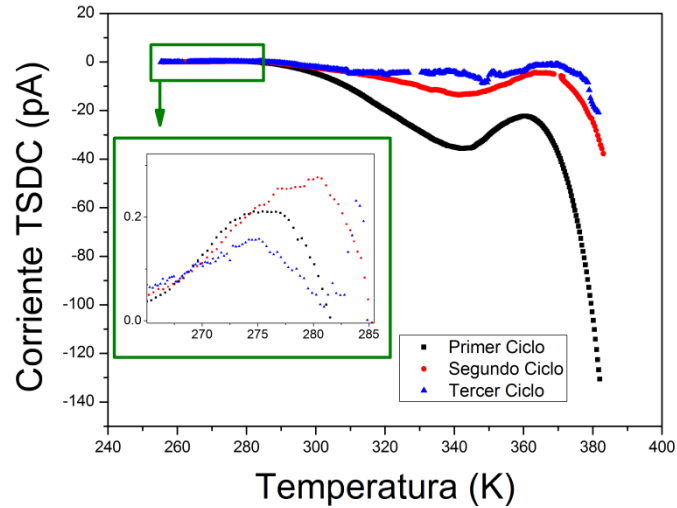


Figura 5.6 Ciclo de TSDC por 4 veces. Se muestran los primeros 3 ciclos.

Como se observa en la Figura 5.6, a medida que aumenta el número de ciclos la corriente de despolarización disminuye, pero se mantiene siempre la misma tendencia. A partir del cuarto ciclo la corriente aumenta nuevamente, pero se hace inestable, apareciendo picos u oscilaciones de la corriente de despolarización para alta temperatura como se observa en la Figura 5.7. Estas oscilaciones no tienen una fácil interpretación, pero pueden estar asociadas a la recaptura de portadores que son liberados desde las trampas.

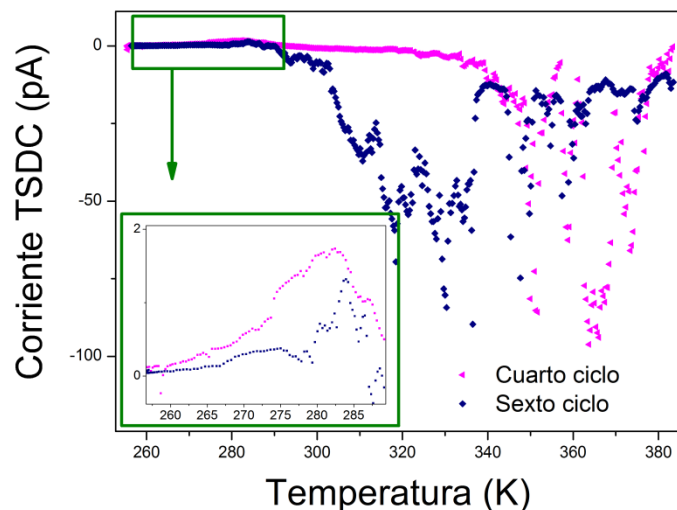


Figura 5.7 Oscilaciones en la corriente de despolarización para el cuarto y quinto ciclo de TSDC.

La acumulación de homocarga y heterocarga es confirmada por medio de estos experimentos de TSDC. Dichas acumulaciones son procesos típicos en la formación de

electretos y son los responsables del mecanismo de acumulación de carga en estos [2]. Para el caso del silicio poroso, la movilidad es muy baja por lo que la formación del electreto es probable.

## 5.5 Conclusiones

Se realizaron experimentos de corriente en función de la temperatura y corriente de depolarización térmicamente estimulado. Dichos experimentos confirman la existencia de trampas en el silicio poroso y fortalecen la hipótesis de formación de zonas con carga espacial discutida en capítulos anteriores.

La respuesta eléctrica en función de la temperatura mostró una fuerte dependencia con la tasa de calentamiento/enfriamiento, demostrando que los procesos relacionados con la formación de la zona de carga espacial son extremadamente lentos.

Se encontró una transición entre dos energías de activación, una de las cuales es dominante a temperatura ambiente y corresponde a trampas superficiales.

Los experimentos de TSDC mostraron la posible formación de dos regímenes de carga espacial (homocarga y heterocarga), observados comúnmente en electretos.

## 5.6 Bibliografía

- [1] M. L. Ciurea, “Electrical properties of nanocrystalline silicon”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, p. 13, 2006.
- [2] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids with Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. San Diego: Elsevier, p. 581, 2004.
- [3] A. E. S. S. N. Fedosov, A. F. Butenko, “Two components of depolarization currents in pvdF caused by relaxation of homo- and heterocharge”, *arXiv*, p. 6, 2007.
- [4] P. Bräunlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*. Germany: Springer-Verlag, p. 331, 1979.
- [5] I. Solomon, T. Dietl and D. Kaplan, “Influence of interface charges on transport measurements in amorphous silicon films”, *Journal de Physique*, vol. 39, p. 1241, 1978.
- [6] F. Yakuphanoglu, Y. Aydogdu, U. Schatzschneider and E. Rentschler, “Electrical conductivity, dielectric permittivity and thermal properties of the compound



aqua[bis(2-dimethylaminomethyl-4-NIT-phenolato)] copper(II) including NaCl impurity”, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 334, p. 443, 2003.

- [7] W. Lee, C. Lee, Y. Kwon, C. Hong and H. Cho, “Deep level defects in porous silicon”, *Solid State Communications*, vol. 113, p. 519, 2000.
- [8] H. STATZ and G. A. de Mars, “Electrical Conduction via Slow Surface States on Semiconductors”, *Physical Review*, vol. 111, p. 169, 1958.
- [9] M. J. Uren, S. Collins and M. J. Kirton, “Observation of “slow” states in conductance measurements on silicon metal-oxide-semiconductor capacitors”, *Applied Physics Letters*, vol. 54, p. 1448, 1989.
- [10] M. L. Ciurea, M. Drăghici, S. Lazanu, V. Iancu, A. Nassiopoulou, V. Ioannou and V. Tsakiri, “Trapping levels in nanocrystalline porous silicon”, *Applied Physics Letters*, vol. 76, p. 3067, 2000.

## 6 Fotoconductividad en Silicio Poroso Nanoestructurado

---

### 6.1 Introducción

La fotoconductividad es uno de los fenómenos más importantes en materiales sólidos. Es una poderosa herramienta en el estudio de semiconductores y provee importante información acerca de los defectos y otros parámetros del material bajo estudio [1]. Se puede distinguir dos tipos de FC y dependen de las características del material. En un cristal perfecto, es decir sin estados en el gap, cuando se ilumina con luz de igual o mayor energía que la energía del gap se produce igual número de huecos que de electrones, es decir:

$$\Delta p = G_p \tau_p \quad (6.1)$$

$$\Delta n = G_n \tau_n \quad (6.2)$$

$$\Delta p = \Delta n \quad (6.3)$$

Donde  $G_p$  y  $G_n$  son respectivamente la tasa de generación de huecos y de electrones por unidad de volumen respectivamente y  $\tau_p$  y  $\tau_n$  los tiempos de vida medios de huecos y electrones. Este tipo de fotoconductividad se le conoce como fotoconductividad intrínseca y la generación y recombinación de portadores es un proceso directo banda a banda, teniendo que  $G_p = G_n$  y  $\tau_p = \tau_n$ . En un material con trampas y centros de recombinación, sean inducidas química o estructuralmente, los valores de generación y tiempos de vida medio son diferentes, por lo tanto el cambio de huecos y electrones producto de la absorción de luz también es distinto. En este tipo de materiales se dan, además de las transiciones banda a banda, transiciones desde o hacia las trampas.

Generalmente la densidad de fotocorriente se puede expresar como:

$$J_{FC} = q \left[ \frac{G_n \tau_n d}{t_m} + \frac{G_p \tau_p d}{t_p} \right] \quad (6.4)$$

Donde  $d$  es la distancia entre electrones,  $t_{in}$  y  $t_{ip}$  es el tiempo que tardan los portadores en moverse de un electrodo al otro y  $q$  es la carga del electrón.

Cuando un fotón es absorbido en un semiconductor, se dan diversos procesos los cuales compiten entre sí:

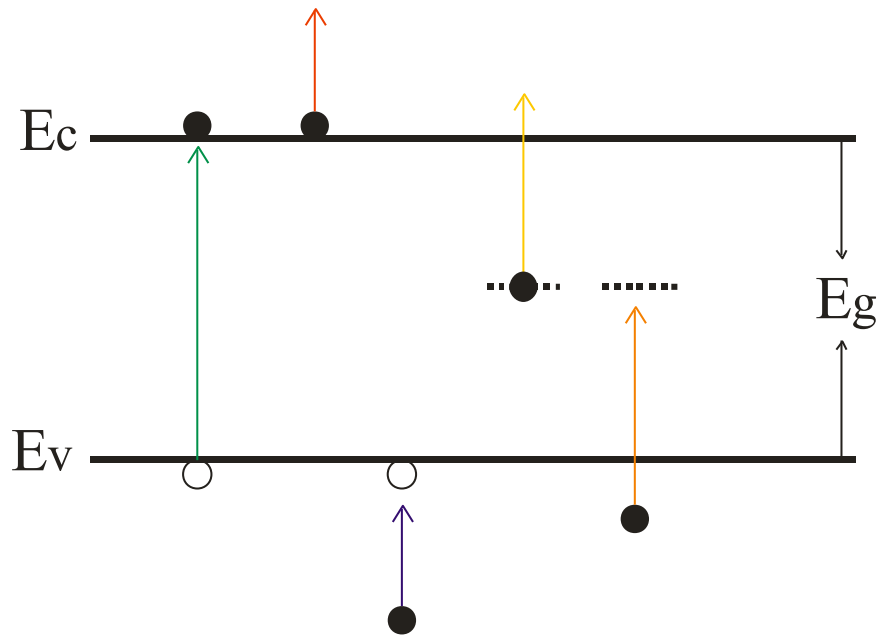
1. Cuando la energía del fotón incidente es igual o un poco mayor que la energía del gap, se produce un cambio en el número de portadores  $\Delta n$  y  $\Delta p$  a través de procesos de transición banda a banda.

$$\Delta n = \eta_n \alpha I \tau_n \quad (6.5)$$

$$\Delta p = \eta_p \alpha I \tau_p \quad (6.6)$$

Donde  $\eta_n$  y  $\eta_p$  son los rendimientos cuánticos de electrones y huecos respectivamente (número de pares electrón –huecos libres, producidos por la absorción del fotón),  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $I$  es la intensidad de luz y  $\tau_n$  y  $\tau_p$  son el tiempo de vida media de los portadores en exceso.

