

Capítulo Tres:

Caracterización eléctrica del silicio poroso sobre silicio cristalino

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS BASADOS EN SILICIO POROSO SOBRE c-SI. APLICACIONES ELÉCTRICAS,
ÓPTICAS Y TÉRMICAS.
Faruk Fonthal Rico
ISBN: 978-84-690-7607-1 / DL: T.1388-2007

3. Caracterización eléctrica del silicio poroso sobre silicio cristalino

3.1. Antecedentes de las características eléctricas DC y AC

Un número de aplicaciones basadas en las propiedades eléctricas de los dispositivos con PS han sido reportadas recientemente, tales como sensores de temperatura [11,90,91], sensores de humedad [19,20], sensores de gases [15-17], y fotodetectores [25,26,31]. Todas las aplicaciones se basan en cambios de resistencia (Metal/PS/Metal) de la capa de PS o el cambio de I-V en los diodos (Metal/PS/c-Si/Metal).

Característica eléctrica en DC

Las características corriente – voltaje (I-V) de los dos tipos de estructuras son fuertemente dependientes de las dimensiones de los poros, de las condiciones de anodización, de los tratamientos posteriores y de la metalización [4,8,13,69,92]. Para aumentar y optimizar el desarrollo eléctrico de estos dispositivos, se necesita profundizar en el entendimiento del mecanismo físico que gobierna los contactos eléctricos en las capas porosas. Para ello se utiliza las técnicas de caracterización I-V en DC de la resistencia y del diodo, la dependencia de la temperatura y el análisis de impedancia en AC. En general se obtiene que los mecanismos de transporte que gobiernan el comportamiento de las diferentes estructuras depende fuertemente de las condiciones específicas de fabricación [8,13,93-95].

Ahora bien varios autores han realizado estudios del contacto sobre superficies de silicio poroso, con el fin de entender los mecanismos de conducción que controla el contacto metal/PS [11,90,91]. El comportamiento de estos contactos puede ser rectificador o no rectificador. Diferentes autores han reportados resultados con característica I-V de dispositivos basados en PS tanto como resistores [9,10,90]. La característica como un dispositivo resistor se realizan sobre dos contactos metálicos sobre las superficies porosas en la cual se pueden hacer estudios en temperatura para buscar energías de activación E_a , coeficientes de temperatura TC (%/K), etc. En la Tabla VII se muestran los diferentes parámetros reportados por diferentes autores para termistores fabricados con PS y otros materiales

Tabla VII. Comparación de termistores fabricados con diferentes materiales a temperatura ambiente y a 0V.

Referencia	Resistencia (MΩ)	E_a (eV)	Espesores (μm)	TC (%/K)	Estructura
Diligente et al [10]	6.0	0.4	---	---	Au/PS/Au
Salonen et al [90]	0.1	0.4	2.8 – 6.4	5.0	Au/PS/Au
Ben-Chorin et al [91]	1.0E3	0.5	12.0	4.8	Au/PS/Au
de Vasconcelos et al [97]	12.8	---	---	7.9	Au/SiC/Au
Wasa et al [98]	1.0	0.9	4.0 – 5.0	1.5	Au/SiC/Au

Para comprender los mecanismos que controlan el transporte en el contacto sobre las capas porosas se han reportados varios trabajos explicando que puede que el dominio sea del contacto metal/PS [12-14] o de la interfase PS/c-Si [7,91,96]. Varios autores han reportado diferentes mecanismos de conducción que envuelven los dispositivos metal-PS. Estos mecanismos dependen del proceso de fabricación: por ejemplo, rectificación Schottky [5-8], conducción Ohmica [7,9-11], corriente

limitada por la carga espacial (SCLC) [12-14] y conducción Poole–Frenkel [11,91]. En la Tabla VIII se puede observar la comparación entre diferentes dispositivos tipo diodo donde se muestra los diferentes parámetros que controlan los mecanismos de conducción.

Tabla VIII. Comparación de diodos fabricados basados en PS.

Referencia	I_0 (A)	n	R_s (Ω)	Espesores (μm)	Estructura
Pavesi et al [5]	---	60.0	700	---	Au/PS/p-Si/Al
Ben-Chorin et al [7]	5.0E-11	125.0	6.0E7	0.5	Au/PS/p-Si/Al
Martín-Palma et al [8]	2.0E-7	8.8	2.0E5	3.0 – 5.0	Au/PS/p-Si/Al
Simons et al [9]	3.2E-8	3.2	5.5E3	10.0	Au/PS/n ⁺ -Si/Al
Theodoropoulou et al [11]	3.0E-7	80	---	5.0	Al/PS/p-Si/Al
Balagurov et al [12]	---	2	1.0E11	1.0 – 7.2	Al/PS/p-Si/Al

Característica eléctrica en AC

Para el análisis en AC se realiza de las características de conductividad y capacitancia en función de la frecuencia [11], la cual se utiliza para determinar los parámetros físicos y eléctricos que gobiernan el comportamiento con la frecuencia de la capacitancia de deflexión, capacitancia geométrica, resistencia en serie y paralelo de los dispositivos basados en PS.

Desde que se publica el primer trabajo dedicado a la caracterización eléctrica AC de las capas de PS por Koshida [99], muchos autores han propuestos diversos modelos eléctricos que permiten ajustar las curvas de impedancia y fase [11,12,100-103], pero Jonscher [102] propuso en su libro un estudio completo de la impedancia compleja presente en la capa porosa. También se pueden obtener curvas capacitancia vs.

voltaje para determinar la altura de barrera y la concentración de la densidad de donadores en las obleas tipo – p [13,100].

Las mediciones de las características eléctricas en AC son importantes para la caracterización dieléctrica de los materiales. El análisis de impedancia en AC es una herramienta poderosa y viene a ser muy utilizada para el desarrollo eléctrico de las uniones metal – semiconductor y las uniones p-n [92]. Esta técnica de caracterización permite separar las propiedades de la permitividad dieléctrica correspondiente a las capacitancias presentes en la región de relajación en las capas porosas [104,105].

El análisis AC dieléctrico es interpretado en términos de mediciones de admitancia o impedancia y circuitos eléctricos equivalentes formados por redes RC en paralelo interconectados por redes en serie [101,102,106]. El análisis clásico de las características capacitancia – voltaje (C-V) a altas frecuencias en una unión ideal abrupta tiende a ser modificada tomándose en cuenta los efectos no ideales en la unión como resistencia en paralelo bajas, altas resistencia serie o la presencia de materiales no cristalinos. En recientes estudios, Theodoropoulou et al [11] aplicaron mediciones de la respuesta dieléctrica en estructuras aluminio/PS/p-Si para estudiar la contribución de barrera para el comportamiento eléctrico de esta muestra. En otra publicación reciente, Straub et al [100] propusieron un circuito alternativo para estudiar la unión no ideal entre resistencias en paralelo y en serie. Por que la capacitancia de pequeña señal puede no ser determinada por promedio en estas muestras, ellos propusieron un circuito eléctrico equivalente el cual describe el análisis de la impedancia experimental usando un ajuste de los parámetros que son componentes pasivos independientes de la frecuencia (resistencias, capacitancia e inductancia). Finalmente publicaron curvas clásicas de $1/C^2$ vs. Voltaje usando los valores de C obtenidos por medio del ajuste a diferentes voltajes y la pendiente del voltaje aplicado en la capacitancia en lugar del voltaje total aplicado.

En otro estudio trabajando con diodos y materiales no cristalinos, Matsuura et al [107] midieron las características C-V de diodos amorfo-cristalino y propusieron separar la capacitancia medida en dos términos, el primero de estos dependía del voltaje y esta relacionado con la región de agotamiento del lado cristalino de la unión. La segunda describe la capacitancia geométrica de la capa amorfa y es independiente del voltaje por que a señales de frecuencia altas esta es mucho mayor que el tiempo reciproco de relajación del material no cristalino. En conjunto con la caracterización estructural, la dependencia de los parámetros ajustados de los contactos Au/PS completa el análisis físico de la estructura estudiada bajo diferentes procesos de fabricación [11,108].

3.2. Métodos de metalización para dispositivos basados en PS

Existen varias tecnologías importantes en la microelectrónica que pueden ser clasificadas como se muestra en la Figura 20. El poder de la tecnología no es solamente su complejidad en acomodar la electrónica necesaria en un volumen dado sino que además hay que tener en cuenta otros parámetros como la diversidad de almacenamiento, el rango de frecuencia y de potencia, la seguridad de diseño y el tamaño para una producción económica.

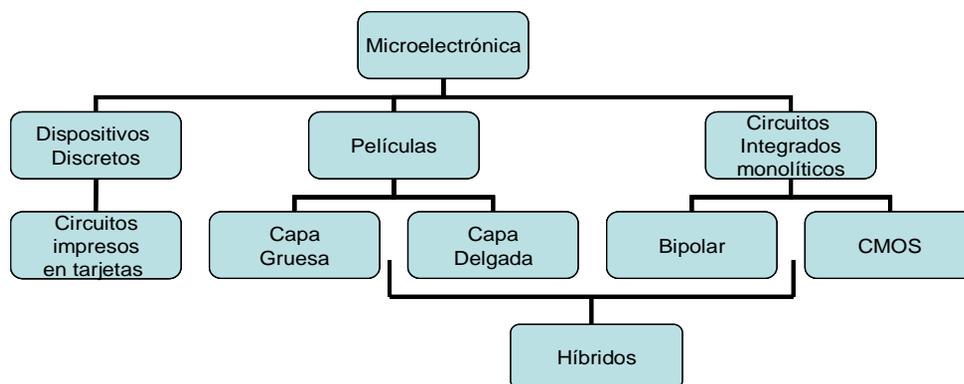


Fig. 20. Clasificación técnica de la Microelectrónica.

Originalmente, se usó la tarjeta de lado sencillo de cobre, pero con el pasar de los tiempos, se incluyeron tipos más flexibles y multicapas con doble lados enchapados a través de huecos. Hoy en día, ese crecimiento industrial ha llevado a utilizar técnicas de montaje superficial, buscando reducir el tamaño y el coste y acomodándolo al empaquetado VLSI. La técnica de montaje superficial es un método normal utilizado en el montaje de componentes en un chip para substratos de capa gruesa. Todos los componentes son soldados por unas pistas en la superficie del substrato, y esa es una de las razones por que se utiliza substratos de capa gruesa como la alumina. En la Tabla IX se puede observar la comparación de las tecnologías.

Tabla IX. Comparación de las propiedades en las diferentes tecnologías de interconexión [109].

Parámetro	Circuito			Monolítico Bipolar y CMOS
	Impreso en Tarjeta	Capa Gruesa	Capa Delgada	
Coste de capital en línea de producción	Muy Bajo	Bajo	Medio	Alto
Coste relativo de cada unidad	Bajo	Bajo	Medio	Medio-Alto
Componentes por proceso	Conductores Pequeños inductores	Conductores Resistores Pequeños capacitores Pequeños inductores	Conductores Resistores Pequeños capacitores Pequeños inductores	Conductores Pequeños capacitores y resistores Diodos Transistores
Tamaño físico típico	Grande	Medio	Medio	Pequeño
Tiempo típico de diseño	Bajo	Bajo	Bajo-Medio	Medio-Alto

Un elemento importante es el proceso de capa gruesa, particularmente cuando es combinado con circuitos integrados provenientes de componentes híbridos. Es una tecnología de bajo coste, compatible con otras tecnologías de fabricación, permitiendo una producción automatizada de pequeña y gran volumen. Finalmente la tecnología de capa gruesa puede ser un proceso semi o totalmente automático [102].

La tecnología de capa delgada se basa normalmente en la tecnología de deposición en vacío. Esta tecnología puede ofrecer un mejoramiento en la fabricación de los dispositivos electrónicos. El coste de los materiales y de la planta de producción es mucho más elevado que el requerido para la de capa gruesa. La fabricación por circuitos integrados monolíticos emplea la más sofisticada tecnología. Desde su invención en 1948 del transistor por Shockley, tomó solo diez años para el desarrollo del circuito integrado. Desde ese día, la complejidad en términos de números de transistores en un chip ha sido doblado cada año. En el presente mil millones de transistores pueden fabricarse en un simple chip de silicio.

3.2.1. Tecnología de capa gruesa

La tecnología de capa gruesa consta de dos procesos: impresión del circuito (screen printing) y del proceso térmico (firing). Los principios básicos usados en el screen printing son muy simples se muestra en la Figura 21. La pantalla consiste de un marco metálico rígido que comúnmente es utilizado aluminio, con una sección transversal diseñada para dar una excelente rigidez. La malla es fijada al marco y luego es cubierta con una emulsión fotosensitiva la cual es luego procesada dando el patrón deseado. Una goma dura sintética aprieta con fuerza una pasta a través de un patrón definido, producido fotográficamente en una emulsión gruesa cubierta en un

metal estirado o en una pantalla enmallada sintética. Los resultados son un patrón plasmado en un sustrato asegurado debajo de la pantalla.

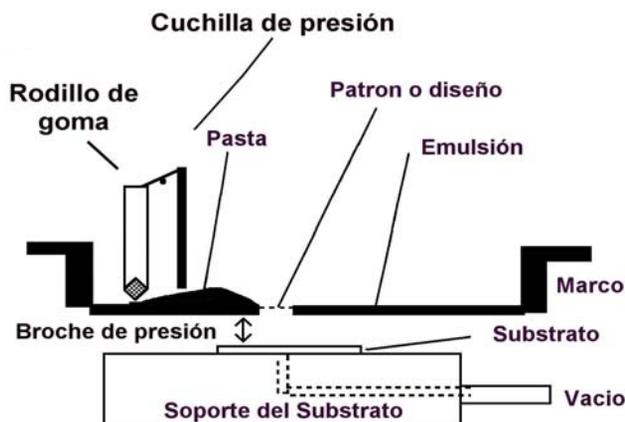


Fig. 21. Principios de operación de un screen printer.

Distinto a las comunes aplicaciones de los procesos, el espesor y la reproducibilidad, son debido a la integridad visual del patrón definido en la pantalla.

Los constituyentes básicos de la pasta conductora utilizada con la técnica de screen printing son el material activo, el cristal calentado y el un portador orgánico. La materia activa es esencialmente un polvo finamente dividido con el tamaño típico de una partícula de unas pocas micras. El papel del cristal calentado es como una carpeta que permite mantener juntos las partículas activas y vincula la película al sustrato. Los portadores orgánicos le dan a la pasta conductora la viscosidad necesaria para realizar el screen printing. Después de haber impreso la pasta conductora sobre sustrato se requiere primero un paso de secado de la pasta y segundo un proceso de calentamiento controlado para poder difundir mejor la pasta sobre el sustrato.

