

Conclusiones de la Tesis

El desarrollo de la tesis es entender los mecanismos de conducción y comportamientos eléctricos y ópticos que presentan en la interfase PS/c-Si en dos estructuras tipo resistiva (Metal/PS/Metal) y tipo diodo (Metal/PS/c-Si/Metal), para fabricar y caracterizar dispositivos semiconductores basados en silicio poroso sobre silicio cristalino.

Para la fabricación de las capas porosa se estableció un proceso con diferentes condiciones las cuales nos permitieron crecer capas porosas sobre distintos sustratos de silicio cristalino, en la cual fuimos desarrollando un control en la densidad de corriente del proceso para así poder mejorar la uniformidad y homogeneidad de las capas porosas. Determinamos que existe una relación en la fabricación de las capas macroporosas sobre sustratos tipo - n ya que incrementando el tiempo de ataque a concentraciones de HF bajas se disminuye la reflectividad normalizada, mejorando así las capas antireflectivas basadas en silicio macroporoso. Para las capas fabricadas sobre sustratos tipo - p, es mas difícil hacer crecer capas macroporosas pero para sustratos muy dopados encontramos que con espesores mas delgados se pueden encontrar bajos valores de reflectividad normalizada. De igual manera se obtuvieron aumentos del espesor de las capas porosas para tipo - p incrementando el tiempo de ataque de HF, a diferencia de las tipo - n que fueron fabricadas en ordenes de minutos estas fueron fabricadas con tiempos del orden de los segundos a concentraciones altas de HF. En conclusión, incrementando el tiempo de ataque de

Conclusiones

HF se incrementa el grosor de la capa y los poros son más grandes, homogéneos y uniformes.

Uno de los principales problemas de los dispositivos semiconductores son los contactos metálicos y el comportamiento eléctrico que para las muestras fabricadas con substratos tipo $-p$ observamos un mejor comportamiento. Se realizaron varias metalizaciones en busca de mejorar estos efectos en las interfases Metal/PS y PS/c-Si donde se estableció que el mejor desarrollo para dispositivos es trabajar con capas mas finas de PS, en la cual para nuestros resultados conseguimos mejorar los contactos metálicos utilizando la técnica de metalización de la evaporación. Obtuvimos para la metalización de Au un comportamiento ohmico para los contactos con las capas porosas lo cual nos permitió obtener un buen comportamiento eléctrico en los dispositivos basado en PS.

Para los dispositivos diodo Metal/PS/c-Si/Metal se obtuvieron resultados como factores de idealidad altos tanto para los capas macroporosas como las microporosas fabricadas con diferentes soluciones de HF, corrientes de oscuridad bajas permitiendo eliminar las posibles corrientes de fuga, rectificación Schottky de ordenes de magnitud, corrientes de saturación que aumenta con el incremento del ataque electroquímico comparables con diferentes trabajos reportados por otros grupos recientemente. Igualmente para los dispositivos Metal/PS/Metal (MSM), como se ha podido observar desde dispositivos sensores ópticos como térmicos fueron desarrollados con estos parámetros basándonos de diferentes modelos eléctricos y ecuaciones que nos permitieron llegar ha los resultado publicados tales como energías de activación del orden 0.25 eV, densidades de estados para muestras fabricadas con pocos tiempos de ataque del orden de los segundos, Para completar el estudio deferentes análisis tanto en DC como en AC fueron determinantes para poder

llegar a un buen entendimiento de comportamiento de los dispositivos semiconductores basados en PS. Se obtuvieron los parámetros eléctricos que controlan el comportamiento AC en los resistores Au/PS/Au en los cuales el modelo eléctrico general permite ajustar tanto como los valores de la conductancia y capacitancia al igual que la impedancia compleja para las muestras, dando a conocer la dependencia del voltaje en las capacitancia internas de la muestra, también determinamos el comportamiento dieléctrico dando a conocer la dependencia con la frecuencia.

Los dispositivos fabricados como sensores de temperatura son comparables con los resultados obtenidos en otros trabajos tanto para otros materiales como para capas porosas de otros grupos de investigación. La dependencia de la temperatura de la resistencia de los termistores muestran un comportamiento lineal lo cual nos permite decir que el comportamiento es ohmico.

Los resultados de los dispositivos fabricados fueron establecidos primero entendiendo los mecanismos que controlan dichas capas porosas, fueron obtenidas propiedades ópticas como las eléctricas, con el fin de poder comprender los mecanismos que controlan el comportamiento eléctrico de las capas porosa, con este motivo se realizaron diversos estudios tanto para el contacto Metal/PS como para la unión PS/c-Si. Se obtuvieron diferentes comportamientos tanto para las capas gruesas de silicio macroporoso como para las capas delgadas, para las capas macroporosas fabricadas como capas antireflectivas ARC obtuvimos buenos resultados tanto para las capas fabricadas sobre obleas tipo - n y tipo - p de silicio cristalino, que cuando se incrementa el tiempo de ataque se puede disminuir los valores de reflectividad normalizada, para ambos se obtuvieron valores por debajo del 1% de la reflectividad normalizada ya que como se dijo antes al mejorar la

porosidad de la capa permite que exista una mayor absorción de la luz y por esto mejorar la reflectividad.