2. El fotón puede ser absorbido y causar una transición al interior de las bandas permitidas, es decir, un electrón puede ser excitado desde el fondo de la banda de conducción hacia energías más altas dentro de la misma banda.
3. De manera similar al proceso 2, un electrón que ocupe niveles bajos en energía dentro de la banda de valencia puede ser excitado y ocupar un hueco disponible cerca del tope de la banda de conducción.
4. El fotón puede causar una transición de un electrón que está en una trampa ubicada dentro del gap hacia la banda de conducción, produciendo un electrón en exceso en la banda de conducción.
5. De la misma manera que en el proceso 4, un electrón puede ser excitado desde la banda de valencia hacia una trampa disponible dentro del gap, este proceso generaría un hueco en exceso en la banda de valencia.



**Figura 6.1** Procesos posibles de excitación de portadores durante la iluminación. La flecha verde indica el proceso 1, la flecha roja indica el proceso 2, la flecha azul indica el proceso 3, la flecha amarilla indica el proceso 4 y la flecha naranja indica el proceso 5.

Cuando hay fotoconductividad intrínseca, solo el primer proceso tiene lugar; los procesos restantes son los causantes de que el rendimiento cuántico sea distinto de 1, ya que la absorción de un fotón no genera pares electrón-hueco, pero sí excesos de electrones en la banda de valencia o huecos en la banda de conducción.

En un material con una alta densidad de trampas, los procesos que se generan al ser iluminada la muestra dependen fuertemente de las características de la distribución de trampas, haciéndose importantes las transiciones 4 y 5 esquematizadas en la Figura 6.1. Una técnica que se usa frecuentemente para caracterizar esta distribución es la fotoconductividad transitoria [2]. En silicio poroso la fotoconductividad depende fuertemente de las trampas superficiales, del tamaño y distribución de poros [3]. En muestras en las cuales la juntura silicio cristalino/silicio poroso no ha sido eliminada, se ha observado que la fotoconductividad tiene al menos dos componentes que originan el cambio en la conductividad, uno de ellos es la generación de portadores en el silicio cristalino los cuales difunden posteriormente al silicio poroso, el otro mecanismo es la desorción de hidrógeno [4]. El mecanismo vinculado a la generación de portadores en el silicio cristalino se elimina al estudiar muestras autosostenidas [5], donde además de

eliminar dicho mecanismo, se elimina la interface c-Si/SP la cual es rectificante. En silicio poroso tipo *n* se ha verificado que bajo iluminación con luz ultravioleta, existe desorción de hidrógeno seguida de oxidación [6,7].

## 6.2 Fotoconductividad Transitoria en Silicio Poroso Autosostenido

### 6.2.1 Parte Experimental

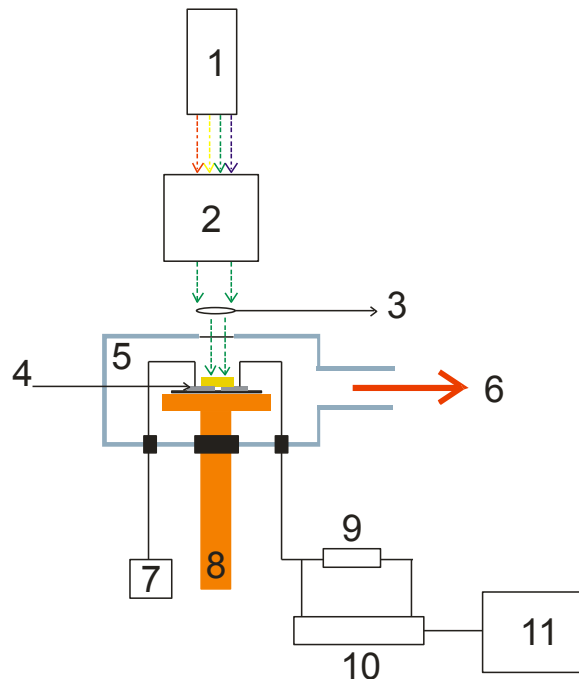
Se fabricaron tres muestras de silicio con distinta porosidad, a partir de silicio cristalino tipo *p*, dopado con boro con resistividad 1 – 4 mΩ·cm y orientación (100). Para esto se usaron distintas corrientes de anodizado. El reactor y el procedimiento de fabricación empleado para la anodización esta descrito en capítulos anteriores. La Tabla 1 resume los parámetros de fabricación. Usando los datos de velocidad de crecimiento en función de la corriente de anodizado, se fijó el espesor de todas las muestras preparadas en 2 μm. Las porosidades que se obtuvieron fueron de 56% (M02T), 70 % (M05T) y 90 % (M03T). Después de la obtención del silicio poroso, se aplicó un pulso de corriente de electropulido, lo cual permitió separar las muestras del sustrato de silicio precursor y transferirlas a un interdigitado de aluminio que tiene una separación de electrodos de 100 μm y un ancho total de electrodos de 24 cm que definió los contactos eléctricos. Las muestras fueron puestas en vacío rápidamente para evitar la oxidación.

**Tabla 1. Parámetros de fabricación del silicio poroso nanoestructurado.**

Muestra	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (s)	Concentración del electrolito (HF(50%):etanol)	Porosidad obtenida (%)
M02T	20	168	1:2	56
M03T	60	60	1:2	90
M05T	120	38	1:2	70

Para medir la fotoconductividad transitoria se aplicó una tensión constante de 100 V a oscuras durante un tiempo prolongado (más de 3 hs). Después se expuso a luz monocromática durante 3 minutos, posteriormente se permitió la relajación durante otros 3

minutos retirando la fuente de luz pero manteniendo la tensión aplicada. La longitud de onda incidente se varió entre 200 y 800 nm.



**Figura 6.2 Esquema del sistema para medir fotoconductividad. 1. Fuente de luz, 2. Monocromador, 3. Lentes, 4. Muestra, 5. Cámara de vacío, 6. Sistema de vacío (bomba difusora + bomba mecánica), 7. Fuente de tensión, 8. Dedo frío, 9. Resistencia de medición, 10. Nanovoltímetro y 11. Sistema de adquisición de datos.**

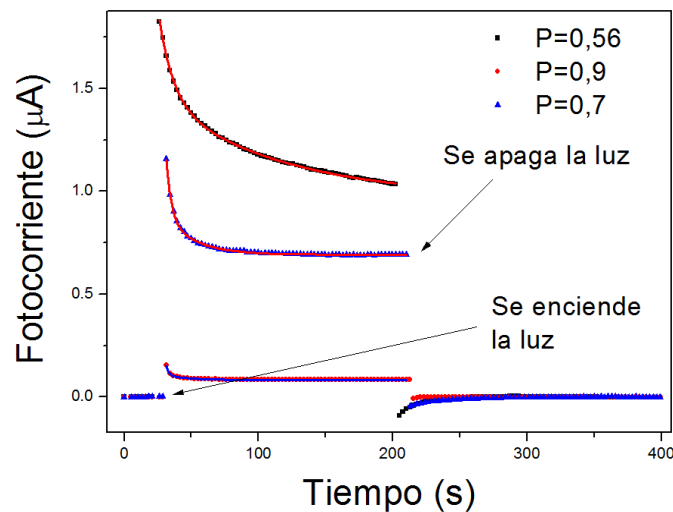
La corriente generada durante el experimento se hizo pasar por una resistencia constante de 100 ohms y se midió la caída de tensión en la misma, usando un nanovoltímetro, los datos fueron adquiridos con una computadora. Las mediciones se realizaron a baja presión ( $10^{-4}$  Torr). Se termostatózó la campana de vacío con un criostato de ciclo cerrado de helio. Se hicieron experimentos a 300 K y a 165 K. La Figura 6.2 muestra un esquema del equipo utilizado.

### 6.2.2 Resultados y Discusión

La corriente transitoria a oscuras cuando se aplicó la tensión de 100 V (campo eléctrico 10 kV/cm) se comportó según lo descrito en el Capítulo 3. Es decir, la corriente aumentó monótonamente, sin llegar a observarse un estado estacionario. Esto significó un problema al momento de realizar los experimentos de fotocorriente transitoria y analizar los datos. Se ajustó sólo la última parte de los datos adquiridos para la corriente a oscuras con una

función potencial y se restaron de los datos obtenidos bajo iluminación, teniendo de esta manera sólo la contribución de la corriente de portadores fotogenerados.

A 300 K, las tres muestras mostraron un comportamiento similar a las curvas de corriente transitoria a oscuras para campos eléctricos bajos. Al iluminar, aumenta la corriente y aun bajo iluminación, empieza a disminuir. Cuando se corta la exposición a luz, la corriente cae inicialmente por debajo del cero y después sube para estabilizarse. En la Figura 6.3 se muestra tal comportamiento para las tres muestras estudiadas y la fotocorriente transitoria para la longitud de onda en la cual se observó la máxima fotoconductividad. Las curvas sólidas son los ajustes correspondientes usando una expresión de decaimiento exponencial doble.