Para estabilizar la pasta después de la impresión es necesario un proceso de secado con el objeto de remover los solventes orgánicos y realizar una mejor adherencia de la película impresa en el sustrato. Típicamente, después de realizar la impresión de la pasta conductora sobre el sustrato, este es colocado dentro de un horno con temperatura controlada sobre los 120 °C - 125 °C por unos 10 - 15 minutos.

Cuando el sustrato se ha secado se realiza el proceso de calentamiento y enfriamiento o firing con el fin de darle a la pasta conductora la consistencia y endurecimiento requerido para los contactos. Para mantener unas temperaturas a ciertos tiempos controlados guardando unos gradientes de calentamiento y enfriamiento para los picos de firing, es necesaria la utilización de un horno con banda giratoria. Estos hornos están compuestos de zonas, a diferentes temperaturas. La utilización de la banda giratoria permite mover el sustrato continuamente por las zonas realizando el tratamiento térmico a través de un rango de temperaturas desde los 20 °C hasta los 900 °C, generalmente los fabricantes de las pastas conductoras en las hojas de datos establecen el tratamiento térmico que se debe utilizar. En la Figura 22 se muestra como ejemplo el proceso de calentamiento y enfriamiento de temperaturas controladas utilizadas para las pastas de plata (Ag) (ESL 9981) y aluminio dopado con plata (Al-Ag) (ESL 9925B) que fueron utilizadas en este firing para obtener contactos eléctricos de capa gruesa sobre PS.

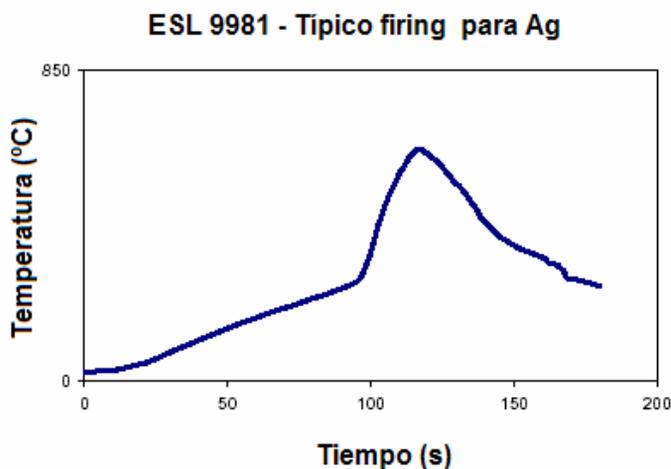


Fig. 22. Proceso térmico para la pasta de plata (Ag)

3.2.2. Tecnología de capa delgada

Dos de las técnicas más utilizadas para la deposición de capas delgadas ($\sim 5\mu\text{m}$) para contactos metálicos en los dispositivos semiconductores son: la técnica de la evaporación y la técnica de sputtering. Para el trabajo desarrollado en la tesis utilizamos la metalización de evaporación para depositar contactos eléctricos sobre la superficie porosa, la técnica sputtering fue solo utilizada para depositar los contactos metálicos en la parte posterior de la oblea en el proceso de fabricación explicado en el capítulo 2.

En la Figura 23 se puede observar un esquema de las partes que componen un equipo de evaporación, donde se muestra el funcionamiento para la deposición de metales utilizados como contactos (por ejemplo Au).

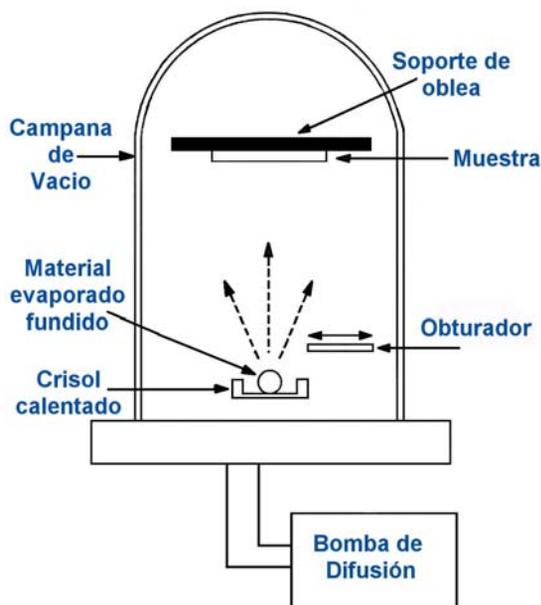


Fig. 23. Principios de operación de un equipo de evaporación.

- Técnica de Evaporación

Las capas delgadas pueden ser evaporadas desde una fuente caliente sobre un substrato. El sistema de evaporación consiste de una cámara de vacío, un sistema de vacío para alcanzar alto vacío, un soporte para la muestra, un filamento de tungsteno o soporte de calentamiento y un obturador. El funcionamiento de esta técnica es el siguiente, el material que se quiere evaporar es colocado en el filamento o recipiente y la cámara es evacuada a baja presión. El recipiente es calentado mediante un haz de electrones que se evapora o sublima el material a depositar sobre la muestra.

El espesor de la película está determinado por la presión de la cámara, la temperatura de calentamiento, el tiempo que el obturador esté abierto. El índice de evaporación del material es una función de la presión del vapor del material. Así pues, existen materiales que poseen un punto de fundición bajo como el aluminio y el

oro que son fácilmente evaporados, pero hay otros materiales más recios como el tungsteno los cuales requieren altas temperaturas. Utilizando mascarar metálicas podemos depositar contactos con formas definidas para los dispositivos semiconductores.

3.3. Contactos metálicos en las capas de silicio poroso

3.3.1. *Clasificación de las propiedades eléctricas del PS*

Dentro de la formación del silicio poroso en la Tabla X se presentan diversas propiedades eléctricas las cuales se clasifican en 4 grupos en función de la porosidad y dopante del silicio cristalino. El primer grupo incluye material poroso el cual en la región de agotamiento es severamente ausente o son pobremente pronunciadas. La capa de PS se formo en obleas de silicio dopadas con antimonio y se obtuvo porosidades de 8 – 27% [44]. Zimin [44] expone que en mediciones del efecto Hall donde se observaron que la concentración de electrones en una matriz cristalina del PS, fue la misma que en los comienzos del Si. La resistividad del PS se incrementó a 1.2 – 1.7 veces comparándolo con la oblea de silicio original, el cual fue consistente con el resultado de los cálculos basados en la teoría del compuesto efectivo medio del silicio y el aire. El PS del primer grupo es distinto del PS de los otros grupos, ya que es insensitivo a variaciones en la humedad y la presencia de moléculas polares. Probablemente debido a las capas de PS formadas en substratos de silicio dopados con antimonio, el cual puede ser explicado por el hecho bien conocido que los átomos de antimonio no son pasivos con él hidrógeno.

Tabla X. Propiedades eléctricas del silicio poroso (PS) [44].

Grupos	Porosidad (%)	Resistividad (Ω cm)	Propiedades de la región de Agotamiento	Forma de la conducción eléctrica a 300K	Dependencia de la Temp. en la Cond. Eléctrica	Propiedades de contacto
1	8-27	1.2 – 1.7 veces comparado con la oblea original del silicio.	Las regiones de agotamiento son pobremente pronunciadas o están ausentes.	La conducción eléctrica esta sobre la matriz de silicio en concordancia con la teoría de efectivo medio en el modelo Si+aire.	Igualmente como en el comienzo del silicio.	Al/PS/p-Si (N)
2	5-10	1.6 – 15 veces comparado con la oblea original de silicio.	Las regiones de agotamiento vecinas de los poros no son recubiertas.	La conducción sobre la región no agotada de la matriz de silicio en concordancia con teoría de medio efectivo en modelo de Si+(aire+regiones de agotamiento).	Igualmente como en el comienzo del silicio.	Al/PS/n-Si menor (N)
3	16-40	$\sim 10^6$	Las regiones de agotamiento abarcan el espacio entero del interporo.	La conducción sobre la región agotada de la matriz de silicio en el modelo de fluctuaciones en los patrones de carga.	Dependencia de la Ley de Arrhenius con varias energías de activación. $E_a=0.65 - 0.75$ eV	Al/PS/p-Si menor (R)
4	40-80	Mucho mayores a 10^{11}	Los nanocrsitalos de silicio tienen varias dimensiones que son rodeadas por los productos de reacciones electroquímicas.	La conducción sobre los estados distribuidos en el medio intercrystalino y/o la conducción por los saltos intercrystalinos.	Dependencia de la Ley de Arrhenius con varias energías de activación. $E_a=0.30 - 1.01$ eV	Al/PS/p-Si (R)

N contacto ohmico; R contacto rectificador.

El segundo grupo corresponde a las estructuras porosas en la cual los poros son alargados y separados por largas distancias, donde las regiones agotadas alrededor del poro no estén cubiertas. La capa de PS con una porosidad de 5 – 10% fueron obtenidas en obleas de silicio que fueron dopadas con fósforo y tenían una resistividad de 4.5 Ω -cm [44]. Los estudios que se reportaron fueron realizados con un microscopio registrador de electrones observando los largos cilindros de los poros, el cual tenía un diámetro sobre 1 μ m y son separados por 3 – 10 μ m. La concentración de electrones en la región alrededor del poro tuvo un decremento. Se notó un incremento de la resistividad del PS, en este caso no es consistente la teoría efectiva media para una cantidad de porosidad de 5 – 10% pero es bueno un acuerdo

con esta teoría si un buen volumen adicional ocupado por la región de agotamiento es tomado en cuenta dentro del conteo.

La resistividad del PS del segundo grupo excede al del silicio 1.6 – 15 veces y está relacionado con el transporte de carga de portadores sobre la región no agotada de baja resistividad de la matriz de Silicio. Las capas de PS con esta morfología son formadas efectivamente en substratos tipo – n, aunque teóricamente es considerable un substrato con escaso microporos puede formarse en un substrato tipo – p.

El tercer grupo incluye estructuras porosas con redes altamente desarrolladas de pequeños poros y baja porosidad (menores que 40 – 50%). En las regiones agotadas se observan en poros vecinos cubiertos (debido a pequeñas distancias entre muros de poros), y quedando matrices simples cristalinas parecidas a una estructura coralina que consiste, en general, de regiones con diferentes grados de agotamiento y, en caso limite, de silicio con condiciones intrínsecas. La resistividad del PS del tercer grupo es mucho mayor (aprox. $10^6 \Omega \text{ cm}$) que en los otros casos, y dejando arrastrar la carga de portadores ocurrida en la matriz de silicio altamente resistiva, puede ser acompañada por la repulsión de Coulomb de los muros cargados [44].

La dependencia de la conductividad eléctrica del PS obedece a la ley de Arrhenius, con unas variaciones de energía de activación desde 0.65 hasta 0.75 eV para un rango de temperatura de 300 – 500 K, el cual es relacionado con las fluctuaciones de la carga. Zimin [44] reportó que las mediciones de la prueba térmica, las capas de PS formados en el substrato tipo – p, exhiben una conductividad efectiva tipo – n característico de los semiconductores intrínsecos teniendo una movilidad de electrones mayores que la de los huecos. Usando un

intervalo de periodo corto térmico, uno puede incrementar la concentración de cargas de portadores en una matriz simple cristalina de PS como un resultado de la destrucción de los complejos átomos impuros del hidrógeno.

El cuarto grupo de PS incluye estructuras con alta porosidad (mayores que 40 – 50%), para la cual las características estructurales del material (y consecuentemente su comportamiento de conducción) sufre una variación substancial. Esto hace que el PS esté constituido por una combinación de nanocristales de silicio teniendo diferentes dimensiones fractales y es residente en la composición química de la matriz porosa [44].

Los nanocristales de rango variado con tamaños de nanómetros a décimas de nanómetros representan la región del silicio que no esta sujeta a la disolución y son rodeadas por los productos de la reacción química. Si el tamaño del cristal es menor que 4 nm, el efecto del tamaño cuántico emerge y causa una cuantización del espectro de energía de la carga de portadores, un incremento del ancho del bandgap a 1.8 – 2.9 eV, y un decremento en la permitividad. La carga de portadores en un sistema con alta porosidad es fijada, dando una subida en la resistividad anómala del PS que puede ser mucho mayor a 10^{11} Ω -cm. La dependencia de la temperatura y de la conductividad en la oscuridad para la muestra de PS pertenecientes al cuarto grupo obedece a la ley de Arrhenius, con una energía de activación incrementada de 0.30 a 1.01 eV dado su incremento en la porosidad del 40 al 80% [44].

Es una realidad que la conducción eléctrica de esta estructura puede darse sobre los estados no localizados de la matriz alrededor de los cristalinos y la vía de los saltos intercristalinos. Los nanocristales de silicio son sujetos a los procesos de

agotamiento esto hace que la concentración de la carga de portadores en los nanocristales pueda variar de 10^{10} cm^{-3} a 10^{13} cm^{-3} ; como siempre, el valor de la conducción eléctrica es controlado por el tipo de rata de transporte que por la concentración de carga de portadores. La movilidad de la carga de portadores del PS del cuarto grupo es muy baja y varia en el rango de 10^{-1} a $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

3.3.2. Fenómeno del contacto en la estructura con silicio poroso

En la base sobre la clasificación, esta puede tener estados que el PS perteneciera a grupos diferentes teniendo básicamente propiedades diferentes. Los contactos metálicos depositados sobre superficie de silicio poroso fabricadas con substratos de simple cristalización pueden tener propiedades rectificadoras y no rectificadoras. Esto es completamente fácil de predecir en las propiedades de los contactos metal/PS para capas porosas de los grupos 1-3. En este caso la teoría descrita para la formación de contactos rectificadores y no rectificadores sobre silicio poroso con varias concentraciones de carga de portadores puede ser utilizada [36,110-111].

Es de conocimiento que una barrera de potencial se levanta en la interfase del metal/Si para varios tipos de conductividad eléctrica; como por ejemplo para el aluminio que resultada una unión rectificadora. Como siempre, en el caso un alto dopado de silicio (mayor que $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), la barrera se vuelve delgada, y el Al/Si se convierte en no rectificadora debido al efecto de túnel efectivo. Debido a la alta concentración de cargas de portadores en la matriz simple cristalina del PS, los contactos de aluminio con el PS del primer grupo son no rectificadores; debido a la gran área superficial efectiva del PS, los contactos resistivos son encontrados a muy bajos valores comparándolos con las áreas en el caso de la Al/Si obtenida con similares condiciones [111].