Se obtuvieron dispositivos fotodetectores con corrientes de oscuridad bajos comparados con otros trabajos lo cual permitió la detección de un rango de luz blanca y en el rango espectral a dos longitudes de onda tanto en el rango cercano al IR y en el visible cercano al ultravioleta. Los valores de fotocorriente para los fotoconductores son mas elevadas para el rango de potencia medidos, al igual se puede decir que estos dispositivos poseen una respuesta rápida en la detección pero se necesita mejorar el dispositivo pensando en optimizarla detección y en lo posible poder ser selectivo.

En el curso de la tesis se desarrollaron diversas aplicaciones tanto eléctricas como ópticas basadas en PS/c-Si obteniendo resultados comparables con los reportados por otros autores. Las investigaciones se centraron en entender el comportamiento metal/PS con contactos metálicos depositados por dos diferentes técnicas de metalización, en la cual dependiendo del tipo y resistividad de la oblea obtenemos diferentes morfologías que me permiten comprender los diferentes comportamientos en presencia de la temperatura y de la luz; buscando el desarrollo de los dispositivos tales como termistores y fotodetectores.

PUBLICACIONES

Revistas Internacionales.

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*AC Impedance analysis of Au/porous silicon contacts*” Microelec. Engineering. Aceptado en agosto del 2006 editorial Elsevier.

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*Thermistors based on porous silicon*”, Enviado a Physica E (2006)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Ferrè-Borrull, J. Pallarès, “*Electrical and optical characterization of porous silicon/p-crystalline silicon heterojunction diodes*” Enviado a Semicond. Sci. Technol (2006)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*Electrical characterization of Au/Porous silicon contacts*”, Enviado a Phys. Stat. Solid c (2006)

Congresos Internacionales.

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, X. Vilanova, J. Pallarès, “*Fabrication and Characterization of Macroporous Silicon on Crystalline Silicon Based Devices*”, PSST04 4th Porous Semiconductors Science and Technology, Cullera – España (2004)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*Design of macroporous silicon antireflection coatings*”, EDS05 Electronics Devices and Systems, Brno – Republica Checa (2005)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Ferrè-Borrull, J. Pallarès, “*Photodetectors based on porous silicon*”, Eurosensors05 XIX International conference of Sensors, Barcelona – España (2005)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*AC Impedance analysis of Au/porous silicon contacts*”, MAM-2006 Materials for Advanced Metallization, Grenoble – Francia (2006)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*Electrical characterization of Au/Porous silicon contacts*”, PSSST06 5th Porous Semiconductors Science and Technology, Sitges – España (2006)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*Thermistors based on porous silicon*”, E-MRS2006 Symposium: C Silicon Nanocrystals for Electronics and Sensing Applications, Nice – Francia (2006)

Congresos Nacionales.

F. Fonthal, T. Trifonov, R. Cabre, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Pallarès, “*Electrical and optical characterization of macroporous silicon on crystalline silicon diodes*”, CDE-2003 4th Conferencia Española de Dispositivos Electrónicos, Calella – España (2003)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, X. Vilanova, J. Pallarès, “*Macroporous silicon based devices: Gas sensor and antireflective coating for silicon solar cells*”, Ph.D Students’ Meeting on Electron Devices and Microelectronics, Tarragona – España (2003)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, X. Vilanova, J. Pallarès, “*Fabrication and Characterization of Humidity and NH₃ Sensors with Macroporous Silicon Active Layer*”, NPSW-2004 I Nanoelectronic and Photonic Systems Workshop, Tarragona – España (2004)

F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodríguez, L.F. Marsal, J. Ferrè-Borrull, J. Pallarès, “*Porous Silicon Devices: Thermo electrical characterisation and photosensitivity properties*”. NPSW-2005 II Nanoelectronic and Photonic Systems Workshop, Tarragona – España (2005)