**Figura 6.3. Fotocorriente para las 3 muestras estudiadas. Se muestran los ajustes exponenciales.**

Tal como se ve en la Figura 6.3, cuanto mayor es la porosidad menor es la fotocorriente. Esto es un resultado esperado, ya que al aumentar la porosidad, los nanocristales de la estructura cristalina remanente de silicio, disminuyen su tamaño para las condiciones usadas, lo cual aumenta los efectos de confinamiento cuántico. Esto tiene incidencia directa sobre la energía del gap, haciendo que ésta aumente cuando la porosidad aumenta [8]. Esto hace que las muestras más porosas tengan menor conductividad que las menos porosas. Por otro lado existe un efecto de agotamiento de portadores en una región de carga espacial cuyo espesor es más significativo para muestras en las que la estructura remanente es más pequeña.

El comportamiento de las fotocorriente transitoria es similar al comportamiento de la corriente transitoria a oscuras cuando se aplican campos eléctricos bajos; esto no necesariamente implica que el transporte de los portadores producidos por la luz sea dominado por el mismo mecanismo. En capítulos anteriores se mostró que durante la aplicación de un campo eléctrico no parece haber creación de nuevas trampas, por lo menos para los campos eléctricos trabajados durante esta tesis. Sin embargo, se ha demostrado que al iluminar silicio poroso tipo  $n$  con luz ultravioleta hay generación de enlaces colgantes [6,7]. La hipótesis de creación de enlaces colgantes en el silicio poroso está fundamentada en el decrecimiento de la corriente. Es conocido el hecho que en el silicio amorfo hidrogenado la conductividad disminuye con el tiempo por la formación de defectos, los cuales actúan como centros de recombinación, disminuyendo la vida media de los portadores [7]. W. B. Jackson propuso un modelo para la creación de enlaces colgantes en silicio amorfo [9], el cual plantea la creación de defectos mediante un mecanismo autolimitado donde el hidrógeno se mueve por el sólido de forma dispersiva:

$$\frac{dN_{DB}}{dt} \propto Gt^{-\alpha} [N_0 - N_{DB}] \quad (6.7)$$

Donde  $G$  es la generación de pares electrón-hueco,  $N_0$  es el valor de saturación de la densidad de estados colgantes, el cual sucede cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $N_{DB}$  es la densidad inicial de enlaces colgantes,  $\alpha$  es el parámetro de dispersión, valor que se encuentra entre 0 y 1. Jackson demostró que una ley cinética potencial con un exponente  $1/3$  evidencia la formación de sitios para la recombinación electrón-hueco. Al resolver la ecuación 6.7 se puede escribir que [7]:

$$[I(t)]^{-3} - [I(0)]^{-3} = kt \quad (6.8)$$

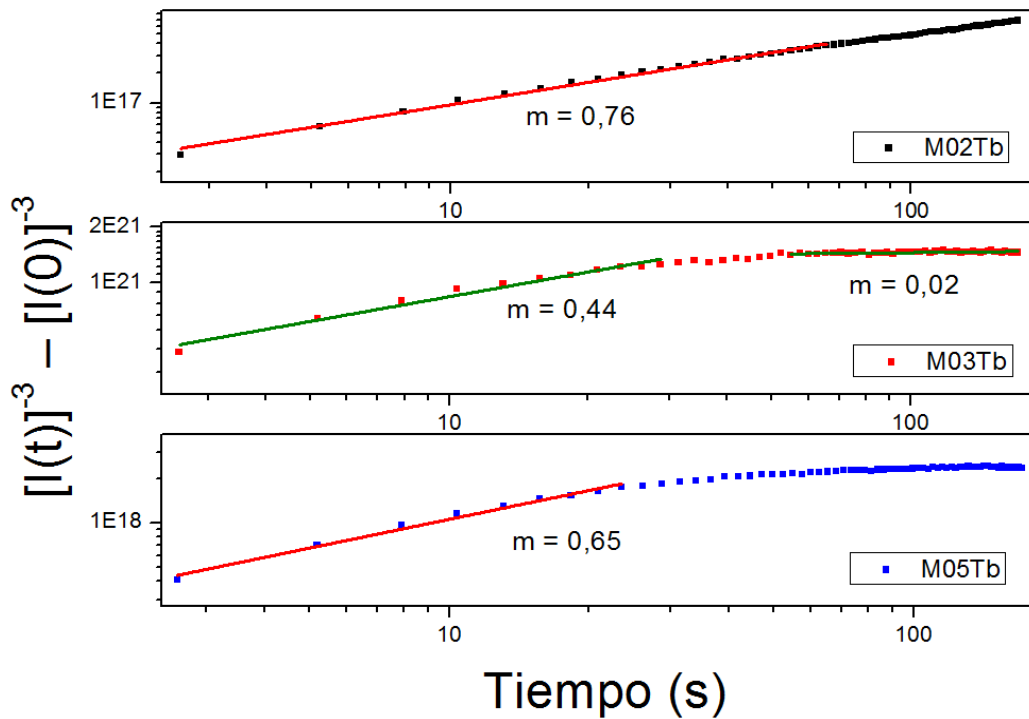
Al graficar  $[I(t)]^{-3} - [I(0)]^{-3}$  Vs.  $t$ , se espera una línea recta que pasa por el origen para confirmar la creación de trampas. En la Figura 6.4 se observa esta gráfica a partir de los datos de las curvas mostradas en la Figura 6.3. Como se puede observar, para ninguno de los casos se comprobó el mecanismo de creación de trampas. Dado que no se observa esta



cinética, el mecanismo de creación fotoinducida de DB por fluctuaciones de corta duración y alta energía (SLEF por la sigla en inglés) no explica el decaimiento observado.

Estas curvas también fueron construidas para todas las longitudes de onda con la que se iluminó las muestras durante estos experimentos. En todos los casos se llegó a la misma conclusión: **el modelo de SLEFs no explica el decaimiento en el tiempo de la FC.**

En las Figuras 6.5 y 6.6, se observa en detalle la respuesta para distintas longitudes de onda en la muestra M02T (56% de porosidad).



**Figura 6.4** Curvas  $\text{Log } [I(t)]^{-3} - [I(0)]^{-3}$  Vs.  $\text{Log } t$  para las muestras. Las pendientes obtenidas muestran que no se producen nuevas trampas durante la iluminación en estas muestras.

La Figura 6.5 muestra la corriente bajo iluminación, observándose una mayor respuesta cuando se ilumina con luz de 500 nm de longitud de onda.

En la Figura 6.6 se muestra el comportamiento de la corriente cuando se corta la iluminación, se puede apreciar que la dependencia con la longitud de onda no es tan fuerte como sucede al iluminar. La evolución de la corriente de relajación observada sugiere un componente capacitivo, lo cual concuerda con un análisis que involucre la acumulación de carga dentro del dispositivo.

Se observa que el ajuste de las curvas en Figura 6.6 no se puede realizar con exponenciales simples, y que la corriente de relajación (descarga) no es igual a la fotocorriente, por lo que la respuesta no es estrictamente capacitiva [1].

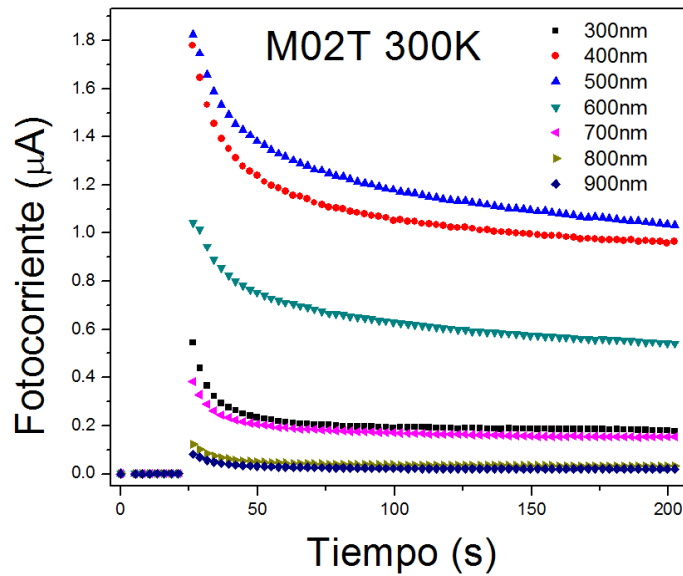


Figura 6.5. Curvas de fotocorriente transitoria para la muestra M02T para distintas longitudes de onda a temperatura ambiente. Se observa que la mayor fotoconductividad se da para 500 nm.

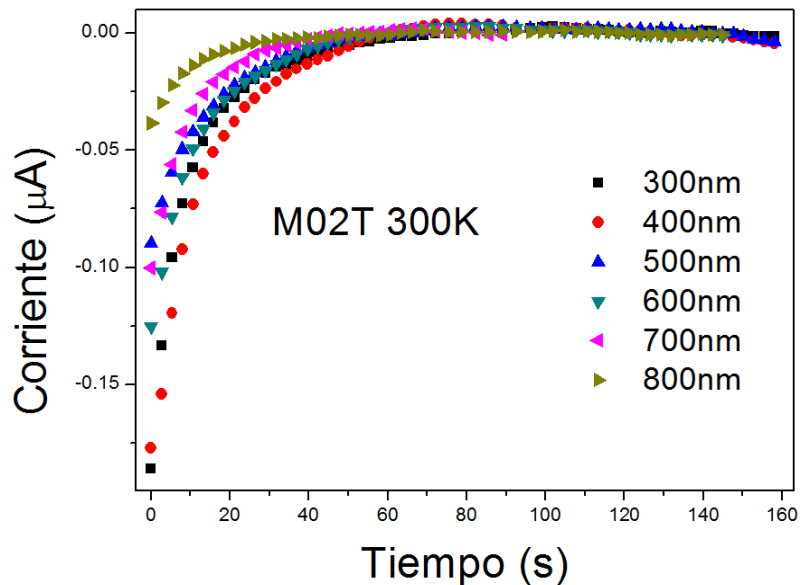


Figura 6.6. Relajación de la fotocorriente en la muestra M02T.