La unión de Aluminio/Silicio para el PS se convierte para el segundo grupo en rectificadores o no rectificadores, dependiendo del radio de las áreas de baja y alta resistividad de la interfase de las regiones del silicio. Si la contribución de las regiones altamente resistivas es determinada, sus contactos son rectificadores. Las mismas propiedades rectificadoras son, además, típicas de los contactos de aluminio con PS del tercer grupo. Como un rol del PS para convertirse del cuarto grupo, el comportamiento casi no rectificador de los contactos es experimentalmente observado, el cual es referido por muchos investigadores a una alta densidad de estados de electrones en la superficie. A la misma vez, la ausencia de rectificación significativa puede ser, además, explicada por diferentes puntos de vista. En el caso de una alta resistividad anómala de la capa de PS, casi la totalidad del voltaje aplicado a la estructura a través de la capa de PS, tiene como resultado, que el voltaje aplicado a través del contacto metálico es pequeño, y en este caso, el contacto rectificador exhibe uniformemente una casi curva I-V lineal [36].

La unión del PS y del silicio simple cristalino (PS/c-Si), es formada naturalmente en el curso del tratamiento electroquímico de la oblea de silicio y este presenta invariablemente una estructura de capas porosas. Las propiedades eléctricas de la unión pueden ser diferenciadas, dependiendo de los parámetros eléctricos del PS. En la base de la teoría de operación de contactos entre semiconductores de estructuras diodo con diferentes niveles de dopado y de heterouniones, se puede decir que la presencia y ausencia de rectificación por la interfase de la capa porosa da lugar a diferentes grupos [111]. Para la capa de PS del primer y segundo grupo formados en un substrato tipo - n, esta no es una unión rectificadora en la unión PS/c-Si. Esto es relacionado con la invariansa de la concentración de electrones en la matriz de c-Si para el PS del primer grupo, y la formación de una unión no rectificadora en el caso del PS del segundo grupo. En general, para el grupo 3 y 4, la interfase del PS/Si exhibe una apreciable rectificación. Esto es evidente para el PS del grupo 3 formado por un substrato tipo - p y el PS del

Los cuadros exteriores tienen unas dimensiones de $100*100\ \mu\text{m}$ los de arriba y $200*200\ \mu\text{m}$ los de abajo; tienen una separación de 1mm con un área total de $4\ \text{cm}^2$. Las líneas tienen grosores desde $200\ \mu\text{m}$ a $350\ \mu\text{m}$ con una separación de 2.5 mm.

Para la obtención de contactos eléctricos en la capa de PS se tomaron algunos de las muestras descritas en las tablas V y VI y se realizaron metalizaciones con las técnicas de screen printing y evaporación con materiales tales como Ag, AlAg y Au. Posteriormente se realizaron las medidas I-V como resistores (Metal/PS/Metal) para identificar si el comportamiento del contacto es de tipo ohmico o rectificador y como diodo (Metal/PS/c-Si/Metal) para obtener los mecanismos de conducción sobre las capas porosas.

3.4.1. *Fabricación de contactos por screen printing*

En el contacto sobre el c-Si se depositó una malla de aluminio de un espesor de $0.5\ \mu\text{m}$ por medio de la técnica sputtering.

Las capas de silicio macroporoso son formadas en un lado de la oblea de Si de $350\ \mu\text{m}$ de espesor y una orientación $\langle 100 \rangle$, por medio de ataques electroquímicos en una solución acuosa de HF (2.5%) para el tipo - n y HF (10%) para el tipo - p. La oblea es montada en la celda electroquímica con el lado frontal en contacto con el electrolito de HF. Un voltaje positivo es aplicado en la oblea a través de un electrodo de platino. Para las muestras tipo - n se usó una lámpara halógena de 100 W iluminando el lado posterior de la oblea con el motivo de foto generar la conducción de los portadores minoritarios

(huecos). Después del ataque electroquímico las obleas son limpiadas con una mezcla corrosiva de amoníaco fluorhídrico por 2 min. a una temperatura ambiente.

Para el contacto sobre el PS, tres metales fueron depositados: aluminio – plata (AlAg), plata (Ag) y oro (Au) por medio de la tecnología Thick films con screen printing. De igual manera para la fabricación del sensor sobre el silicio se deposito Ag por screen printing.

Luego se realizó el tratamiento térmico “firing” para las diferentes metales utilizados con la técnica de screen printing basándonos en los rangos de temperatura encontrados en los datos técnicos de las pastas, por ejemplo para la metalización de la pasta de Ag utilizamos un horno con 4 zonas con una banda giratoria a 397 rpm en donde las temperaturas fueron zona 1: 405 °C, zona 2: 880 °C, zona 3: 850 °C y zona 4: 861 °C para un tiempo total de 60 min. y para la pasta de Au las temperaturas utilizadas fueron zona 1: 830 °C, zona 2: 875 °C, zona 3: 850 °C y zona 4: 850 °C para un tiempo total de 60 min.. Las condiciones para las muestra fabricadas como capas macroporosas se mostraron en la Tabla V.

En la Figura 25(a) se muestra un esquema de los pasos de fabricación de las estructuras utilizadas para el estudio de los mecanismos de conducción de las capas porosas mediante contacto eléctricos por screen printing y la Figura 25(b) muestra la imagen SEM y un esquema de la estructura y electrodos de Au depositados sobre el PS.

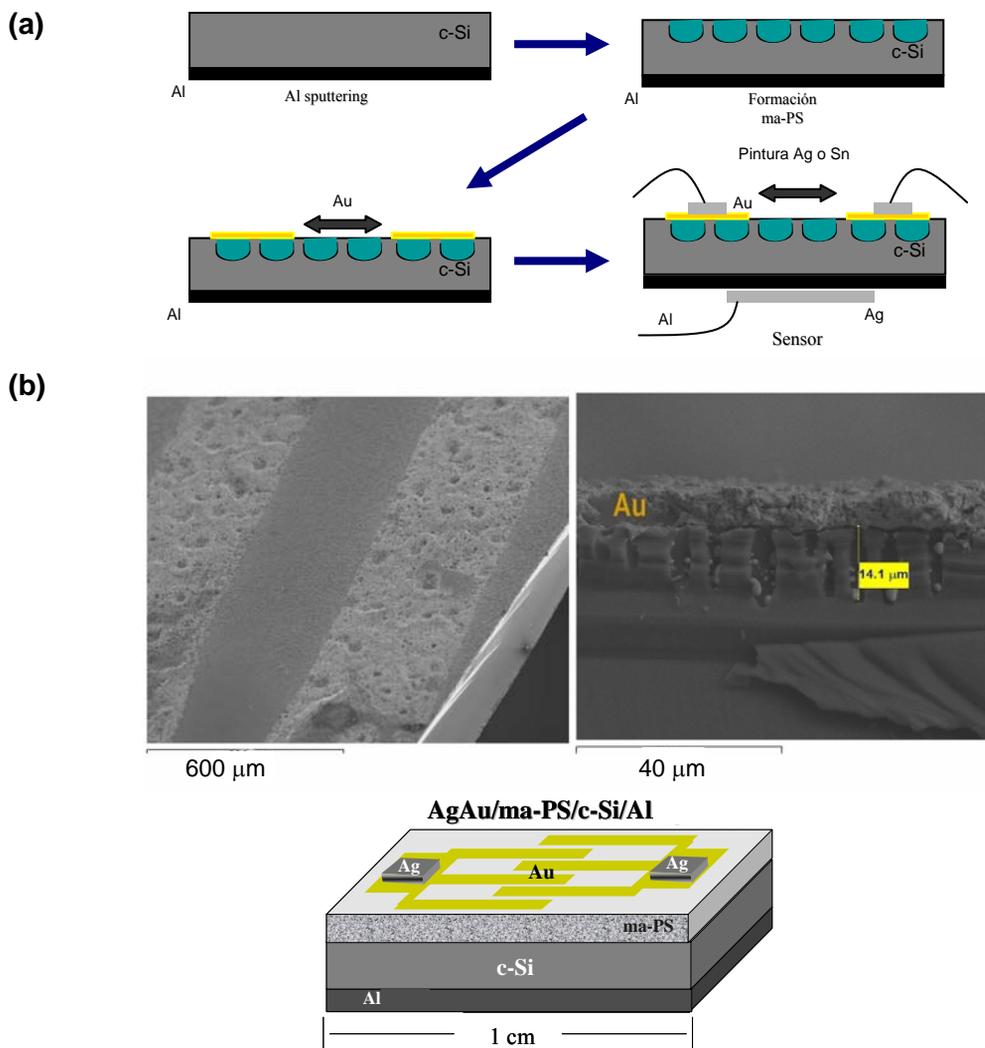


Fig. 25. (a) Esquema de los pasos de fabricación de los dispositivos basados en silicio poroso y (b) Imagen SEM para una muestra de silicio macroporoso en una oblea tipo - n y el esquema de los electrodos de Au.

3.4.1.1. Caracterización eléctrica DC en resistores Metal/PS/Metal

Como ya explicábamos anteriormente hemos realizado mediciones de características corriente – voltaje para estructuras metal/ma-PS/metal para poder entender el comportamiento del contacto metálico y la capa porosa. En la Tabla XI se muestran los

diferentes tipos de oblea utilizadas así como el tipo de contacto obtenido para los diferentes metales (Ag, AlAg, Au).

Tabla XI. Condiciones de fabricación de las capas porosas sobre obleas de c-Si.

Muestras	Tipo de Si y Resistividad (Ω cm)	Jl (mA/cm^2)	Solución HF	Tiempo de Ataque (min.)	Contacto	Estructura
1A	tipo - n, 1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	15	Rectificador	Ag/ma-PS/n-Si/Ag
2A	tipo - n, 1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	30	Rectificador	Ag/ma-PS/n-Si/Ag
3A	tipo - n, 1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	Rectificador	Ag/ma-PS/n-Si/Ag
4A	tipo - n, 1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	Rectificador	Ag/ma-PS/n-Si/Ag
5A	tipo - n, 1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	Rectificador	Ag/ma-PS/n-Si/Ag
5A	tipo - n, 1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	Rectificador	AlAg/ma-PS/n-Si/Ag
3C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	Rectificador	AlAg/ma-PS/n-Si/Al
3C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	Ohmico	Ag/ma-PS/n-Si/Al
3C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	Rectificador	Au/ma-PS/n-Si/Al
4C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	Ohmico	AlAg/ma-PS/n-Si/Al
4C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	Ohmico	Ag/ma-PS/n-Si/Al
4C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	Rectificador	Au/ma-PS/n-Si/Al
5C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	Rectificador	AlAg/ma-PS/n-Si/Al
5C	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	Rectificador	Au/ma-PS/n-Si/Al
6A	tipo - n, 2 - 6	13	HF:H ₂ O (10%)	5	Ohmico	AlAg/ma-PS/n-Si/Al
6A	tipo - n, 2 - 6	13	HF:H ₂ O (10%)	5	Rectificador	Au/ma-PS/n-Si/Al
7A	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	95	Rectificador	AlAg/ma-PS/n-Si/AlAg
7A	tipo - n, 2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	95	Rectificador	Au/ma-PS/n-Si/AlAg
9A	tipo - p, 7 - 9	5-7	HF:H ₂ O (10%)	35	Rectificador	Au/ma-PS/p-Si/AlAg
10A	tipo - p, 7 - 9	13	HF:H ₂ O (25%)	15	Ohmico	Au/ma-PS/p-Si/Al
12A	tipo - p, 0.075 - 0.125	13	HF:H ₂ O (15%)	9	Ohmico	Au/ma-PS/p-Si/AlAg

Como ejemplo de los diferentes tipos de contactos obtenidos, en la Figura 26(a) mostramos una comparación de las características I-V para los diferentes metales utilizados en los contactos sobre las capas macroporosas para una de las muestras

utilizadas (4C en Tabla V). En la Figura 26(b) mostramos los diferentes tipos de contactos que se han obtenido para los resistores AgAu/PS/AgAu en función del tipo de oblea. Por un lado son casi ohmicos para las capas microporosas fabricadas en obleas tipo - p, por que se puede observar una relación casi lineal entre la corriente y el voltaje medidos. Por otro lado, los contactos son del tipo schottky para las capas macroporosas fabricadas en obleas tipo - n, por que se puede observar la corriente de rectificación en directa e inversa.

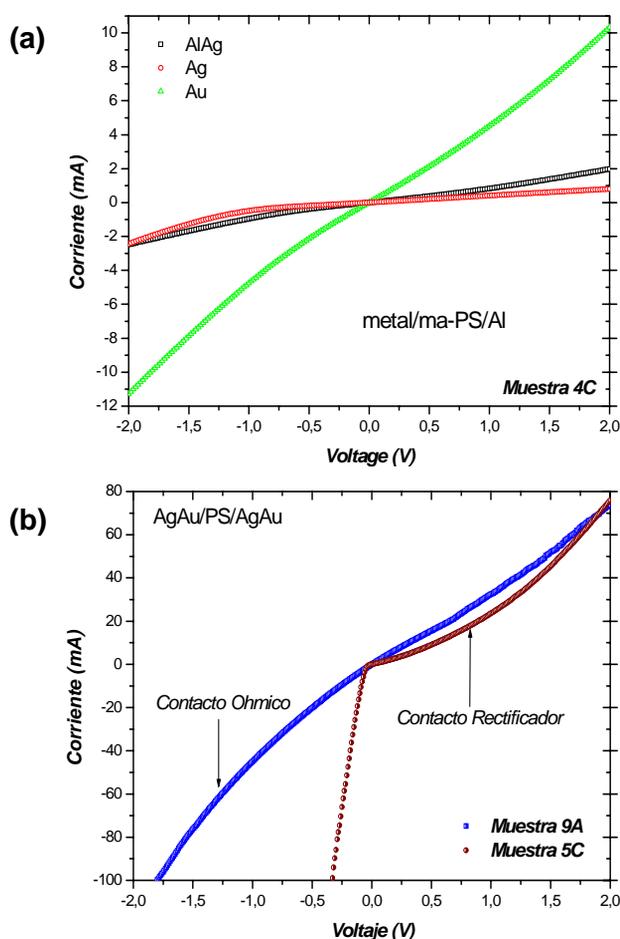


Fig. 26. Característica experimental I-V de la estructura metal/ma-PS/metal: (a) para una muestra tipo - n con tres diferentes metales y (b) para una muestra tipo - n (contacto rectificador) y otra tipo - p (contacto ohmico) con tiempo de ataque de 75 min. (5C) y 35 min. (9A), respectivamente.

Es característico de los semiconductores que para una temperatura T dada, la resistencia medida R sigue la siguiente ecuación:

$$R = R_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8)$$

donde R_a es el factor preexponencial, k es la constante de Boltzmann y E_a es la energía de activación característica del proceso. Una dependencia lineal en la curva de Arrhenius explica que el proceso está térmicamente activado.