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

REFERENCIAS

- [1] D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. **105** 402 (1958)
- [2] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57** 1046 (1990)
- [3] *Properties of porous silicon*, Ed. by L.T. Canham, (emis datareviews INSPEC, London, UK, 1997)
- [4] V.P. Parkhutik, Solid Stat. Elec. **43** 1121 (1999)
- [5] L. Pavesi, M. Ceschini, G. Mariotto, E. Zanghellini, O. Bisi, M. Anderie, L. Calliari, M. Fedrizzi, L. Fedrizzi, J. Appl. Phys. **75** 1118 (1994)
- [6] M. Ben-Chorin, A. Kux, I. Schechter, Appl. Phys. Lett. **64** 481 (1994)
- [7] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, J. Appl. Phys. **77** 4482 (1995)
- [8] R.J. Martín-Palma, J. Pérez-Rigueiro, J.M. Martínez-Duart, J. Appl. Phys. **86** 6911 (1999)
- [9] A.J. Simons, T.I. Cox, M.J. Uren, P.D.J. Calcott, Thin Solid Films **255** 12 (1995)
- [10] A. Diligenti, A. Nannini, G. Pennelli, F. Pieri, Appl. Phys. Lett. **68** 687 (1996)
- [11] M. Theodoropoulou, P.K. Karahaliou, C.A. Krontiras, S.N. Georga, N. Xanthopoulos, M.N. Pisanias, C. Tsamis, A.G. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. **96** 7637 (2004)
- [12] L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, A.F. Orlov, E.A Petrova, B. Unal, D.G. Yarkin, J. Appl. Phys. **90** 4148 (2001)
- [13] L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, V.S. Kasatochkin, E.A Petrova, B. Unal, D.G. Yarkin, J. Appl. Phys. **90** 4543 (2001)
- [14] D.G. Yarkin, L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, I.P. Zvyagin, Semicond. Sci. Technol. **19** 100 (2004)
- [15] C. Baratto et al, Sens. Actuators B: Chem. **68** 74 (2000)

- [16] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, L. Boarino, A.M. Rossi, G. Amato, *Thin Solid Films* **391** 261 (2001)
- [17] L. Pancheri, C.J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavesi, *Sens. Actuators B: Chem.* **89** 237 (2003)
- [18] L. Pancheri, C.J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavesi, *Sens. Actuators B: Chem.* **97** 45 (2004)
- [19] M. Björkqvist, J. Salonen, J. Paski, E. Laine, *Sens. Actuators A: Phys.* **112** 244 (2004)
- [20] M. Björkqvist, J. Paski, J. Salonen, V. P. Lehto, *Phys. Stat. Solid (a)* **202** 1653 (2005)
- [21] *Porous Silicon*, Ed. by Z.C. Feng, R. Tsu, (World Scientific, Singapore, Cap. 18, 19, 22, 1994)
- [22] P.M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S.P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J.M.V. Vandyshev, K.D. Hirschmen, *IEEE J. Quantum Elec.* **1** 1126 (1995)
- [23] L. Pavesi, R. Guardini, C. Mazzoleni, *Solid State Comm.* **97** 1051 (1996)
- [24] L.Z. Yu, C.R. Wie, *Electronics Lett.* **28** 911 (1992)
- [25] C. Tsai, K.H. Li, J.C. Campbell, Al Tasch, *Appl. Phys. Lett.* **62** 2818 (1993)
- [26] A.M. Rossi, H.G. Bohn, *Phys. Stat. Solid (a)* **202** 1644 (2005)
- [27] A. Prasad, S. Balakrishnan, S.K. Jain, G.C. Jain, *J. Electrochem. Soc.* **129** 596 (1982)
- [28] P. Vitanov, M. Kamenova, N. Tyutyundzhiev, M. Delibasheva, E. Goranova, M. Peneva, *Thin Solid Films* **297** 299 (1997)
- [29] J.M. Martínez-Duart, R.J. Martín-Palma, *Phys. Stat. Sol. (b)* **232** 81 (2002)
- [30] *Silicon – Based materials and devices properties*, Ed. by H.S. Nalwa, (Academic Press, San Diego, USA, 124 – 190, 2001)
- [31] M.K. Lee, C.H. Chu, Y.H. Wang, *Optics Lett.* **26** 160 (2001)