Cuando se midieron las muestras a 165 K la fotocorriente se comportó de manera distinta a la observada a temperatura ambiente. En este caso, la fotocorriente aumentó en todo el

intervalo de tiempo de iluminación, la forma de la curva después de iluminar también fue distinta que en el caso de las mediciones a 300 K, la corriente no decayó por debajo del cero tal como se observa en la Figura 6.7.

Se puede hacer un análisis similar al realizado para corriente transitoria a oscuras, fortaleciendo la hipótesis de acumulación de carga en la interface silicio poroso/aluminio.

La dependencia de la fotoconductividad en función de la porosidad a baja temperatura es similar a la que ocurre a temperatura ambiente.

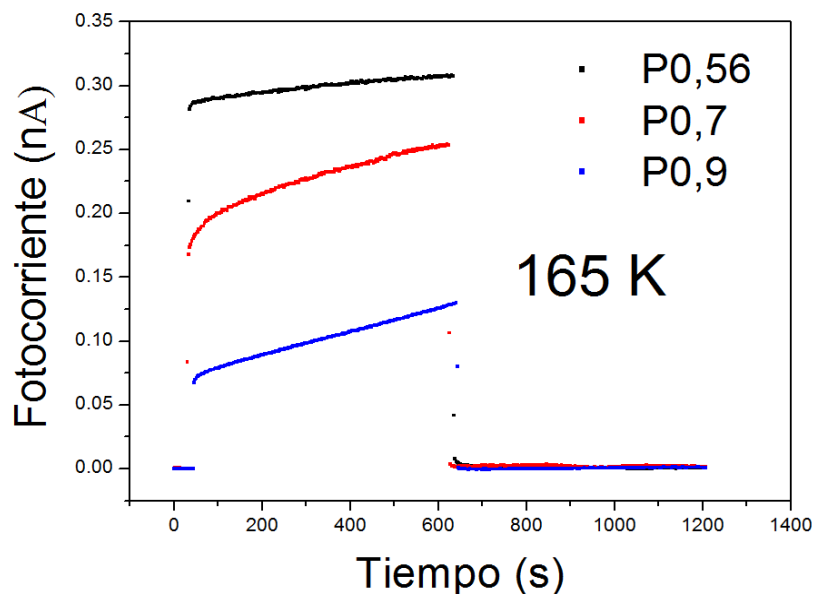


Figura 6.7. Fotocorriente para las tres muestras estudiadas a 165 K.

La longitud de onda a la que se produce la máxima fotocorriente, presenta un corrimiento hacia el azul a medida que aumenta la porosidad. El máximo para 76% ocurre a una longitud de onda de 450 nm y para 90% ocurre a 400 nm.

### 6.3 Aumento de la Fotoconductividad en Microcavidades de Silicio Poroso Autosostenido

#### 6.3.1 Parte experimental

Con el objeto de estudiar la fotoconductancia en multicapas complejas de silicio poroso se depositaron contactos (uno de ellos transparente) en una microcavidad óptica de silicio poroso.

La microcavidad se fabricó generando un patrón de corriente con una fuente controlada por computadora. La cavidad (defecto) de espesor óptico  $(1/2)\lambda$  y una porosidad 52% se centró en 700 nm, y se confinó entre dos reflectores de Bragg distribuidos de 8 capas cada uno. Estos reflectores de Bragg se fabricaron alternando capas con porosidades bajas (52%) y altas (88%), todas con espesores ópticos iguales a  $(1/4)\lambda$ . Una vez fabricada la microcavidad se aplicó un pulso de corriente (300-350 mA/cm) durante 4 segundos para separar la película porosa del sustrato de Si cristalino. Luego, esta película autosostenida se transfirió sobre un sustrato de vidrio cubierto por una capa conductora de SnO<sub>2</sub> (contacto transparente). Finalmente el dispositivo se completó evaporando una capa de aluminio como contacto eléctrico posterior. La muestra se iluminó a través del contacto transparente de SnO<sub>2</sub> con un haz de luz monocromático pulsado (chopeado) con una frecuencia de 17 Hz. Esto se utilizó una lámpara halógena de tungsteno, un monocromador con un ancho espectral menor a 1 nm y apertura numérica del haz de 1/20, y un chopper mecánico. Luego, se aplicó un voltaje de 60 mV de corriente continua entre los contactos, y se midió la fotocorriente en función de la longitud de onda con incidencia normal, utilizando un amplificador sensible a fase (lock-in).

Se estudió además la modificación de la conductancia en función del ángulo adquiriendo los espectros para diferentes ángulos de incidencia con la misma configuración experimental descrita anteriormente, reemplazando la lámpara halógena por un láser de He-Ne con polarización transversal eléctrica (polarización s).

### 6.3.2 Resultados y Discusión

La respuesta espectral de la conductancia es el resultado de la intensificación del campo electromagnético dentro de la cavidad. La intensidad de campo en cada capa puede ser calculada utilizando el formalismo de matriz de transferencia de la siguiente manera: consideremos la propagación de la luz a través de una sola capa dieléctrica que se caracteriza por la función dieléctrica compleja  $\epsilon$

$$\eta = n + ik = (\epsilon)^{1/2} \quad (6.9)$$

La microcavidad está limitada por los medios de índice de refracción  $n_0$  a la entrada y  $n_s$  en el lado de salida. Los campos eléctrico y magnético de la onda incidente en la capa  $i$  se indican como  $E_0$  y  $B_0$  y los de salida de la misma capa, con  $E_i$  y  $B_i$ . Los mismos están relacionados, para incidencia normal, por la matriz de transferencia [10]:

$$\begin{bmatrix} E_i \\ B_i \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_0 \\ B_0 \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

Con

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{-isen\delta}{\eta} \\ -i\eta sen\delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (6.11)$$

Donde  $\delta = 2\pi\eta t/\lambda_0$ ,  $t$  es el espesor de la capa y  $\lambda_0$  la longitud de onda en el vacío del haz incidente.

La ecuación 6.10 es válida tanto si la salida es hacia el sustrato o hacia otra capa dieléctrica. En este último caso los campos de entrada y salida de la siguiente capa están relacionados por otra matriz de transferencia y por lo tanto la ecuación 6.10 puede ser generalizada a un número arbitrario de capas  $N$  de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} E_i \\ B_i \end{bmatrix} = M_1 M_2 \dots M_N \begin{bmatrix} E_0 \\ B_0 \end{bmatrix} \quad (6.12)$$

La matriz que representa la secuencia completa de capas es simplemente el producto de las matrices individuales:  $M_T = M_1 M_2 M_3 \dots M_N$ . La relación entre el campo eléctrico en la capa  $j$  de la multicapa ( $E_j$ ) y el campo eléctrico en el medio de entrada puede obtenerse utilizando la matriz de transferencia:

$$\tilde{\Lambda}_- \begin{bmatrix} \dots^i & m_{12}^j \\ m_{21}^j & m_{22}^j \end{bmatrix} = \prod_{k < j} E_0(\lambda) \quad (6.13)$$

El campo eléctrico en el medio de entrada esta dado por  $E_0+E_r$ , mientras que el campo magnético en esa zona es  $B_0-B_r$ , por lo tanto tenemos que

$$\begin{bmatrix} 1+r(\lambda) \\ n_0(\lambda)(1-r(\lambda)) \end{bmatrix} E_0(\lambda) = \begin{bmatrix} m_{11}^j & m_{12}^j \\ m_{21}^j & m_{22}^j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s(\lambda) \end{bmatrix} E_j(\lambda) \quad (6.14)$$

Donde  $r(\lambda)$  es la reflectancia de la multicapa completa (que puede ser obtenida a partir de la matriz de transferencia completa),  $\eta_0(\lambda)$   $\eta_s(\lambda)$  son los índices de refracción complejos del medio de entrada y el sustrato respectivamente, y  $E_0(\lambda)$ ,  $E_j(\lambda)$  son los campos eléctricos incidentes y el campo eléctrico en la capa  $j$  respectivamente, todo a la longitud de onda  $\lambda$ . Por lo tanto, el factor de ganancia que relaciona el campo incidente con el campo en cada posición dentro de la multicapa a la longitud de onda  $\lambda$  es:

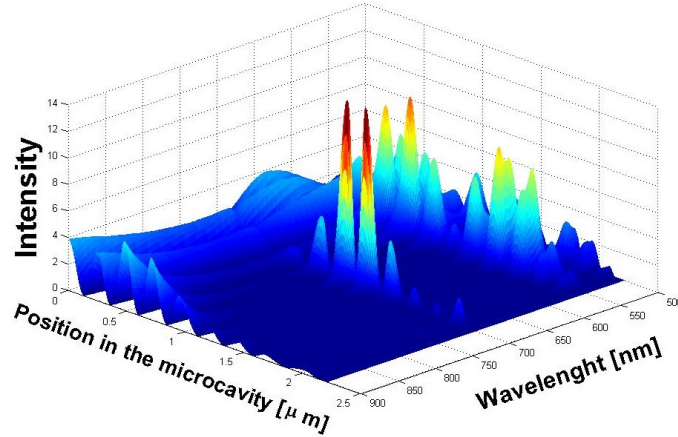
$$\frac{E_j}{E_0} = (1+r(\lambda))m_{22}^j - \eta_0(\lambda)(1-r(\lambda))m_{12}^j \quad (6.15)$$

Por otro lado, el factor de ganancia en intensidad esta dado por:

$$I_j = \left[ \frac{E_j(\lambda)}{E_0(\lambda)} \right]^2 \quad (6.16)$$

La intensidad del campo en un punto dentro de cada capa puede calcularse de la misma manera, substituyendo cada capa por un número mayor de capas más delgadas con el mismo índice de refracción complejo que la capa original.