En la Figura 27(a) se muestra la dependencia con la temperatura para los contactos sobre las capas macroporosas en estructuras resistiva (Metal/PS/Metal) para la muestra 9A. Las mediciones se realizaron en un rango de temperatura desde 296 K hasta 333 K a 0V. En los dispositivos fabricados se utilizó el electrodo tipo peine de oro depositado por screen printing. Los metales utilizados para poder unir dichos contactos con los soportes que permiten realizar las medidas son pintura de plata (Ag) y estaño (Sn). Las características de los contactos medidos son ohmico para Sn/Au/PS y rectificador para Ag/Au/PS. Los valores de energía de activación calculada para el contacto ohmico fue de 0,1 eV independiente del voltaje aplicado, como se pueden observar en la Figura 27(b).

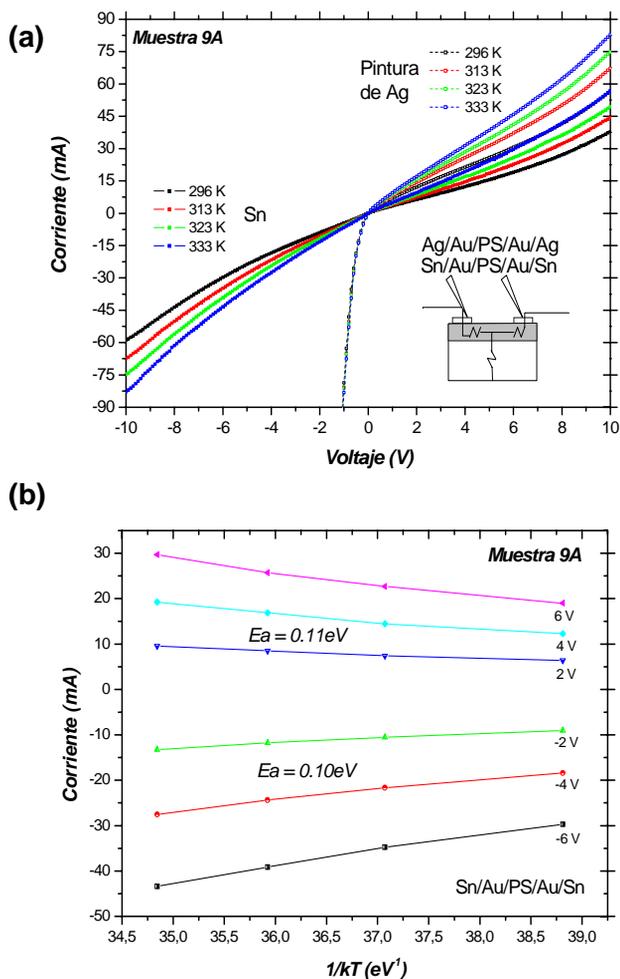


Fig. 27. (a) Característica experimental I-V de la estructura metal-Au/PS/Au-metal para una muestra tipo – p con dos tipos de contactos obtenidos: contacto rectificador (Ag) y contacto ohmico (Sn) para un rango de temperatura desde 296K hasta 333K. (b) Propiedad termo eléctrica de una capa porosa con un contacto ohmico para diferentes voltajes aplicados.

3.4.1.2. Caracterización eléctrica DC en diodos Metal/PS/c-Si

Para poder realizar las mediciones eléctricas en utilizamos un analizador de parámetros HP 4145B. En una primera fase se realizaron mediciones características de corriente – voltaje en oscuridad que son las que se presentan en este capítulo.

Caracterización eléctrica DC en diodos metal/PS/c-Si

En la Figura 28 observamos la característica en oscuridad corriente – voltaje (I-V) de las estructuras metal/ma-PS/n-Si/Al de las muestras 3C, 4C y 5C en un rango de ± 2 V a temperatura ambiente para diferentes contactos con screen printing (Ag, AlAg y Au). Para una capa dada la característica en oscuridad de la estructura ma-PS/n-Si puede presentar bien un comportamiento clásico de diodo con factores de rectificación entre 2-3 órdenes de magnitud a ± 2 V. bien un comportamiento casi ohmico en función del metal con que se realice el contacto sobre la capa de PS.

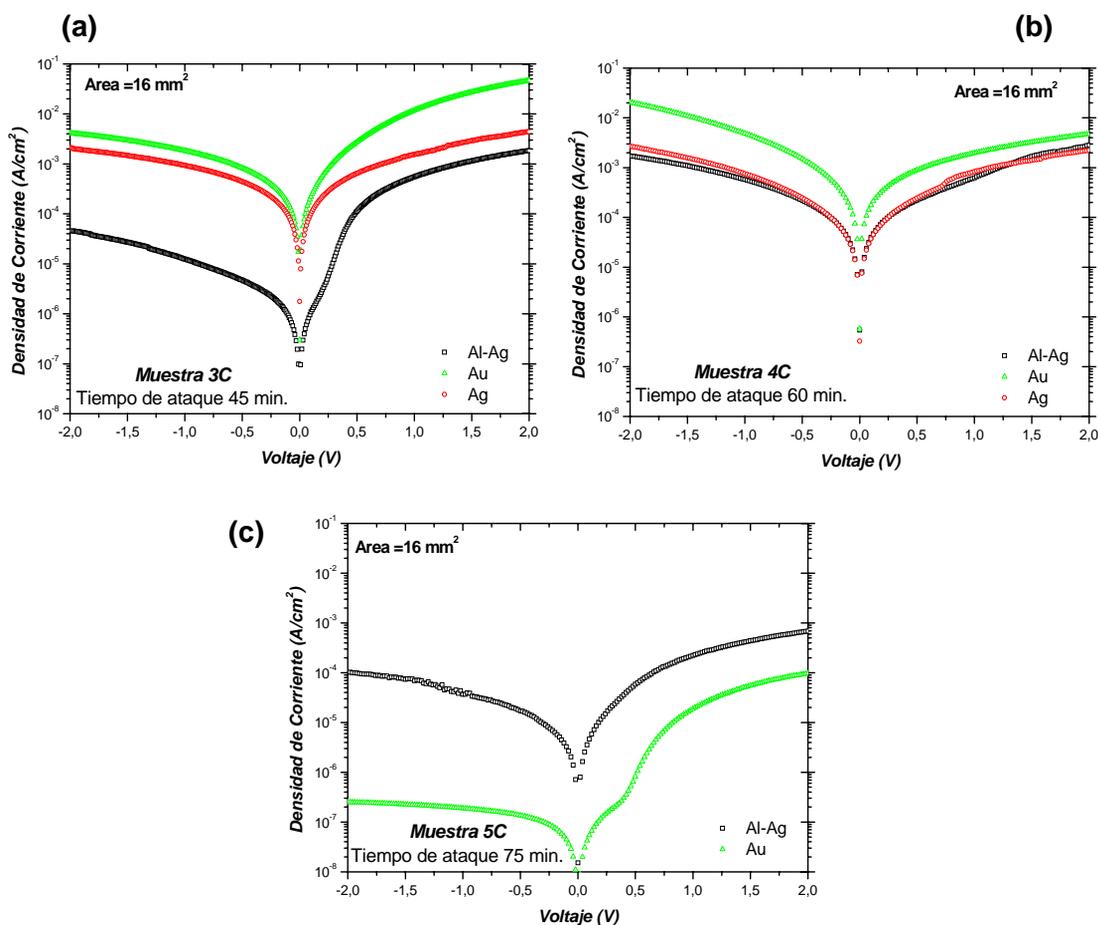


Fig. 28. Característica experimental en oscuridad de I-V de la estructura metal/ma-PS/n-Si/Al para las muestras 3C (a), 4C (b), 5C (c).

En la Figura 29 se muestra el modelo eléctrico utilizado para el estudio de las características eléctricas en DC de las medidas experimentales.

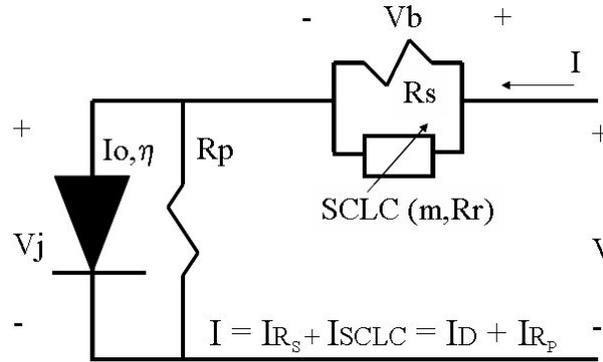


Fig. 29. Modelo eléctrico de una estructura diodo (metal/PS/c-Si/metal).

Para un voltaje aplicado a la estructura (V), el circuito permite definir entre la caída de tensión debida al diodo (V_j) y la caída de tensión debida a elementos parásitos en la unión (V_b), de forma que se cumple $V=V_j+V_b$ [113]. La corriente que circula por la estructura puede describirse como un diodo real, con resistencia de fugas [92]. También puede describirse a partir de los elementos parásitos como resistencia de contacto, resistencia de bulk y SCLC [26]. El circuito de la Figura 29 puede ser descrito mediante la siguiente ecuación:

$$I = I_o \left\{ \exp \left(\frac{(V - V_b)}{\eta * V_t} \right) - 1 \right\} + \frac{(V - V_b)}{R_p} = \frac{V_b}{R_s} + \left(\frac{V_b}{R_r} \right)^m \quad (9)$$

donde I_o es la corriente de saturación del diodo, η es el factor de idealidad, V_t es el voltaje térmico y R_s , R_p son la resistencia en series y en paralelo, respectivamente y R_r , m son los parámetros SCLC ($m=1$, resistivos).

En la Tabla XII se muestra los diferentes parámetros obtenidos en el ajuste para algunas de las muestras fabricadas. Presentan factores de idealidad relativamente altos ($\eta \approx 1,6 - 4,4$), altos valores de resistencia en serie R_S para la mayoría de las muestras fabricadas con obleas tipo - n ($\sim 10^3$) y bajos valores de resistencia en paralelo R_P para la mayoría de las muestras fabricadas con obleas tipo - p ($\sim 10^2$). El mecanismo SCLC es necesario para ajustar casi todas las muestras. En la Figura 30 se muestran algunos ejemplos de comparación entre las medidas experimentales (símbolos) y los ajustes realizados (línea). Se obtuvieron los ajustes para dos metales diferentes depositados sobre una misma muestra como se puede observar en las Figuras 30(a) (muestra 5A y 7A fueron fabricadas bajo las mismas condiciones pero con una diferencia de tiempo de ataque de 20 min.), donde los valores de resistencia en serie son altos ($R_S > 10^3 \Omega$) para los contactos con Ag y Al (muestra 5A) pero bajos para el contacto de Au (muestra 7A), se obtuvieron factores de idealidad altos ($\eta > 1.6$) para ambas muestras y determinamos el predominio del mecanismo de conducción SCLC.

Tabla XII. Parámetros de ajustes obtenidos para las muestras fabricadas.

Muestras	Estructura	I_o (A)	η	R_S (k Ω)	R_P (M Ω)	R_r (VA ^{-1/m})	m
1A	Ag/ma-PS/n-Si/Ag	1.80E-12	2.1	1.50	70.00	---	1
2A	Ag/ma-PS/n-Si/Ag	1.05E-11	2.1	160	40.00	1.05E3	2
3A	Ag/ma-PS/n-Si/Ag	1.20E-10	3.5	420	25.00	0.66E3	2
4A	Ag/ma-PS/n-Si/Ag	3.50E-09	1.6	46	17.00	0.55E3	2
5A	Ag/ma-PS/n-Si/Ag	3.50E-11	1.4	585	32.00	1.20E3	2
5A	AlAg/ma-PS/n-Si/Ag	1.70E-11	1.6	420	23.00	0.65E3	2
3C	AlAg/ma-PS/n-Si/Al	7.00E-08	4.0	1.40	6.75	48	2
5C	Au/ma-PS/n-Si/Al	1.80E-8	4.4	10.70	7.30	---	2
7A	Au/ma-PS/n-Si/Al	2.00E-7	2.5	0.14	0.15	16	2
7A	AlAg/ma-PS/n-Si/Al	6.00E-7	3.5	410	0.18	95	2
9A	Au/PS/p-Si/Al	1.90E-4	2.8	0.04	1.13	9.5	2

En la Figura 30(b) se puede observar el ajuste realizado para la muestra fabricadas una oblea tipo - p (9A), donde los valores obtenidos para el contacto Au comparándola con la muestra 7A tipo - n: factor de idealidad ($\eta \approx 2.6$), valores de resistencia en serie bajos ($R_S < 200 \Omega$) y un mecanismo de conducción SCLC (corriente limitada por la carga espacial, $m = 2$). En orden de explicar estos resultados, hemos realizado mediciones de corriente entre dos contactos del mismo metal sobre la capa porosa. Hemos obtenido una ligera rectificación pero no buen contacto ohmico.

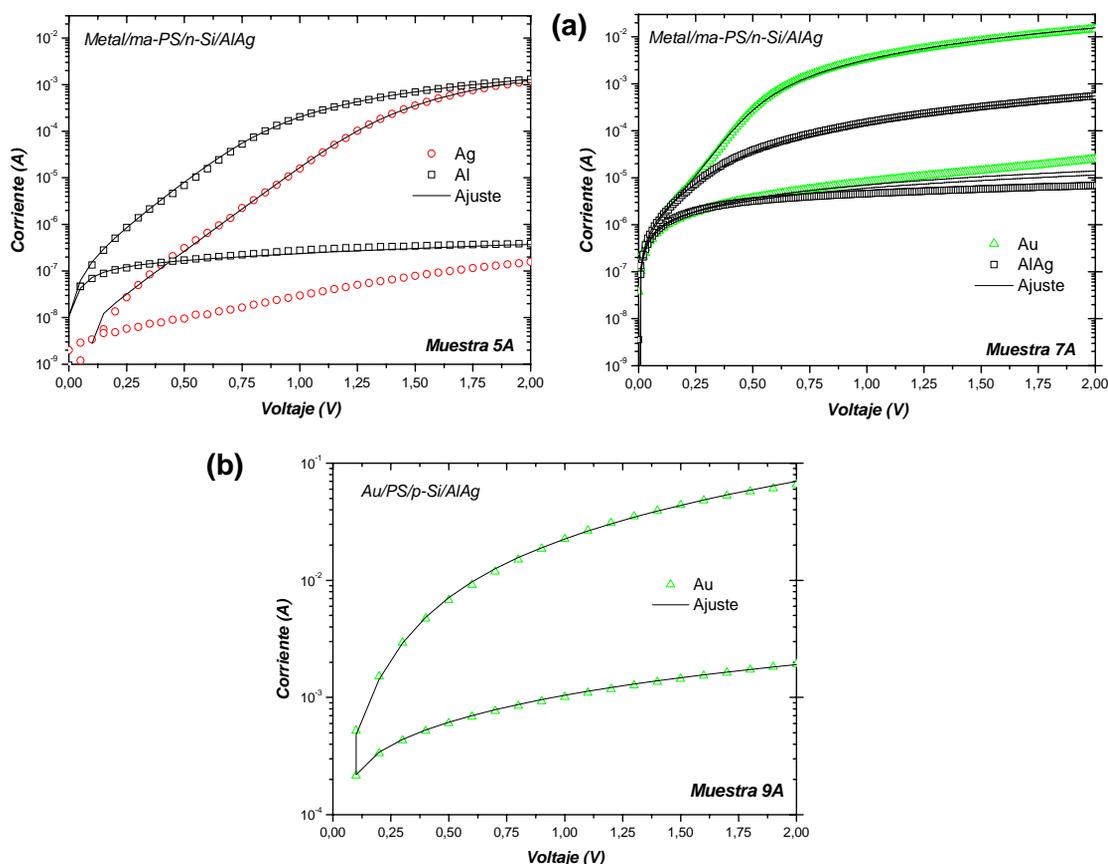


Fig. 30. Característica experimental en oscuridad de I-V de la estructura metal/PS/c-Si/Al y el ajuste realizado con el modelo eléctrico para las muestras con: (a) diferentes contactos para tipo - n (5A y 7A) y (b) contacto de Au para los tipo - p (9A).

3.4.2. Fabricación de contactos por evaporación

La Figura 31 muestra la mascara utilizada para depositar los contactos de forma circular por medio de la técnica de evaporación (capa delgada) con tres diámetros distintos, 1.5 mm, 0.75 mm y 0.375 mm. El metal depositado como contacto fue el Au, y se depositó sobre la superficie porosa fabricada sobre obleas tipo – p y el espesor de la capa fue de unos 5 μm .

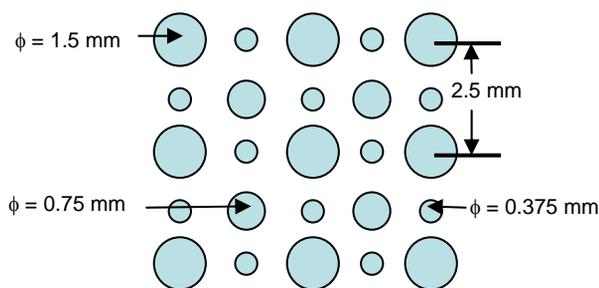


Fig. 31. Mascara utilizada para los contactos de capa delgada.

Una delgada capa de aluminio de 0.5 μm de espesor es depositada por la técnica sputtering en la parte posterior de la oblea de silicio para que sirva de contacto para el ataque electroquímico.

Se realizó la fabricación del PS tomando como base obleas tipo – p de silicio cristalino con una orientación $\langle 100 \rangle$ y resistividades de 4-7 $\Omega \cdot \text{cm}$ y 7-9 $\Omega \cdot \text{cm}$. La capa microporosa es formada por el ataque electroquímico de la solución de HF:H₂O:C₂H₅OH, 2:3:5 y las capas macroporosas es formada en soluciones de HF: etanol, 1:1. La oblea es montada en la celda electroquímica por la parte frontal en contacto del electrolito. Luego, un voltaje positivo es aplicado entre el contacto posterior de la oblea y el electrodo de platino. Se aplica una densidad de corriente fija

de unos 5 mA/cm^2 durante unos 30, 90 y 180 s. Las condiciones para las muestra fabricadas como capas macroporosas y microporosas se mostraron en la Tabla VI.

Luego las muestras son metalizadas por medio de la técnica de evaporación depositando spots de oro (Au) en la superficie de la capa porosa para obtener un buen contacto eléctrico.

La Figura 32 muestra un esquema de una estructura Au/PS/Au. El diámetro de los spots fue de unos 1.5 mm para los grandes para los pequeños fue de la mitad y la separación entre los centros de los spots fue de 2.5 mm. No se utilizo contactos tipo electrodos (fingers).

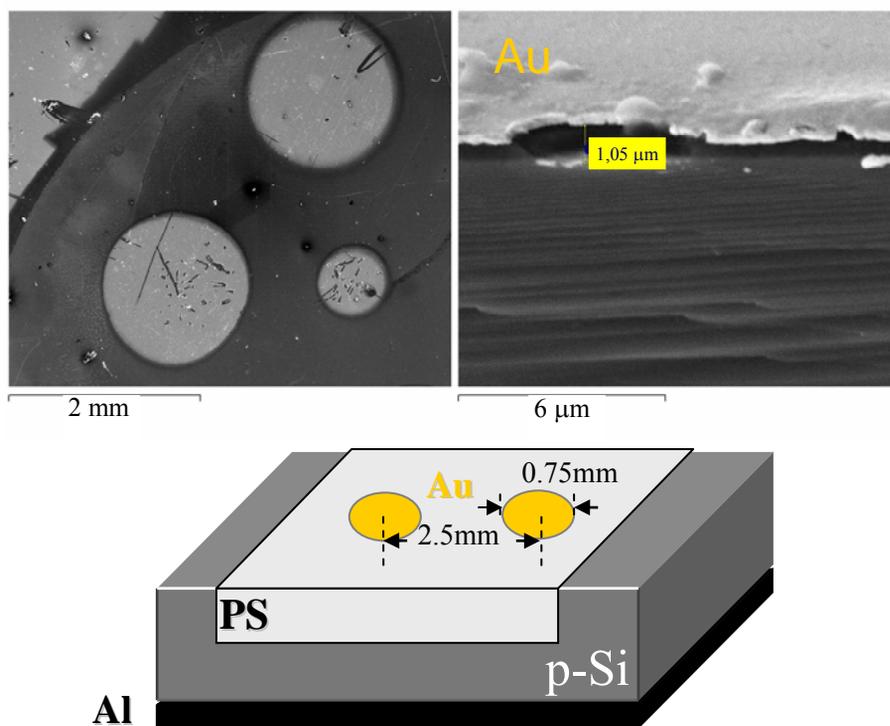


Fig. 32. Imagen SEM para el sport de Au y esquema del dispositivo basado en PS en una estructura Au/PS/Au.

3.4.2.1. Caracterización eléctrica DC en resistores Au/PS/Au

En la Figura 33 podemos observar la característica corriente voltaje de cuatro muestras fabricadas con la estructura Au/PS/Au, en un rango de voltaje de ± 2 V a temperatura ambiente. El comportamiento del contacto es casi ohmico, con un promedio de las pendientes calculado en la escala de las curvas Log-Log de 1.17. Solo la muestra 19A presenta una región de saturación para altos voltajes en directa. En la Tabla XIII se muestra los valores de resistencia y la pendiente obtenida en el ajuste lineal para cada muestra fabricada en todo el rango de voltaje.

Tabla XIII. Resistencia y pendiente del ajuste lineal para las muestras fabricadas.

Muestra	Resistencia (M Ω)	Pendiente	Región de Voltaje
16A	0.45	1.27	Directa
17A	12.23	1.15	Directa
19A	0.74	1.26	Directa
20A	239.90	1.27	Directa
16A	1.09	1.43	Inversa
17A	16.76	1.58	Inversa
19A	6.70	0.70	Inversa
20A	1687.02	1	Inversa

Se observa altos valores de resistencia para las muestras fabricadas a menor tiempo de ataque (muestras 17A y 20A), las muestras con menor espesor de capa PS. Cuando el tiempo de ataque se dobla (muestras 16A y 19A), la resistencia decrece dos ordenes de magnitud lo cual indica que la medida de resistencia no solo depende de las características de las capas porosas sino también de la interfase Au/PS.

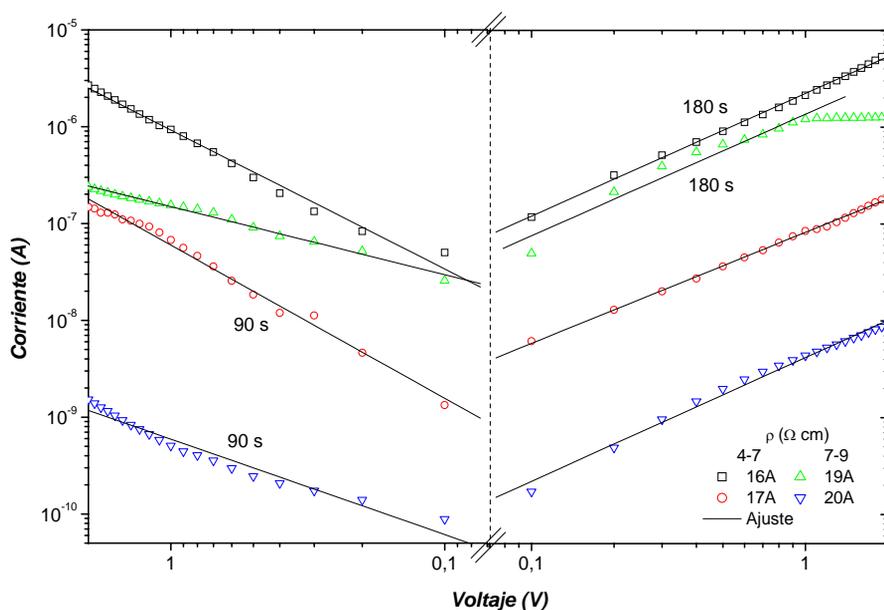


Fig. 33. Característica experimental I-V de la estructura Au/PS/Au a temperatura ambiente para cuatro muestras fabricadas.

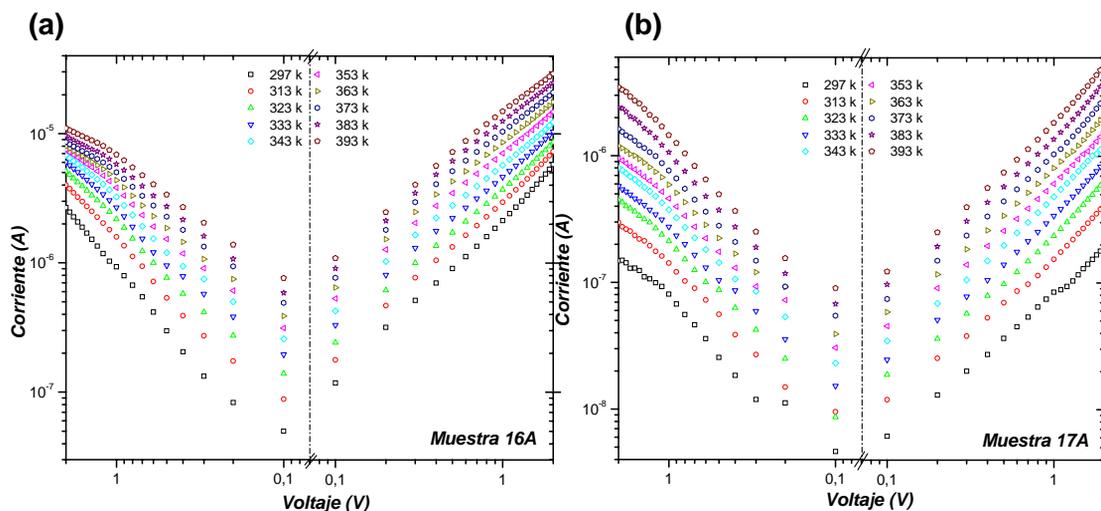


Fig. 34. Característica experimental I-V-T de la estructura Au/PS/Au para dos muestras fabricadas, (a) muestra con 180 s de ataque (muestra 16A) y (b) muestra con 90 s de ataque (muestra 17A).

Caracterización eléctrica DC en resistores Au/PS/Au

La Figura 34 muestra la dependencia de la característica I-V en temperatura presente en las muestras con resistividades bajas para obleas tipo – p. El rango de temperatura es de 297 K hasta 393 K. Se puede observar un comportamiento ohmico para todo el rango de temperatura típico de los dispositivos semiconductores sensores de temperatura (termistores).

En la Figura 35 se muestra la dependencia de los resistores con la temperatura a 0V. Se realizó el mismo estudio que en las capas macroporosas de la sección 3.4.1.1. para poder obtener las energías de activación, basándonos en la ecuación (8). Los valores de energía de activación obtenidos son 0.28 eV, 0.31 eV, 0.22 eV, 0.48eV, para las muestras 16A, 17A, 19A y 20A respectivamente.

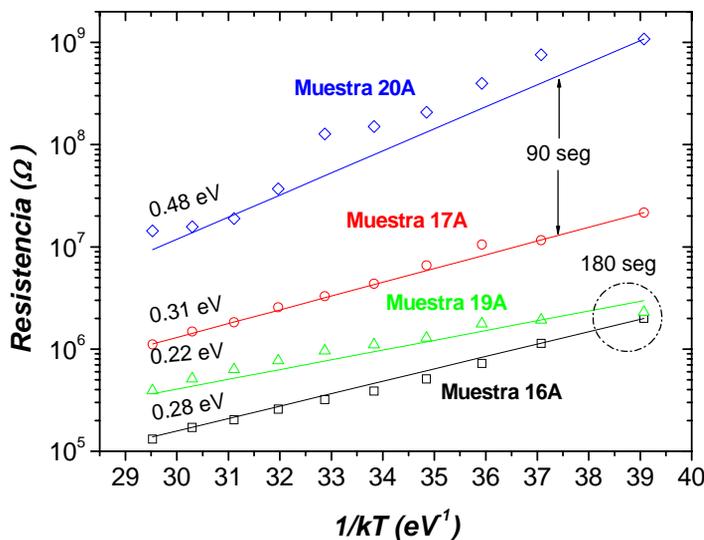


Fig. 35. Dependencia de la resistencia con la temperatura de los dispositivos resistores basados en PS a 0 V. La ecuación (8) ajusta (línea) los valores experimentales (símbolos).

3.4.2.1. Caracterización eléctrica DC en diodos Au/PS/p-Si/Al

La Figura 36 muestra las características corriente voltaje para seis muestras diferentes. Los detalles de la fabricación de las seis muestras se describen en la Tabla VI, se puede observar los diferentes ajustes realizados para las muestras 13A, 14A (Figura 36(a)), también para las muestras 16A, 17A, 19A, 20A (Figura 36(b)). Todas las muestras se han realizado con el HP 4145B en un rango de ± 2 V en un área de contacto de 1.77 mm^2 a temperatura ambiente.