La Figura 6.8 muestra en un gráfico 3D, la ganancia en la intensidad del campo como función de la longitud de onda y la posición dentro de la multicapa.



**Figura 6.8** Intensidad del campo eléctrico dentro de la microcavidad en función de la longitud de onda.

Como puede observarse, se produce una gran amplificación dentro de la cavidad (más de un orden de magnitud) para un pequeño rango de longitudes de onda cercano a la resonancia de la microcavidad. La existencia de dos picos en la posición del defecto se debe a las condiciones de borde elegidas. Si el defecto se elige con la porosidad mayor, sólo aparece un pico en el espectro. La existencia de otros picos en la región de longitudes de onda menores a 500 nm se debe a las condiciones de borde que impone la distribución de capas elegida.

Para estimar el comportamiento de la fotoconductividad de la microcavidad utilizamos un sencillo modelo considerando que el producto ( $\mu\tau$ ) entre la movilidad de portadores y el tiempo de recombinación es independiente de la intensidad de luz. En este modelo es posible considerar la fotoconductancia de cada capa para una dada intensidad como proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$ . La dependencia con la intensidad de luz puede tomarse en cuenta utilizando el parámetro de Rose [10]. De esta forma, la conductancia de cada capa puede calcularse mediante

$$G_j(\lambda) \propto \frac{\left[ I_j(\lambda) \frac{k_j(\lambda)}{\lambda} \right]^\lambda}{t_j} \quad (6.17)$$

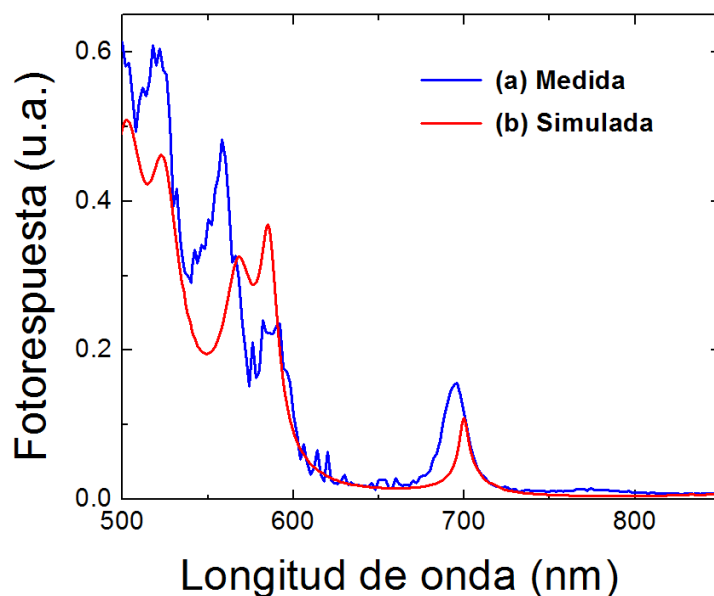
Donde  $k_j$  y  $t_j$  son el coeficiente de extinción y el espesor de la capa  $j$  para la longitud de onda  $\lambda$ . Finalmente, la fotocorriente  $I_p$  es proporcional a la conductancia del conjunto completo de capas entre los electrodos:

$$I_p \propto \left[ \sum_{j=1}^N G_j^{-1} \right]^{-1} = \left[ \sum_{j=1}^N \frac{t_j}{\left( I_j(\lambda) \frac{k_j(\lambda)}{\lambda} \right)^\gamma} \right]^{-1} \quad (6.18)$$

La Figura 6.9 muestra los valores de  $I_p$  calculados utilizando esta expresión y asignando un valor al factor de Rose de  $\gamma = 0.75$ . En la misma Figura se muestran los valores experimentales de la fotocorriente resuelta en longitud de onda.

En este caso se presentan los valores corregidos por el espectro de emisión de la lámpara utilizada y por la respuesta del sistema de detección. La escala vertical se ajustó de forma tal que coincidiera con el espectro. Como puede observarse, el simple modelo propuesto reproduce bastante bien el comportamiento general del espectro de la fotocorriente. Es importante notar que la conductancia para longitudes de onda menores a 600 nm está gobernada por la dependencia en energía del valor de  $k$  del silicio poroso y no por el incremento del campo eléctrico. Las longitudes de onda menores a 600 nm, corresponden a energías mayores que el gap del SP, consecuentemente la probabilidad de generación de pares electrón-hueco es mayor que para longitudes de onda mayores, correspondientes a absorción sub-gap.





**Figura 6.9 Comparación entre el espectro de la fotocorriente medido y simulado para una microcavidad centrada en 700 nm. Se tomó en este caso un factor de Rose de 0,75.**

Debido a que la propagación de la luz dentro de la microcavidad depende del ángulo de incidencia, el modo de resonancia puede ser sintonizado rotando la microcavidad. La dependencia angular del espectro de fotocorriente se muestra en la Figura 6.10, donde se presenta el espectro para varios ángulos de incidencia de la luz sobre la microcavidad. Los datos de estos espectros se han corregido igual que antes para tener en cuenta la respuesta espectral del sistema de medición.

Como puede observarse, la sintonización del pico de fotocorriente puede realizarse en un rango bastante amplio sin producir cambios demasiado grandes en la forma del pico. El pico principal sufre un ligero ensanchamiento que puede asociarse principalmente a la dependencia angular del ancho de la resonancia en la microcavidad.

Todas estas características pueden ser utilizadas en un dispositivo de sensado. Por ejemplo, una microcavidad puede ser sintonizada para obtener la máxima fotocorriente cuando se utiliza un láser específico. Como la estructura completa de la microcavidad es porosa, todas las capas dieléctricas están conectadas a la atmósfera circundante. Por lo tanto, cualquier cambio en el índice de refracción de las capas inducido por la presencia de analitos en la atmósfera, produce un cambio en la sintonía de la microcavidad. Debido a que el pico en el espectro de la fotocorriente es muy agudo, pequeños cambios en la sintonía producirán grandes cambios en la fotocorriente medida, permitiendo detectar la presencia de estos

analitos. El índice de refracción del silicio poroso cambia cuando es expuesto por ejemplo a vapores de solventes inflamables como el alcohol etílico o isopropílico. Por otro lado, la superficie del silicio poroso puede ser funcionalizada de forma tal que adsorba preferencialmente un analito en particular.

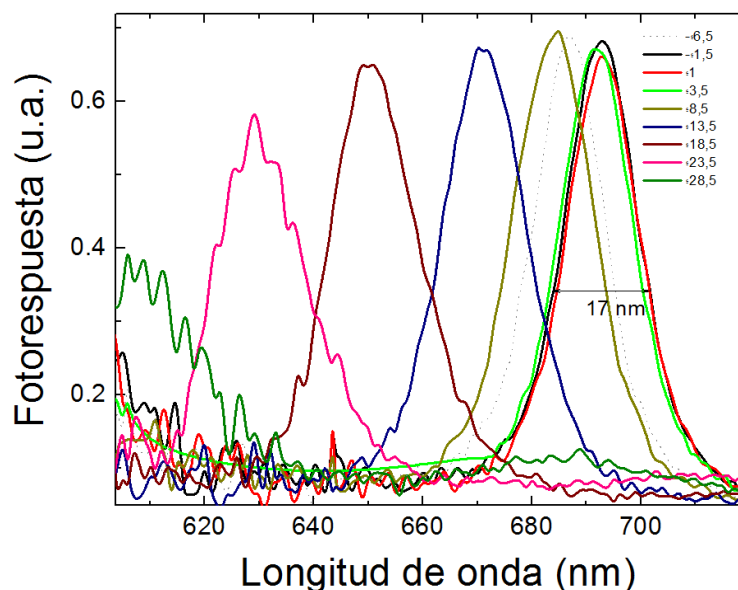


Figura 6.10 Espectro de la fotocorriente para diferentes ángulos de incidencia.

## 6.4 Bibliografía

- [1] K. C. Kao, *DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. San Diego: ELSEVIER, 2004, p. 581.
- [2] D. C. Herbert, R. Humphreys, B. Holeman and E. F. Maher, "Theory of transient photoconductivity in counter-doped semiconductors", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 4979, 1980.
- [3] L. S. Monastyrskii, B. S. Sokolovskii, M. R. Pavlyk and P. P. Parandii, "Modeling of Photoconductivity of Porous Silicon", *Advances in OptoElectronics*, vol. 2011, p. 1, 2011.
- [4] T. Frello and E. Veje, "Observation of time-varying photoconductivity and persistent photoconductivity in porous silicon", *Journal of Applied Physics*, vol. 79, p. 1027, 1996.