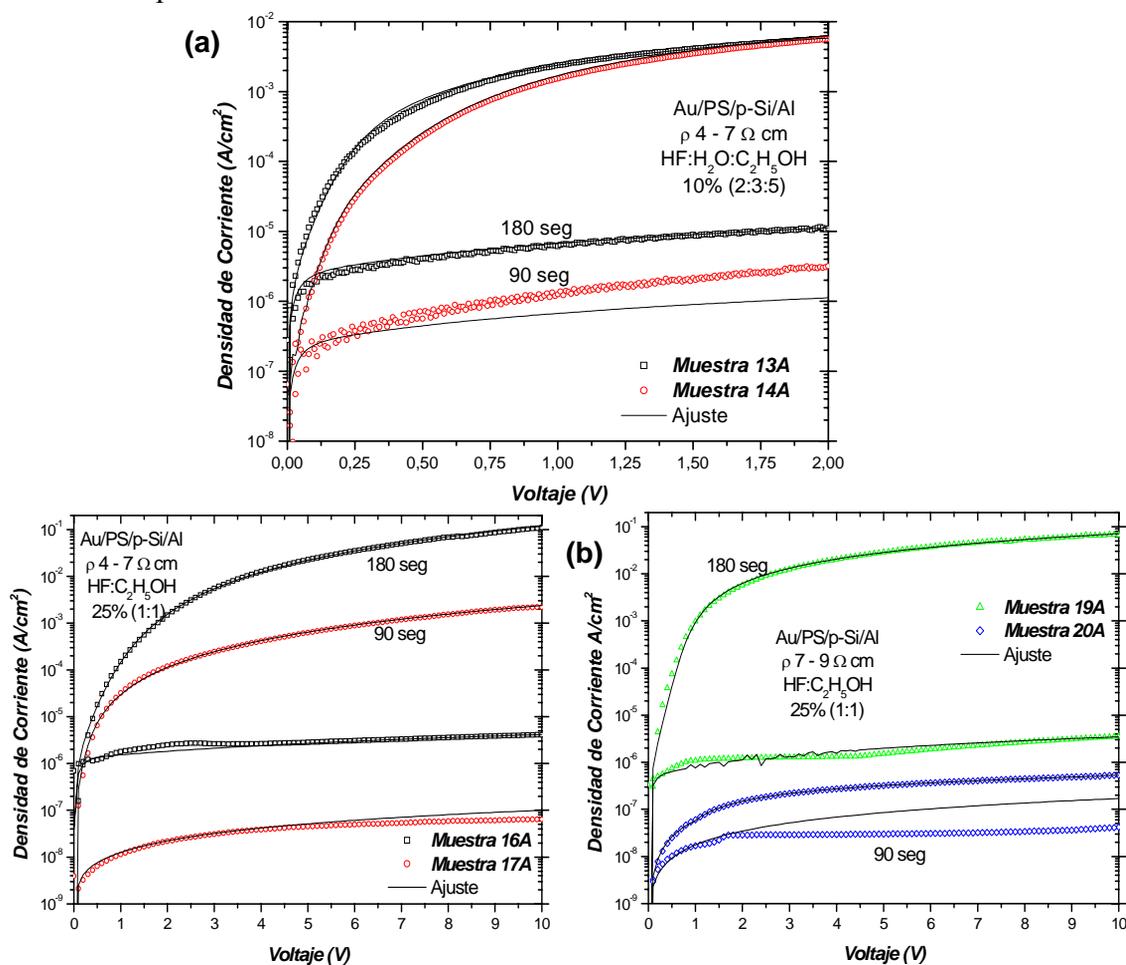


Fig. 36. Característica experimental (símbolos) y ajuste (línea) de las medidas en oscuridad de I-V de la estructura Au/PS/p-Si/Al para: (a) muestras 13A (180 s) y 14A (90 s) y (b) muestras 16A (180 s), 17A (90 s), 19A (180 s) y 20A (90 s).

La Figura 36(a) se puede ver la comparación entre dos muestras fabricadas bajo las mismas condiciones pero con tiempos de ataque distintos. Se observa que en directa ambas muestras no presentan cambios en la corriente para voltajes en directa, pero se puede ver que para voltajes en inversa la diferencia es de un orden de magnitud aproximadamente. De igual manera encontramos una rectificación de 2.5 órdenes de magnitud entre directa e inversa. Observando la Figura 36(b) se puede determinar que para las dos resistividades encontramos que a voltajes en directa la variación con el tiempo de ataque es de dos órdenes de magnitud y los valores de corriente son muy similares para el mismo tiempo de ataque, la rectificación es de 4 ordenes para las muestras 16A, 17A y 19A, pero para la muestra 20A fue solo de un orden de magnitud y a voltajes en inversa para las muestras con mayor resistividad se presenta un salto de 3 órdenes de magnitud a comparación con las muestras de menor resistividad.

Realizando el mismo estudio que para las muestras macroporosas por medio del modelo eléctrico de la Figura 29 y la ecuación (9) hemos realizado el ajuste para las curvas experimentales que se muestran en la Figura 36. Los parámetros de ajuste de las curvas se muestran en la Tabla XIV. Se obtuvieron valores de factores de idealidad ($1.9 \leq \eta \leq 29.6$), altos valores de resistencia en serie para las muestras fabricadas ($R_S \sim 10^4 \Omega$) y valores altos de la resistencia en paralelo ($R_P, > 10^{10} \Omega$).

Tabla XIV. Parámetros de ajuste obtenidos para las muestras fabricadas.

Muestras	Estructura	I_o (A)	η	R_S (k Ω)	R_P (M Ω)	R_r (VA ^{-1/m})	m
13A	Au/PS/p-Si/Al	3.9E-8	1.9	15.7	1.25E4	1.0E10	1.0
14A	Au/PS/p-Si/Al	9.0E-9	2.2	16.0	5.00E4	100	2.0
15A	Au/PS/p-Si/Al	2.4E-7	2.0	8.2	1.00E5	220	2.0
16A	Au/PS/p-Si/Al	2.2E-8	6.5	4.00E3	1.94E2	195	2.0
17A	Au/PS/p-Si/Al	2.0E-9	13.8	1.90E3	1.00E4	2.1E3	1.9
19A	Au/PS/p-Si/Al	8.7E-9	8.9	14.5	1.90E2	3.9E3	1.2
20A	Au/PS/p-Si/Al	1.0E-9	29.6	15.0E3	4.40E1	1.0E6	2.0

3.4.2.3. Análisis AC de impedancia para los contactos Au/PS

La conductividad eléctrica AC fue medida con un analizador de impedancia HP 4192A, a temperatura ambiente en un rango de frecuencias entre 5 Hz y 10 MHz, un rango de voltajes entre 0V y 2V. Las Figuras 37(a) y 37(b) muestran las mediciones experimentales de la capacitancia y la conductancia respectivamente para una estructura Au/PS/Au (muestra 16A).

La dependencia de la frecuencia en ambas es completamente diferente, de acuerdo con otros resultados publicados de conductancias y capacitancias para capas porosas medidas en el mismo rango de frecuencias [12,13,100,101]. Los valores de la capacitancia decrementa para valores de frecuencia menores que 100 Hz y permanece casi constante para valores de alta frecuencia. De otra mano, los valores de conductancia son constantes a bajas frecuencias pero incrementan a frecuencias mayores que 100 kHz.

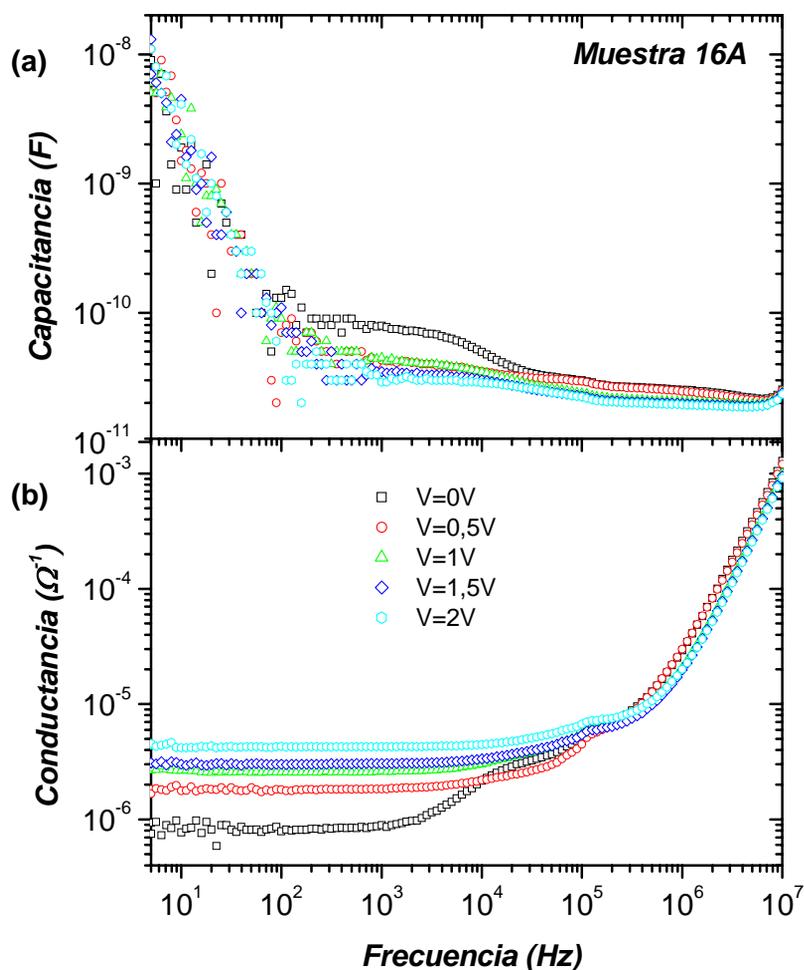


Fig. 37. Dependencia de la capacitancia (a) y de la conductancia (b) con la frecuencia del resistor Au/PS/Au (muestra 16A) para diferentes voltajes aplicados a temperatura ambiente.

Para poder realizar el análisis en AC los valores medidos de conductancia (G_m) y de capacitancia (C_m) se deben pasar a términos de la impedancia compleja, parte real ($\text{Re}(Z)$) y parte imaginaria ($\text{Im}(Z)$).

$$\text{Re}(Z) = \frac{G_m}{G_m^2 + (\omega C_m)^2} \quad (10)$$

$$\text{Im}(Z) = \frac{\omega C_m}{G_m^2 + (\omega C_m)^2} \quad (11)$$

donde ω es la frecuencia angular para los valores de la impedancia compleja Z .

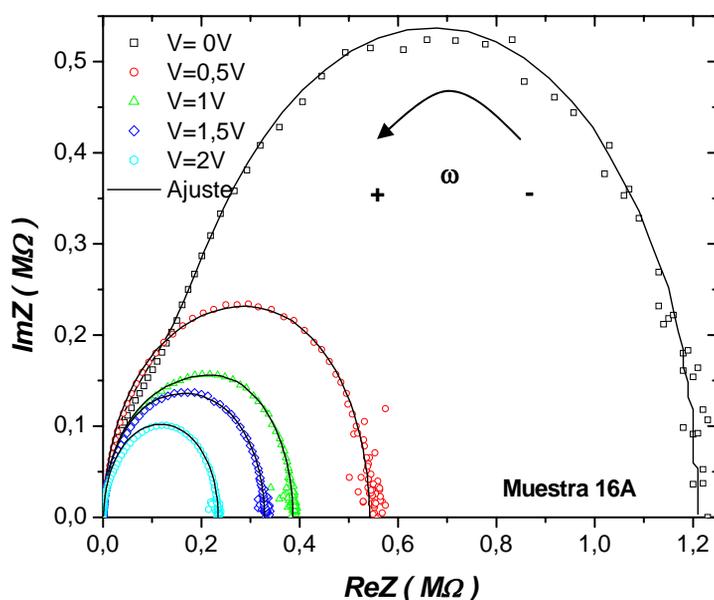


Fig. 38. Curva Cole – Cole $\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$ (los símbolos son las medidas experimentales y las líneas es el ajuste realizado por medio de las ecuaciones (14 y 15)).

En la Figura 38 observamos la curva experimental Cole – Cole, ($\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$) para la muestra 16A (símbolos). Presenta dos semicírculos alargados lo cual se puede explicar por medio de dos mecanismos diferentes de relajación. A altas frecuencias (para valores de $\text{Re}(Z)$ bajos) el semicírculo es casi independiente del voltaje aplicado. A bajas frecuencias (para valores de $\text{Re}(Z)$ altos) la amplitud del semicírculo decremanta dramáticamente con el voltaje. Estos indica que a altas

frecuencias el comportamiento eléctrico de la estructura es gobernada por el volumen mientras que a bajas frecuencias esta es gobernada por un barrera en serie con el volumen de la oblea de silicio [102].

En la Figura 39 se muestra el circuito eléctrico que nos permite realizar el ajuste de las medidas AC de pequeña señal. Este modelo es basado en uno recientemente propuesto por Straub et al [100] para el estudio de las uniones p-n no ideales en inversa la cual incluye unas redes de resistencias serie R_s , una resistencia paralelo R_{sh2} , la capacitancia de agotamiento C_2 y una inductancia L la cual se toma en cuenta por el cableado. Revisando el trabajo presentado por Matsuura et al [107], el circuito eléctrico propuesto considera una resistencia en paralelo adicional R_{sh1} con una capacitancia C_1 que describe la capa del PS. Los parámetros ajustados describen posibles efectos parásitos a altas frecuencias.

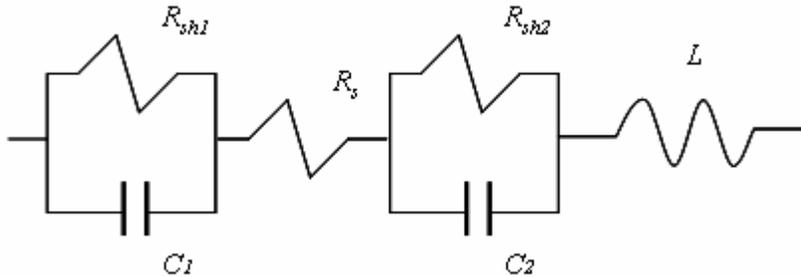


Fig. 39. Modelo eléctrico de un resistor metal/PS/metal usado para ajustar las medidas de impedancia experimentales.

La dependencia de la frecuencia de la impedancia equivalente Z_{eq} del circuito de la Figura 39 es:

$$Z_{eq}(\omega) = R_s + \frac{R_{sh1}}{(iR_{sh1}\omega C_1 + 1)} + \frac{R_{sh2}}{(iR_{sh2}\omega C_2 + 1)} + i\omega L \quad (12)$$

donde ω es la frecuencia angular de la señal AC. Para ésta, el análisis complejo de la impedancia da:

$$Z_{eq}(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (13)$$

donde,

$$\text{Re}(Z) = R_s + \frac{R_{sh1}}{C_1^2 R_{sh1}^2 \omega^2 + 1} + \frac{R_{sh2}}{C_2^2 R_{sh2}^2 \omega^2 + 1} \quad (14)$$

$$\text{Im}(Z) = \omega L + \frac{C_1 R_{sh1}^2 \omega}{C_1^2 R_{sh1}^2 \omega^2 + 1} + \frac{C_2 R_{sh2}^2 \omega}{C_2^2 R_{sh2}^2 \omega^2 + 1} \quad (15)$$

La Tabla XV muestra los mejores ajustes de los parámetros de las medidas de impedancia con el rango de voltajes estudiado, que se muestran en la Figura 38 (líneas). Los parámetros obtenidos describen correctamente el comportamiento de la impedancia para la muestra fabricada.