- [5] R. Sedlaeik, A. Fejfar, J. Kocka, F. Karel and J. Oswald, "Photoconductivity study of self-supporting porous silicon", *Thin Solid Films*, vol. 255, p. 269, 1995.
- [6] R. R. Koropecski, R. D. Arce, A. M. Gennaro, C. Spies and J. A. Schmidt, "Kinetics of the photoinduced evolution of the nanostructured porous silicon photoluminescence", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 1163, 2006.
- [7] R. D. Arce, R. R. Koropecski, G. Olmos, A. M. Gennaro and J. A. Schmidt, "Photoinduced phenomena in nanostructured porous silicon", *Thin Solid Films*, vol. 510, p. 169, 2006.
- [8] M. Khardani, M. Bouaïcha, W. Dimassi, M. Zribi, S. Aouida and B. Bessaïs, "Electrical conductivity of free-standing mesoporous silicon thin films", *Thin Solid Films*, vol. 495, p. 243, 2006.
- [9] W. B. Jackson, "The connection between dispersive hydrogen motion and the kinetics of light-induced defects in hydrogenated amorphous silicon", *Philosophical Magazine Letters*, vol. 59, p. 103, 1989.
- [10] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*. Huntington, New York: Robert Krieger Publishing Co., 1978.

## 7 Conclusiones

---

Durante el desarrollo de este trabajo se estudiaron distintos dispositivos basados en silicio poroso nanoestructurado con tres configuraciones distintas de contactos. Los experimentos fueron diseñados con el fin de obtener información acerca del comportamiento eléctrico de dichos dispositivos.

Se encontró que cuando el silicio poroso es removido de un estado estacionario mediante una conmutación de la tensión, los tiempos necesarios para llegar a un nuevo estado estacionario, son en algunos casos extremadamente largos. Además, se mostró que las propiedades de transporte se ven afectadas por la historia eléctrica del dispositivo.

En función de estos resultados, se diseñaron experimentos que permitiesen el estudio de dichos transitorios y los efectos de la historia. Se encontró que estos efectos son dependientes tanto de características experimentales (como el tiempo con tensión aplicada y valor de la tensión) y de características geométricas del dispositivo (espesor de la capa porosa o distancia entre los contactos).

Se demostró que en dispositivos con capas porosas de espesor inferior a  $1,5 \mu\text{m}$ , a través de la imposición de un cortocircuito durante tiempo de espera del orden del minuto, se podía llegar a un estado en el cual la historia no influyera y los experimentos fuesen repetibles. En muestras de  $3 \mu\text{m}$  o más, no fue posible encontrar dicho estado aún para tiempos tan largos como una hora. De manera general se concluye que el tiempo de espera necesario para borrar los efectos de memoria aumenta de manera no lineal con el espesor de la capa porosa (o la distancia entre contactos). Este tiempo de espera también mostró un aumento con el tiempo de duración del escalón de tensión aplicada y su valor de tensión.

Se observó que la corriente transitoria presentó un cambio en el comportamiento cualitativo en función de la tensión, agrupándose en dos tipos de comportamiento, uno para campos eléctricos bajos y otro para campos eléctricos altos. Se encontró un campo eléctrico crítico que delimita la transición entre un comportamiento y otro.

Para explicar estos resultados se analizaron dos hipótesis: Creación de nuevas trampas en la capa porosa y generación de zonas con carga espacial en el dispositivo. El análisis de los resultados experimentales favorece a la última hipótesis.

En las curvas corriente-voltaje se encontraron efectos de histéresis que permitieron fortalecer aún más la hipótesis de formación de zonas con carga espacial.

Se reportan resultados inéditos para silicio poroso, en curvas corriente voltaje, los cuales están asociados a efectos de memoria.

Uno de los más sobresalientes es la posibilidad de formar eléctricamente un diodo en un dispositivo con interfaces idénticas (Al/SP/Al) mediante la aplicación prolongada de un campo eléctrico y la posibilidad de inversión controlada de la polaridad del diodo formado. Este efecto además de tener un interés tecnológico, mostró que efectivamente se forman zonas de carga espacial en el dispositivo, específicamente en la interfaz Al/SP.

Para el caso de aplicación de campos eléctricos de corta duración, se observó en las curvas corriente-voltaje un aumento simétrico de la conductividad, sin observarse la formación de un diodo. Este resultado, combinado con la existencia de un campo crítico que delimita dos comportamientos diferentes de la corriente transitoria y con la formación de un diodo, muestran que es posible que exista formación de zonas con carga espacial tanto en la superficie de los nanohilos como en la interfaz Al/SP.

Este mecanismo planteado, implica la presencia de estados con la capacidad de capturar portadores. Mediante curvas de corriente en función de la temperatura y experimentos de corriente de depolarización estimulada térmicamente, se demostró la existencia de dichos estados en el silicio poroso. Estos resultados mostraron la existencia de trampas superficiales eléctricamente activas a temperatura ambiente, pero no disponibles a bajas temperaturas.

Por último, experimentos de fotoconductividad mostraron que efectivamente la hipótesis de formación de nuevas trampas en el silicio poroso no es aplicable a las muestras estudiadas en este trabajo.

Sintetizando lo anteriormente descrito, se puede concluir:

Un mecanismo promisorio para explicar los resultados relacionados con transporte de carga en dispositivos basados en silicio poroso, se basa en la existencia de trampas que están localizadas en la superficie del silicio poroso y en la interfaz con los contactos. Estas

trampas pueden capturar portadores a temperatura ambiente y tienen tiempos de emisión muy largos, derivando en la formación de zonas con carga espacial. Estas zonas de carga espacial aumentan la conductividad de los dispositivos debido al doblamiento de bandas.

Otro resultado interesante e inédito es la existencia de un estado para el cual se observa resistencia diferencial negativa a temperatura ambiente. Se mostró que para el caso de los dispositivos estudiados durante esta tesis, este fenómeno se observa solo en vacío, desapareciendo a presión ambiental.

## **Anexo A: Contactos Metálicos en Semiconductores**

---

El primer dispositivo semiconductor con aplicaciones prácticas, fue fabricado a principios de 1900, presionando una lamina de metal sobre un semiconductor. Este dispositivo tenia características rectificantes y fue conocido como diodo de punto [1,2].

En 1938, Schottky sugirió que el comportamiento rectificante de dicho diodo, se debía a la aparición de una zona estable de carga espacial en el semiconductor, lo cual derivaba en una barrera de potencial en la interfaz metal/semiconductor [2,3].

Sin embargo, además de un contacto rectificante, una juntura metal/semiconductor puede producir un contacto óhmico, el cual está caracterizado por una resistencia de contacto muy baja e independiente de la polarización [1–3]. Este tipo de contactos son necesarios a la hora de *interconectar* distintos dispositivos semiconductores.

### **Contactos Rectificantes**

En la Figura A1 se muestra la estructura de bandas para un metal y un semiconductor tipo n aislados. La función trabajo del metal ( $\phi_M$ ), se define como la energía requerida para remover un electrón del nivel de Fermi del metal ( $E_{FM}$ ) y enviarlo hacia el vacío.

En el mismo sentido, la función trabajo del semiconductor ( $\phi_S$ ), se define como la energía requerida para remover un electrón desde el nivel de Fermi del semiconductor ( $E_{FS}$ ) hacia el vacío. Debido a que en un semiconductor puro y sin defectos, no hay electrones localizados en el nivel de Fermi, es útil definir un parámetro conocido como la afinidad electrónica del semiconductor ( $\chi_S$ ), el cual es la energía necesaria para remover un electrón desde el fondo de la banda de conducción ( $E_C$ ) del semiconductor hacia el vacío [1–3].

En un principio, la energía del nivel de Fermi para el metal y el semiconductor pueden ser distintas. Cuando se realiza un contacto íntimo entre ambos materiales, se da un flujo de electrones desde el material con menor función trabajo hacia el material con mayor función trabajo. Este proceso continuará hasta que el nivel de Fermi sea homogéneo, es decir, hasta que el nivel de Fermi del metal se iguale con el nivel de Fermi del semiconductor.

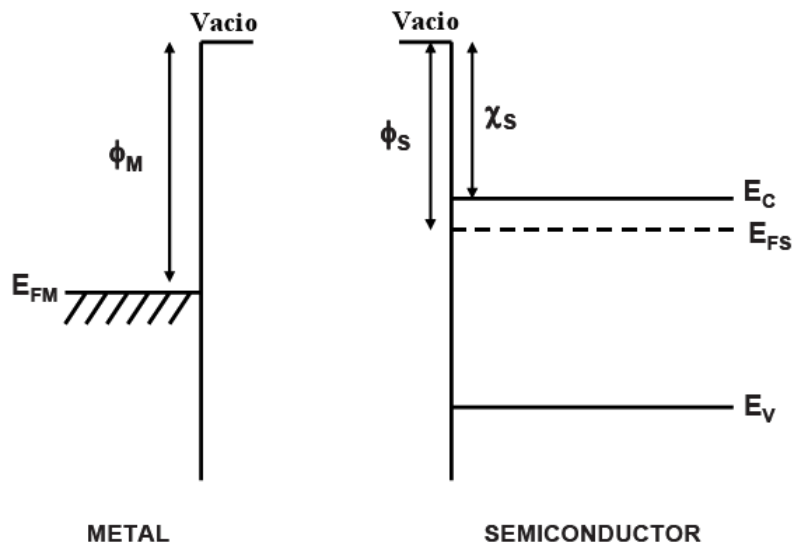


Figura A1 Estructura de bandas de un metal y un semiconductor tipo n aislados.

Otra consecuencia del establecimiento del contacto, es la generación de una zona de carga espacial y el doblamiento de bandas, ambos efectos cerca de la interfaz metal/semiconductor.

Para el caso de junturas metal/semiconductor tipo  $n$ , si  $\phi_S > \phi_M$ , se generará una zona de carga espacial con signo negativo en el semiconductor, ya que al momento del contacto los electrones del metal migrarán al semiconductor. En este caso, las bandas se doblarán hacia abajo. Si  $\phi_M > \phi_S$ , el efecto será inverso, como se muestra en la Figura A2. Los electrones migrarán del semiconductor hacia el metal, creándose una zona de carga espacial positiva en el semiconductor y un doblamiento de bandas hacia arriba.

Para el caso de junturas metal/semiconductor tipo  $p$ , si  $\phi_S > \phi_M$ , migrarán huecos desde el semiconductor hacia el metal, generando una zona de carga espacial negativa en el semiconductor y un doblamiento de bandas hacia abajo. Si  $\phi_S < \phi_M$ , el efecto es inverso, estableciendo una transferencia de huecos desde el metal al semiconductor, una zona de carga espacial positiva en el semiconductor y un doblamiento de bandas hacia arriba.

En todos los casos mencionados, el potencial cae en la región de vaciamiento (zona con carga espacial) en el semiconductor. En el metal no se puede generar una zona con características similares y la carga se distribuye sobre la superficie del mismo (se genera una carga con signo opuesto al de la zona con carga espacial) [1–3].



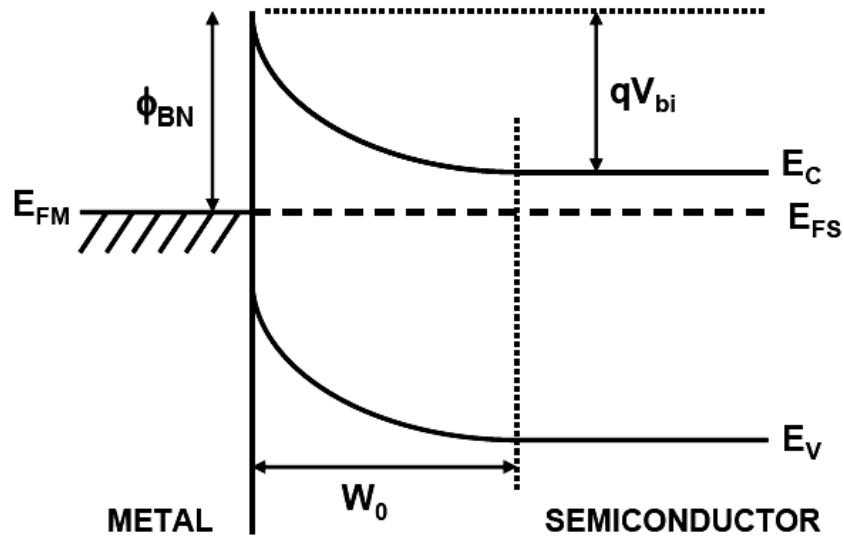


Figura A2 Estructura de bandas de una juntura metal/semiconductor tipo  $n$ , para este caso si  $\phi_M > \phi_S$ .

Como se observa en la Figura A2, el contacto ente el metal y el semiconductor generó: una barrera de potencial conocida como barrera Schottky ( $\phi_{BN}$ ) lo cual está relacionada con la energía que tienen que superar los electrones para moverse desde el metal hacia el semiconductor, un potencial de contacto ( $qV_{bi}$ ) relacionado con la energía que tienen que superar los electrones para moverse desde el semiconductor al metal y una zona con doblamiento de bandas (zona con carga espacial) la cual tiene un ancho de  $W_0$ .

Idealmente, la altura de la barrera Schottky se calcula como la diferencia entre la función trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor y el potencial de contacto como la diferencia entre la función trabajo de ambos materiales:

$$\phi_{BN} = \phi_M - \chi_S \quad (A5)$$

$$V_{bi} = \phi_M - \phi_S \quad (A6)$$

Resolviendo la ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (A7)$$

donde  $\rho_{(x)}$  es la densidad de carga y  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor, se puede calcular la magnitud del campo eléctrico en la zona de carga espacial y el ancho de la zona de carga espacial en el semiconductor.

Si se asume que el dopado en el semiconductor es uniforme,  $\rho_{(x)} = qN_D x$  y considerando el ejemplo de la Figura A2, la ecuación A3 se convierte en

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{qN_D x}{\varepsilon} \quad (\text{A8})$$

donde  $N_D$  es la densidad de átomos donores. Integrando esta ecuación y usando condiciones iniciales adecuadas, se llega a una expresión para el campo eléctrico en la zona de carga espacial:

$$E = -\frac{qN_D}{\varepsilon}(W_0 - x) \quad (\text{A9})$$

Para calcular el valor de  $W_0$ , se integra nuevamente la ecuación A5 para obtener el perfil de potencial en la zona de carga espacial. Usando esto y las relaciones de neutralidad de carga se llega a:

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{bi}}{qN_D}} \quad (\text{A10})$$

Como muestra la ecuación A6, el ancho de la zona de carga espacial depende del dopado del semiconductor.

## **Polarización de Dispositivos con Contactos Rectificantes**

Debido a que dentro del metal no puede sostenerse ningún campo eléctrico, la energía de la barrera Schottky ( $\phi_{BN}$ ) es independiente a la aplicación de un voltaje externo.

Como se mencionó anteriormente, la caída de potencial ocurre solo en la zona de carga espacial, por lo que un voltaje externo aplicado, caerá totalmente en dicha región [1]. Esto

conduce a una reducción o un aumento del potencial de contacto según como sea polarizado el dispositivo.

Cuando se polariza negativamente un semiconductor tipo  $n$  (por ende se polariza positivamente el metal), el potencial de contacto se ve reducido y se facilita el movimiento de electrones desde el semiconductor hacia el metal. Esta condición es conocida como polarización directa. En la Figura A3 se muestra el cambio en la estructura de bandas debido a la polarización directa.

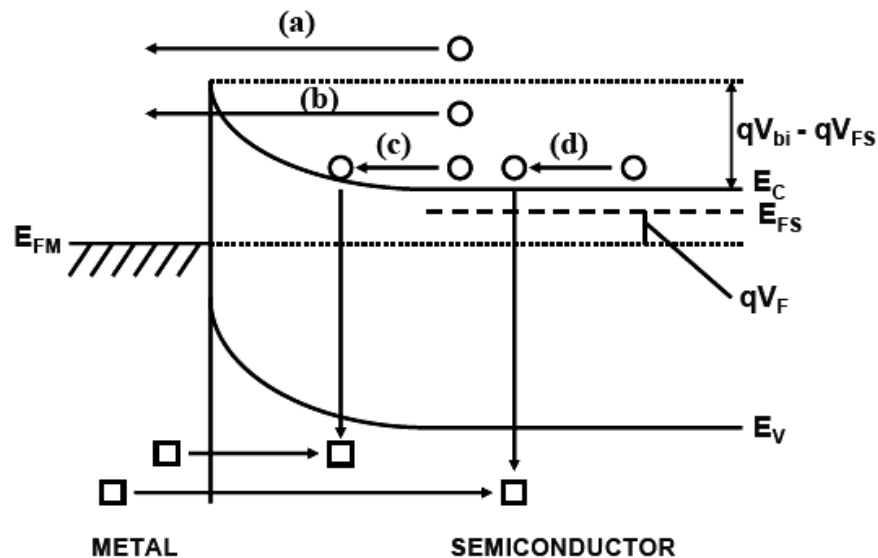


Figura A3 Cambio en la estructura de bandas por la aplicación de una polarización directa. Los electrones se esquematizan como círculos y los huecos como cuadrados.

Como se observa en la Figura A3, se pueden mencionar al menos 4 mecanismos de transporte de carga en polarización directa [3]:

- a. Emisión termoiónica: Es el transporte de electrones desde el semiconductor hacia el metal sobrepasando la barrera de potencial [4]. Este mecanismo es dominante en juntas metal/semiconductor donde el semiconductor no tiene un dopado muy fuerte o bajas temperaturas [5,6].
- b. Transporte por tunelamiento: En este mecanismo, los electrones pasan del semiconductor al metal a través de la barrera de potencial. A alta temperatura este mecanismo llega a ser dominante [5]. Para bajos niveles de dopaje, el ancho de la zona con carga espacial disminuye, lo cual favorece la corriente por tunelamiento [2].
- c. Corriente por recombinación: Transporte de electrones y huecos en la zona de carga espacial con posterior recombinación.

- d. Corriente por portadores minoritarios: Inyección de huecos desde el metal hacia el semiconductor. Este mecanismo, junto con el mecanismo c, no tienen mayor impacto sobre la corriente que pasa a través de la interfaz metal/semiconductor a menos que la barrera Schottky sea muy alta [3].

Cuando se invierte el sentido de polarización en el dispositivo descrito anteriormente, el potencial de contacto aumenta, haciendo que la corriente que pasa a través del dispositivo sea menor. Esta condición es conocida como polarización inversa. En la Figura A4 se esquematiza la estructura de bandas bajo estas condiciones.

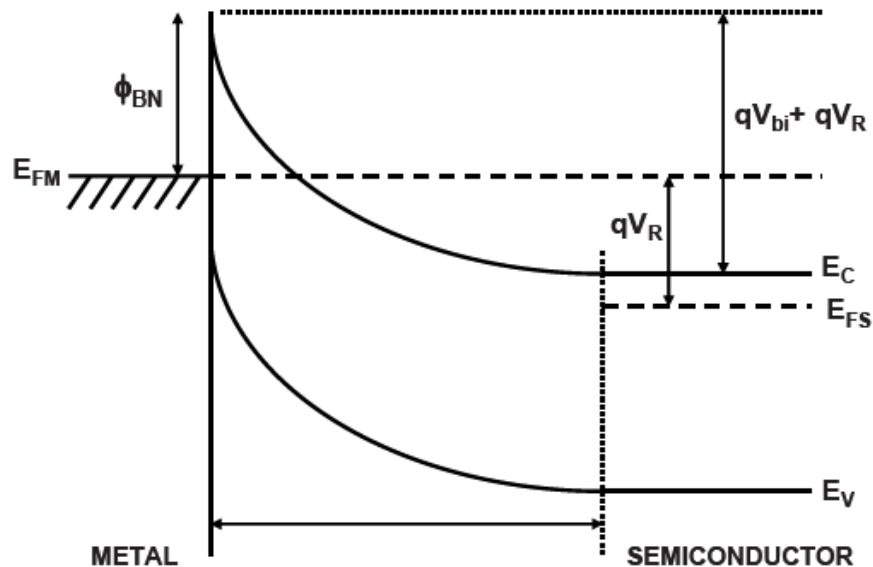


Figura A4 Estructura de bandas bajo polarización inversa. El potencial de contacto aumenta respecto al dispositivo sin polarización (Figura A2).