Tabla XV. Parámetros de ajuste obtenidos para la muestra fabricada.

V(V)	R_{sh1} (k Ω)	C_1 (pF)	R_{sh2} (k Ω)	C_2 (pF)	R_s (k Ω)	L (μ H)
0	156	9,6	1050	50,6	2,20	90
0,5	220	8,9	320	40,0	1,90	90
1	182	8,8	203	33,0	1,60	50
1,5	166	9,6	161	26,5	1,35	20
2	133	8,9	100	23,0	1,20	12

La influencia de la resistencia serie R_s y de la inductancia L en el proceso de ajuste es importante para valores de frecuencia mayores que 1MHz, lo cual está de acuerdo con la consideración que las redes $R_s L$ hay que tener en cuenta el cableado.

En la Figura 40 se muestra la dependencia de las capacitancias ajustadas con el voltaje aplicado. Los valores de C_1 son casi independientes del voltaje aplicado (típico para la capacitancia geométrica) mientras que los valores de C_2 siguen el comportamiento lineal de $1/C_2^2$ vs. voltaje (típico de la capacitancia de agotamiento). Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de Matsuura [107] y permite asumir que la red $R_{sh1}C_1$ esta relacionada con la capa porosa mientras que la red $R_{sh2}C_2$ esta relacionada a la región de agotamiento de la oblea tipo - p.

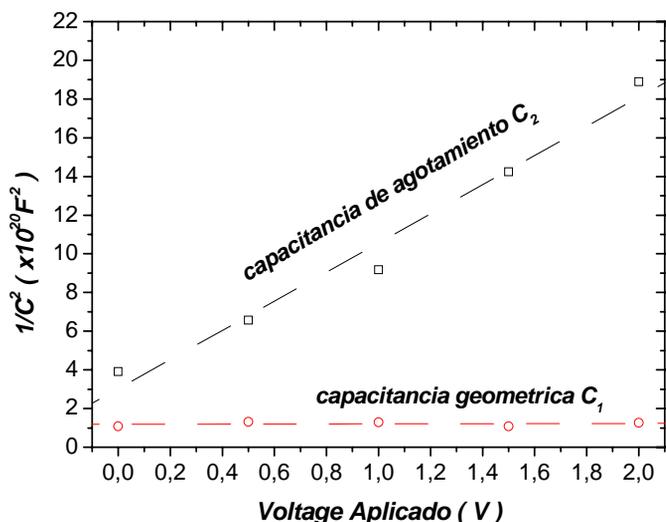


Fig. 40. Valores ajustados de $1/C_1^2$ y $1/C_2^2$ vs. el voltaje DC aplicado.

El espesor de la capa porosa, L_{PS} , puede ser calculada a través de la capacitancia geométrica C_1 por medio de la siguiente ecuación:

$$C_1 = \epsilon_0 \epsilon_{PS} \frac{A}{L_{PS}} \quad (16)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ_{PS} es la permitividad de la capa porosa y A es el área de contacto (0.44 mm^2). Es bien conocido que la permitividad de la capa

porosa depende de la densidad de corriente usada durante el ataque electroquímico y que usualmente es entre 2.25 y 6.25. Considerando los valores de C_1 obtenidos en los ajustes que se muestra en la Tabla XV, asumimos que $C_1=9.0$ pF y que para la permitividad de la capa porosa $\epsilon_{PS} = 6.25$, se obtiene que el valor de la capa porosa es $L_{PS} = 2.7$ μm lo cual esta de acuerdo con los espesores obtenidos que se puede observar en la Figura 16 (muestra 16A).

Para obtener información física de la dependencia de la capacitancia de agotamiento C_2 con el voltaje, seguimos el método propuesto por Theodoropoulou et al [11] y Straub et al [100]. Para un voltaje DC dado, $V_{dc, appl}$, consideraron que la caída de tensión en la región de agotamiento, $V_{dc, shunt}$, puede ser dada por:

$$V_{dc.shunt} = \frac{R_{sh2} \times V_{dc.appl}}{R_{sh1} + R_{sh2} + R_S} \quad (17)$$

donde R_{sh1} , R_{sh2} y R_S son los parámetros ajustados asumiendo un rango de función medio, donde los efectos de L , C_1 y C_2 no son importantes. Luego ellos aplicaron el análisis de la unión p-n ideal descrita por [92]

$$\frac{1}{C_2^2} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_{si}A^2N_d} (V_{bi} - V_{dc.shunt}) \quad (18)$$

donde q es la carga elemental, V_{bi} es el voltaje interconstruido de la región de agotamiento y N_d es la concentración de dopaje de región menos dopada de la unión. En la Figura 41(a) se observa la relación ($V_{dcshunt}$) entre la capacitancia de agotamiento C_2 y el voltaje en la región de agotamiento. Los valores de N_d y V_{bi} pueden ser determinados a partir de los parámetros lineales ajustados (pendiente de la curva y la intercepción en el eje horizontal). Los valores obtenidos son $N_d =$

Caracterización eléctrica AC en resistores Au/PS/Au

$6 \times 10^{+14} \text{ cm}^{-3}$ y $V_{bi} = 0.25 \text{ V}$. La concentración de dopado está en acuerdo con la resistividad de la oblea, la cual indica que la región de agotamiento toma lugar en la oblea de silicio tipo - p.

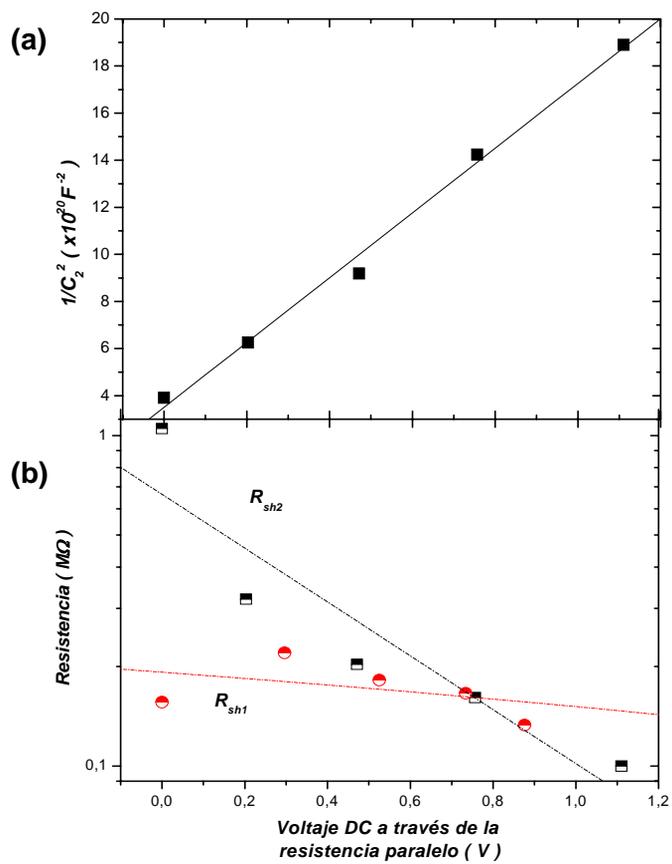


Fig. 41. (a) $1/C_2^2$ vs. el voltaje a través de la resistencia paralelo. La línea de ajuste basado en la ecuación (18). (b) Valores ajustados para R_{sh1} y R_{sh2} vs. el voltaje a través de la resistencia paralelo.

La Figura 41(b) muestra los valores ajustados para los parámetros R_{sh1} y R_{sh2} como una función del voltaje a través de la resistencia en región de agotamiento ($V_{dcshunt}$). La caída de tensión en cada resistencia paralelo ha sido calculado usando el correspondiente divisor de voltaje, como se define en la ecuación (17) para R_{sh2} . Los

valores de R_{sh1} permanecen casi constantes a través del rango de voltaje DC estudiado mientras que los valores de R_{sh2} decremanta cuando incrementa el voltaje DC. Estos resultados están en acuerdo con los análisis previos el término R_{sh1} está relacionado con la capacitancia geométrica de la capa porosa (el espesor de la capa PS permanece constante durante el análisis). Por otra parte, el término R_{sh2} está relacionado con la capacitancia de agotamiento (el espesor de la capa de agotamiento cambia durante el análisis). En particular, este comportamiento de R_{sh2} esta de acuerdo con los resultados expuestos en la ref. [100].

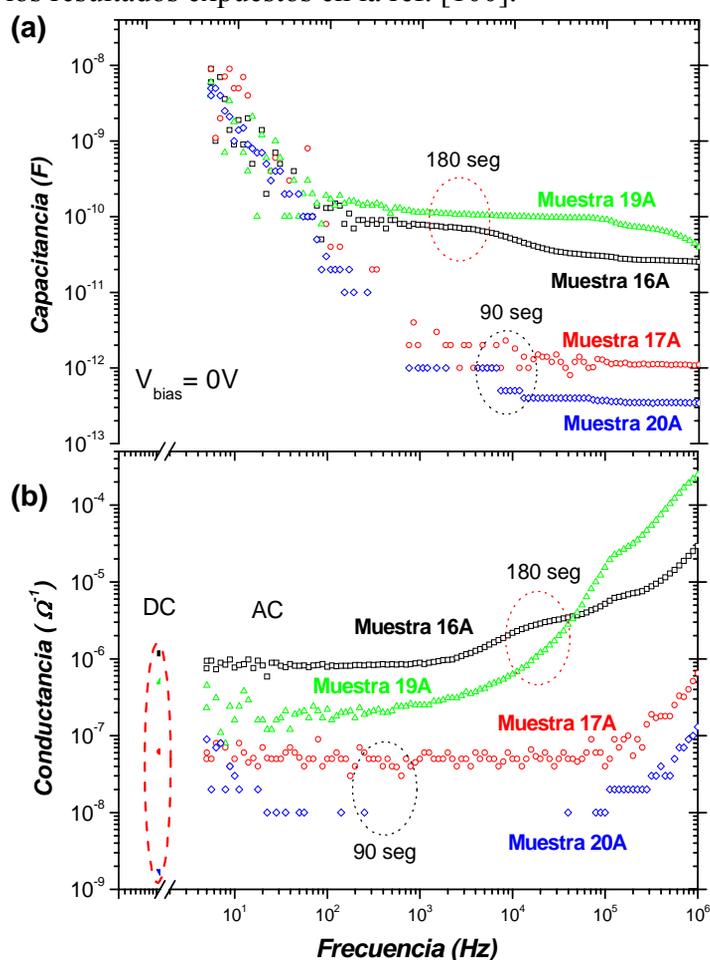


Fig. 42. Dependencia de la capacitancia (a) y la conductancia (b) vs. la frecuencia para las cuatro muestras estudiadas, a temperatura ambiente.

En las Figuras 42(a) y 42(b) se muestra las mediciones a 0V de la conductancia y de la capacitancia como una función de la frecuencia para cuatro estructuras Au/PS/Au: muestras 16A, 17A, 19A y 20A. Las condiciones de fabricación diferentes se muestran en la Tabla VI y corresponden a una matriz de dos resistividades de oblea ($4 - 7$ y $7 - 9 \Omega \text{ cm}$) y dos tiempos de ataque distintos (90 y 180 s). Se encontró que a frecuencias bajas la conductancia corresponde a la barrera de conductividad (el valor se corresponde con la conductancia determinada para la característica I-V en DC), para la medida de la conductancia de la muestra 20A está por debajo del límite de la resolución del equipo y la capacitancia corresponde a la barrera capacitiva en la región de difusión (dispersión) a bajos voltajes como se explica en la ref. [102]. A altas frecuencias se puede observar que el comportamiento de la conductancia crece de manera exponencial y para la capacitancia se llega a la zona de relajación donde predomina la capacitancia geométrica de la capa porosa.

En la Figura 43 se puede observar la característica típica de la impedancia compleja para las muestras fabricadas (símbolos). En línea se presenta el ajuste de la magnitud $|Z_{eq}|$ y la fase $\varphi(z)$ de las impedancias complejas calculadas por las siguientes ecuaciones [92]:

$$|Z_{eq}| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad (19)$$

$$\varphi(Z) = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (20)$$

donde, $\text{Re}(Z)$ y $\text{Im}(Z)$ vienen dadas por las ecuaciones (14) y (15), respectivamente. En la Tabla XVI se muestran los parámetros ajustados. Para las muestras con mayor

tiempo de ataque se usó el circuito equivalente de la Figura 39 completo (las dos redes en paralelo RC y una red en serie RL), pero para las muestras con menor tiempo de ataque se usó solo una parte del circuito (un solo circuito RC en serie con la resistencia en serie R_S). Se obtuvo que la resistencia en paralelo se incrementa cuando la resistividad de la oblea se incrementa y decrece el tiempo de ataque. Además, las capacitancias se incrementan si la resistividad de la oblea y el tiempo de ataque se incrementan.

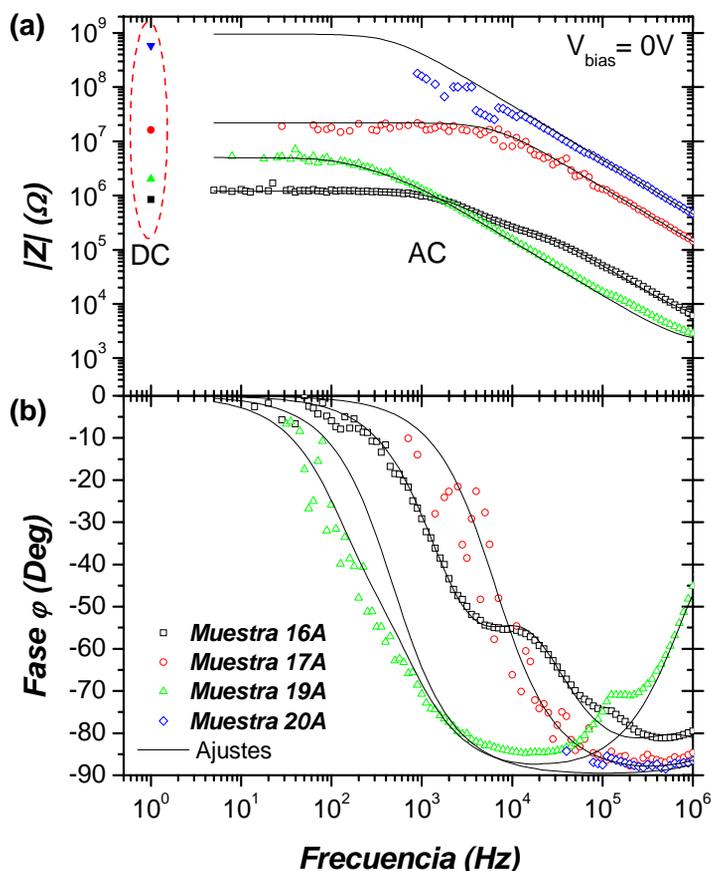


Fig. 43. (a) Magnitud y (b) fase vs. dependencia de la frecuencia de las estructuras Au/PS/Au estudiadas para diferentes resistividades y tiempos de ataques a temperatura ambiente. Los símbolos son las medidas experimentales y las líneas son los valores basados en las ecuaciones (14) y (15).