En esta polarización, la corriente que pasa por el dispositivo es órdenes de magnitud menor que la que pasa cuando el dispositivo está polarizado directamente.

### Contactos óhmicos

Un contacto óhmico se define como un contacto metal/semiconductor no rectificante, en el cual existe una baja resistencia en la juntura y la conducción se da en ambos sentidos (metal hacia semiconductor y semiconductor hacia metal).

Tecnológicamente son importantes, debido a que los dispositivos electrónicos se conectan entre sí, a través de estos contactos [1,2]. Idealmente, en dispositivos con contactos óhmicos, la corriente depende linealmente de la tensión aplicada.

Generalmente, se puede obtener dos tipos de contactos óhmicos: Contacto de barrera no rectificante y contacto de tunelamiento [1].

En el primer caso, este se puede obtener eligiendo metales que tengan una función trabajo similar a la afinidad electrónica del semiconductor, haciendo que la barrera Schottky sea pequeña (ecuación A1). Para el segundo caso, el contacto óhmico se puede conseguir usando semiconductores muy dopados, ya que esto minimiza el ancho de la zona de carga espacial, aumentando la corriente por tunelamiento [1-3].

## **Anexo B: Trampas de Portadores en Semiconductores**

---

Una trampa es un estado el cual puede capturar, por un tiempo definido, portadores de carga (tanto electrones como huecos) [7,8]. Generalmente, tienen su origen en defectos estructurales o impurezas [7,9–11], los cuales introducen estados electrónicos localizados en el semiconductor. Los niveles de energía de dichos estados pueden llegar a localizarse en el medio de la banda prohibida del semiconductor (gap) [11]. En el espacio real, una trampa puede estar ubicada en cualquier punto del volumen del semiconductor (dominan en semiconductores en bloque “*bulk*”) o en la interfaz/superficie del mismo (domina en semiconductores nanoestructurados).

Las trampas superficiales o interfaciales, son generalmente átomos o moléculas adsorbidas [12], enlaces colgantes [13,14] o defectos inducidos por estrés (enlaces tensionados, por ejemplo).

Las características dinámicas de los semiconductores son fuertemente influenciadas por la presencia de trampas [15], de ahí la importancia y relevancia que tienen estos defectos en los materiales semiconductores.

### **Efecto de las Trampas sobre las Propiedades Eléctricas de Semiconductores**

Dentro de los efectos inducidos por la presencia de trampas en un semiconductor, se puede mencionar: Doblamiento de bandas, modificación de los tiempos de respuesta, reducción de la tensión de ruptura en diodos y modificación de la altura de la barrera Schottky.

La presencia de trampas en el semiconductor, también influye sobre el mecanismo de transporte de carga dominante. Como mecanismos dependientes de la densidad y características de las trampas se encuentra:

Corriente limitada por carga espacial (SCLC por su sigla en inglés), efectos de emisión térmica asistida por campo eléctrico (efecto Poole-Frenkel y efecto Schottky) y tunelamiento asistido por trampas (TAT por sus siglas en inglés).

### **Corriente Limitada por Carga Espacial**

Como se mencionó en el anexo A1, las zonas de carga espacial en un semiconductor, se refieren a regiones espaciales con una carga neta, sea positiva o negativa.

La corriente limitada por carga espacial ocurre cuando la tasa de inyección de electrones en la banda de conducción (o huecos en la banda de valencia) desde los contactos metálicos, supera la tasa de recombinación [8]. En este caso, los portadores inyectados, forman una zona de carga espacial que limita la conducción y determina la respuesta de la corriente en función de la tensión aplicada [16]

En un semiconductor con una distribución uniforme de trampas, la inyección de carga desde los electrodos y la posterior captura de los portadores inyectados, hace que el nivel de Fermi se desdoble, formándose un cuasi-nivel de Fermi [16,17]. La separación entre el nivel de Fermi previo a la captura de portadores y el cuasi-nivel de Fermi, es proporcional a la carga espacial, por lo que es proporcional a la tensión.

Para el caso de trampas poco profundas (trampas “*shallow*”) en el semiconductor, el cuasi-nivel de Fermi se ubicará por encima del nivel de energía de dichas trampas [17] y la dependencia de la corriente con el voltaje, será:

$$J = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2}{8d^3}\theta \quad (\text{A11})$$

Donde  $\mu$  es la movilidad de los portadores,  $V$  es la tensión y  $d$  la distancia entre contactos. El valor  $\theta$  es la fracción de portadores libres respecto a los que se inyectaron y está definida como  $\theta = n/n + n_t$ , donde  $n$  es la densidad de portadores libres y  $n_t$  es la densidad de portadores atrapados [15,16].

Para el caso de trampas profundas, con una distribución espacial de trampas dentro del gap, la ocupación de estas se da de manera progresiva, al igual que el movimiento del cuasi-nivel de Fermi y ambos efectos están gobernados por la densidad de trampas y la energía de distribución de las mismas [17].

En este caso, la corriente es proporcional al  $V^{l+1}$  y se conoce como corriente limitada por carga espacial-límite de trampas llenas (TFL-SCLC de sus siglas en inglés), como se muestra:

$$J \propto \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (\text{A12})$$

Donde  $l$  es  $T_C/T$ , siendo  $T$  la temperatura en kelvin y  $T_C$  la temperatura característica de la distribución de trampas:  $E_t$  y  $k$  son la energía de la distribución de trampas y la constante de Boltzmann respectivamente.

Cuando se estudian las características corriente tensión en materiales semiconductores con trampas profundas distribuidas en energía, se observan generalmente tres transiciones:

1. Régimen óhmico a un régimen con trampas *shallow*.
2. Régimen con trampas *shallow* a un régimen TFL-SCLC.
3. Régimen TFL-SCLC a un régimen de con trampas llenas, donde la corriente crece con el cuadrado de la tensión, similar a lo mostrado en la ecuación A7. En este régimen la corriente sigue la ley de Child [18–20].

## Bibliografía

---

- [1] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, 3er Ed. New York: McGraw-Hill Higher- Education, p. 566, 2003.
- [2] S. M. Sze and M. K. Lee, *Semiconductors Devices: Physics and Technology*, 3er Ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. p. 590, 2012.
- [3] B. Jayant Balinga, *Fundamentals of Power Semiconductors Devices*. United States of America: Springer, p. 1045, 2008.
- [4] G. Gomila, O. M. Bulashenko and J. M. Rubí, “Local noise analysis of a Schottky contact: Combined thermionic-emission–diffusion theory”, *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 2619, 1998.
- [5] D. Donoval, A. Chvála, R. Šramatý, J. Kováč, E. Morvan, C. Dua, M. A. DiForte-Poisson and P. Kordoš, “Transport properties and barrier height evaluation in Ni/InAlN/GaN Schottky diodes”, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 063711, 2011.
- [6] S. N. Das, J. H. Choi, J. P. Kar, K. J. Moon, T. Il Lee and J. M. Myoung, “Junction properties of Au/ZnO single nanowire Schottky diode”, *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 092111, 2010.
- [7] P. Gundel, M. C. Schubert and W. Warta, “Origin of trapping in multicrystalline silicon”, *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 073716, 2008.



- [8] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. San Diego: Elsevier, p. 581, 2004.
- [9] A. G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. p. 526, 1973.
- [10] E. R. Weber, "Understanding defects in semiconductors as key to advancing device technology", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 340–342, p. 1–14, 2003.
- [11] O. Mitrofanov, "Poole-Frenkel electron emission from the traps in AlGaIn/GaN transistors", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 6414, 2004.
- [12] S. Samanta, A. Singh, A. K. Debnath, D. K. Aswal, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, S. Singh, S. Basu and S. K. Deshpande, "Oxygen induced hysteretic current-voltage characteristics of iron-phthalocyanine thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 073717, 2008.
- [13] T. Hanrath and B. A. Korgel, "Influence of surface states on electron transport through intrinsic Ge nanowires.", *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, p. 5518, 2005.
- [14] V. V. Afanas'ev, Y. G. Fedorenko and A. Stesmans, "Interface traps and dangling-bond defects in <100> Ge/HfO<sub>2</sub>", *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 032107, 2005.
- [15] D. C. Look and Z.-Q. Fang, "Characterization of near-surface traps in semiconductors: GaN", *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 84, 2001.
- [16] A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents", *Physical Review*, vol. 97, p. 1538, 1955.
- [17] D. Shang, Q. Wang, L. Chen, R. Dong, X. Li and W. Zhang, "Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Pt heterostructures", *Physical Review B*, vol. 73, p. 1, 2006.
- [18] K. Y. Cheong, J. H. Moon, H. J. Kim, W. Bahng and N.-K. Kim, "Current conduction mechanisms in atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub>/nitrided SiO<sub>2</sub> stacked gate on 4H silicon carbide", *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 084113, 2008.
- [19] F. C. Chiu, H. W. Chou and J. Y. Lee, "Electrical conduction mechanisms of metal/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si structure", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 103503, 2005.
- [20] K. W. Böer, *Introduction to Space Charge Effects in Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, p. 335, 2010.