Tabla XVI. Parámetros ajustados basado en las ecuaciones (14), (15) y (23) para las diferentes resistividades y tiempos de ataque a 0V.

Muestras	TA (s)	ρ (Ωcm)	R_{sh1} (k Ω)	C_1 (pF)	R_{sh2} (k Ω)	C_2 (pF)	L (μH)	R_S (k Ω)	B' (Hz^α)	α
16A	180	4 - 7	156	9.60	1050	50.6	90	2.2	24869.3	0.96
17A	90	4 - 7	18000	1.15	---	---	---	2.2	37472.0	0.98
19A	180	7 - 9	1500	290.00	3500	160.0	30	1.8	633.7	0.85
20A	90	7 - 9	89900	35.00	---	---	---	8.9	101733.3	1.01

A partir de la impedancia compleja Z_{eq} se puede determinar la permitividad compleja de las muestras ϵ_{eq} por medio de la siguiente relación [101]:

$$\epsilon_{eq} = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0} * \frac{1}{Z_{eq}} \quad (21)$$

$$\epsilon' = \frac{\text{Im}(Z)}{\omega C_0 |Z_{eq}|^2}, \quad \epsilon'' = \frac{\text{Re}(Z)}{\omega C_0 |Z_{eq}|^2}, \quad C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{L} \quad (22)$$

donde ϵ' y ϵ'' representan las partes real e imaginaria de la permitividad compleja, respectivamente. $|Z_{eq}|$ es el modulo de la impedancia (ecuación 19) y C_0 (ecuación 16, $L=L_{PS}$ y $C_0=C_1/\epsilon_{PS}$) es la capacitancia geométrica presente a altas frecuencias [107].

La dependencia de la frecuencia de la parte real y la parte imaginaria de la constante dieléctrica es observada en la Figura 44. Se encontraron dos comportamientos presentes en la parte real (Figura 44(a)). A bajas frecuencias existe una relación entre la constante dieléctrica y el espesor como se puede observar una separación entre las muestras con igual tiempo de ataque. A altas frecuencias ($f > 1$ kHz) todas las muestras presentaron el típico comportamiento de relajación (ϵ'

constante), a excepción de la muestra 19A donde ϵ' disminuye cuando la frecuencia se incrementa por encima de los 100 kHz debido a la mayor capacitancia (Figura 44(a)).

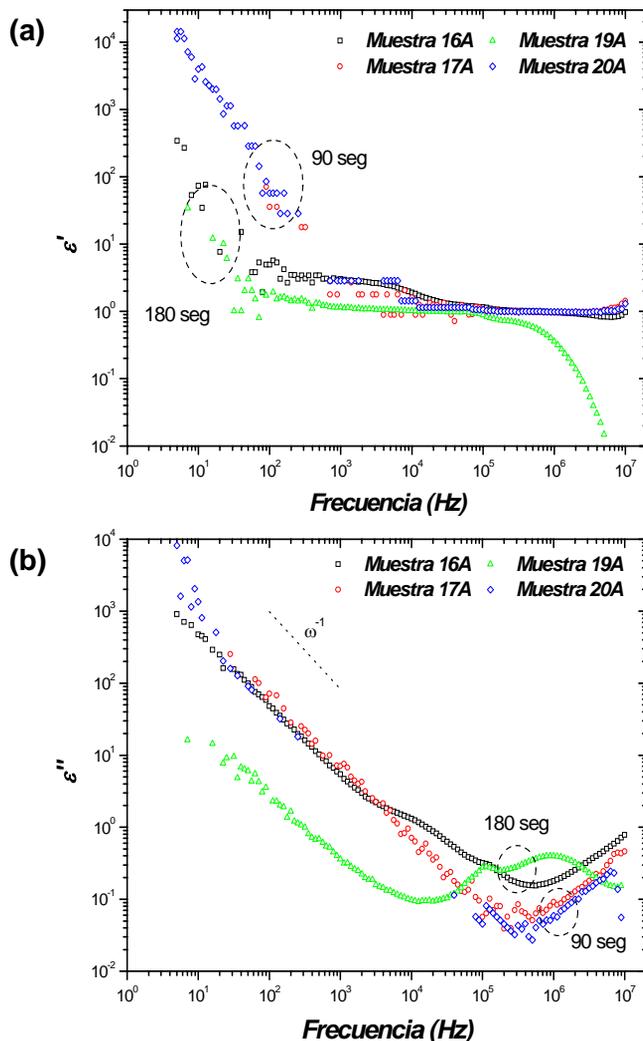


Fig. 44. Dependencia de la frecuencia de la parte real (a) y la parte imaginaria (b) de la función dieléctrica compleja a temperatura ambiente.

Basándonos en la ley de la dinámica de Newton, la parte imaginaria de la propiedad dieléctrica puede ser expresada como [101, 108]:

$$\varepsilon''(\omega) = B'(T)\omega^{-\alpha} \quad (23)$$

donde B' es una constante y α es un exponente que determina la dependencia de la frecuencia del dieléctrico. En la Figura 44(b) se muestra la parte imaginaria de la permitividad que decrementa cuando la frecuencia es incrementada, presentando un valor del exponencial de $\alpha \approx 1$ [101, 108]. En la Tabla XVI encontramos también los valores de B' a bajas frecuencias para las cuatro muestras estudiadas.

3.4.3. Dispositivos sensores de temperatura basadas en silicio poroso

Una de las aplicaciones descrita de la caracterización de los contactos realizados es la de sensor de temperatura (termistor). En la Figura 45 se muestra la característica resistencia – temperatura para cuatro muestras (16A, 17A, 19A y 20A) a 0V. Los resultados se comparan con los reportados en otros trabajos: el Salonen et al [90] con capas de silicio poroso térmicamente carbonizado, de Vasconcelos et al [97] para capas no dopadas de silicio cúbico policristalino SiC, Wasa et al [98] depositando por RF-sputtering SiC, Ben-Chorin et al [91] para capas resistivas anodinadas p^+ - Si y Bade et al [114] para capas de diamantes dopadas.

Esta característica de resistencia – temperatura ($R - T$) para los dispositivos Au/PS/Au pueden ser descrito por la ecuación del termistor:

$$R = R_0 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (24)$$

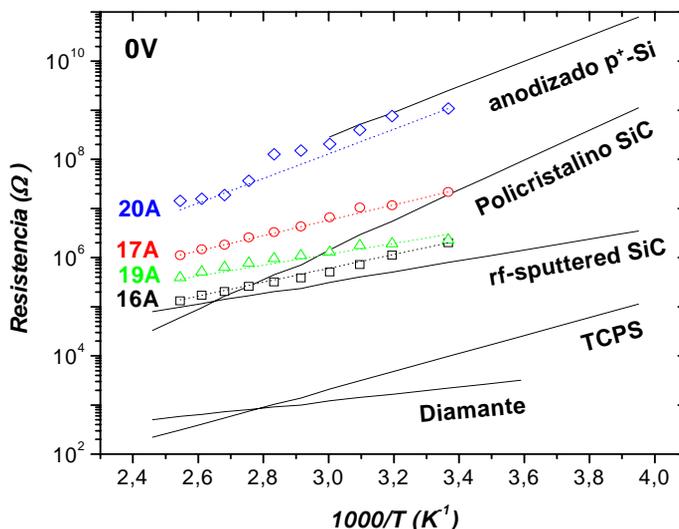


Fig. 45. Comparación de los resultados presentados con otros trabajos en otras referencias (líneas sólidas): TCPS [90], policristalino no dopado de SiC [97], RF sputtered SiC [98], p⁺-Si anodizado [91], y diamante dopado [114]. La ecuación del termistor ajusta (línea) los valores medidos (símbolos) en este trabajo.

donde R_0 es la resistencia medida a $T_0=297$ K y B es la constante del termistor. Además es posible definir el coeficiente de temperatura TC de la resistencia como:

$$TC \left(\frac{\%}{K} \right) = \frac{Ea}{T^2 k \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)} \quad (25)$$

donde Ea es la energía de activación y k es la constante de Boltzmann. Basándonos en las ecuaciones (24) y (25) se realizaron los ajustes para las medidas de los termistores fabricados (línea discontinua en la figura 45). Los valores extraídos para estos parámetros se muestran en la Tabla XVII. El rango de la constante del termistor esta entre 2553 y 5570 K a temperatura ambiente. El coeficiente de temperatura estaba en el rango de 2.9 – 6.3 %/K, en acuerdo con lo reportado en la ref. [90].

Tabla XVII. Parámetros de fabricación y coeficientes del termistor a 0V.

Muestra	Resistividad (Ω cm)	Tiempo de Ataque (s)	R_0 (M Ω)	B (K)	TC (%/K)
16A	4-7	180	2.0	3249	3.7
17A	4-7	90	21.6	3597	4.1
19A	7-9	180	2.3	2553	2.9
20A	7-9	90	1080.0	5570	6.3

La Figura 46 muestra la dependencia con el voltaje aplicada del coeficiente de temperatura y de las energías de activación para los cuatro dispositivos estudiados. Se encontró que la energía de activación para las muestras 16A, 17A y 19A no cambian significativamente con el voltaje aplicado. Por lo tanto se puede asumir que el nivel de Fermi está sujeto alrededor de un nivel determinado de energía. En cambio, la energía de activación para la muestra 20A incrementa desde 0.25 eV a 2 V hasta 0.60 eV a -2 V. Esta dependencia de voltaje sugiere que en esta muestra el nivel de Fermi cambia con voltajes aplicados.

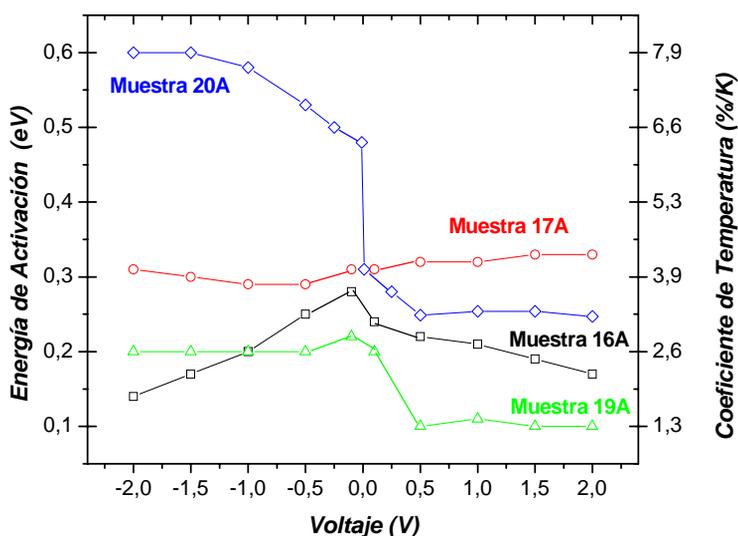


Fig. 46. Coeficientes de temperatura para los dispositivos Au/PS/Au estudiados para diferentes voltajes y energías de activación.

Debido a los cambios que se presentan en la energía de activación con el voltaje aplicado, es posible calcular la densidad de estados (D.O.S) para los dispositivos estudiados por medio del método conocido como paso a paso [13]:

$$D.O.S = \gamma \frac{\Delta V}{\Delta E a} \quad (26)$$

donde γ es una constante que depende de la geometría y de las propiedades dieléctricas del PS, $\Delta V=(V_{i+1}-V_i)$ es la diferencia entre dos voltajes consecutivos y $\Delta E a=(E a_{i+1}- E a_i)$ es la diferencia entre dos energías de activación asociados a dos voltajes consecutivos.

La Figura 47 muestra la distribución de densidades de estados versus las energías de activación para los dispositivos estudiados, calculados por la ecuación (26). Este estudio es cuantitativo puesto que no se asume ningún valor para γ . Se puede observar dos regiones presentes en la distribución de trampas que es usual para semiconductores policristalino y amorfo [115,116]. La primera región presenta los valores de energías de activación bajos ($E a < 0.4$ eV), donde la densidad de estados incrementa exponencialmente cuando la $E a$ decrementa. Este comportamiento es típico de los estados de cola, probablemente debido a los estados localizados en el gap [117]. Este origen es relacionado con las redes continuas de materiales no cristalinos. Las pendientes calculadas para las distribuciones exponenciales corresponden a unas temperaturas equivalentes en el rango de 366 K hasta 1020 K, de acuerdo con otros trabajos [116]. La segunda región es para los valores altos de energías de activación ($E a > 0.4$ eV), donde la densidad de estados permanece casi

constante para diferentes valores de E_a . Este comportamiento es típico de los enlaces sueltos, debido a los defectos de la densidad en el medio del gap.

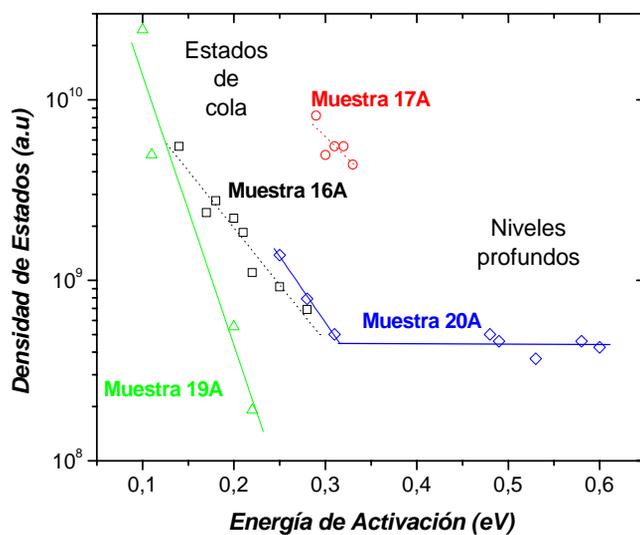


Fig. 47 Distribución de energía del cálculo de los estados localizados usando la ecuación (26) para los dispositivos estudiados.