-
- [32] L.A. Balagurov, D.G. Yarkin, G.A. Petrovicheva, E.A. Petrova A.F. Orlov, S.Ya. Andryushin, J. Appl. Phys. **82** 4647 (1997)
- [33] L.A. Balagurov, D.G. Yarkin, E.A Petrova, Mater. Sci. Engineering: B **69-70** 127 (2000)
- [34] R.J. Martín-Palma, J. Pérez-Rigueiro, R. Guerero-Lemus, J.D. Moreno, J.M. Martínez-Duart, J. Appl. Phys. **85** 583 (1999)
- [35] R.J. Martín-Palma, R. Guerero-Lemus, J.D. Moreno, J.M. Martínez-Duart, A. Gras, D. Levy, Mater. Sci. Engineering: B. **69-70** 87 (2000)
- [36] V.P. Parkhutik, J.M. Albella, J.M. Martínez-Duart, J.M. Gómez-Rodríguez, A.M. Baró, Appl. Phys. Lett. **62** 366 (1993)
- [37] V.P. Parkhutik, Thin Solid Films **276** 195 (1996)
- [38] P. Müller, Pure Appl. Chem. **31** 578 (1972)
- [39] *Photonic bandgap analysis and fabrication of macroporous silicon by electrochemical etching*, Tesis doctoral de Trifon Trifonov, (department d'enginyeria electrònica, elèctrica i automàtica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España, 2005)
- [40] A. Uhler, Bell Syst. Tech. J. **35** 333 (1956)
- [41] R. Memming, G. Schwandt, Surf. Sci. **4** 109 (1966)
- [42] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, J.C. Pfister, J. Electrochem. Soc. **130** 1611 (1983)
- [43] V. Lehmann, F. Föll, J. Electrochem. Soc. **137** 653 (1990)
- [44] S.P. Zimin, Semiconductors **34** 353 (2000)
- [45] M.L. Ciurea, E. Pentia, M. Lazar, A. Belu-Marian, F. Zavaliche, R. Manaila, *IEEE International Semiconductor Conference*, 233 (1996)
- [46] R.L. Smith, S.D. Collins, J. Appl. Phys. **71** R1 (1992)
- [47] H. Gerischer, P. Allongue, V. Kieling, Ber. Bunsenges Phys. Chem. **97** 753 (1993)

- [48] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73** 622 (1985)
- [49] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C* **17** 6535 (1984)
- [50] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, *Appl. Phys. Lett.* **46** 86 (1985)
- [51] J.W. Faust Jr, E.D. Palik, *J. Electrochem. Soc.* **130** 1413 (1983)
- [52] E.D. Palik, Y.M. Bermudez, O.J. Glembocki, *J. Electrochem. Soc.* **132** 135 (1985)
- [53] R.L. Smith, S.F. Chuang, S.D. Collins, *J. Electron. Mater.* **17** 533 (1988)
- [54] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **136** 1561 (1989)
- [55] X.G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **138** 3750 (1991)
- [56] C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, R. Tenne, M. Neumann Spallart, *Electrochim. Acta* **37** 877 (1992)
- [57] X.G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **151** C69 (2004)
- [58] V. Lehmann, G. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58** 856 (1991)
- [59] F. Föll, *Appl. Phys. A* **53** 8 (1991)
- [60] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **59** 304 (1991)
- [61] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, G. Bomchil, *Surf. Sci.* **254** 195 (1991)
- [62] A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *J. Electrochem. Soc.* **138** 3450 (1991)
- [63] N. Koshida, H. Koyama, *Jap. J Appl. Phys.* **30** L1221 (1991)
- [64] A.G. Cullis, L.T. Canham, *Nature* **353** 335 (1991)
- [65] S. Gardelis, J.S. Rimmer, P. Dawson, B. B. Hamilton, R.A. Kubiak, T.E. Whall, E.H.C. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **59** 2118 (1991)

-
- [66] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang, Appl. Phys. Lett. **60** 639 (1992)
- [67] V. Lehmann, Thin Solid Films **255** 1 (1995)
- [68] A. Halimaoui, *Properties of porous silicon*, Ed. by L.T. Canham, (emis datareviews INSPEC, London, UK, 1997)
- [69] P. Kleimann, J. Linnros, S. Petersson, Mater. Sci. and Eng B. **60-70** 29 (2000)
- [70] R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, L. Li, R.A. Levy, Mater. Sci. Engineering: C. **19** 359 (2002)
- [71] A. Rodríguez, T. Trifonov, L.F. Marsal, J. Pallarés, R. Alcubilla, *CDE-2003 4th Conferencia Española de Dispositivos Electrónicos*, Calella – España (2003)
- [72] T. Trifonov, A. Rodríguez, F. Servera, L.F. Marsal, J. Pallarès, R. Alcubilla, Phys. Stat. Sol. (a) **202** 1634 (2005)
- [73] A. Halimaoui, Appl. Phys. Lett. **63** 1264 (1993)
- [74] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc. **140** 2836 (1993)
- [75] R.L. Smith, S.D. Collins, Phys. Rev. A **39** 5409 (1989)
- [76] J. Stumper, L.M. Peter, J. Electroanal. Chem. **309** 325 (1991)
- [77] R.L. Meek, Surf. Sci. **25** 526 (1971)
- [78] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox, T.P. Lynch, Nature **368** 133 (1994)
- [79] L.T. Canham, A.J. Groszek, J. Appl. Phys. **72** 1558 (1992)
- [80] V. Lehmann, U. Gruning, Thin Solid Films **297** 13 (1997)
- [81] V.P. Parkhutik, J. Porous Mater. **7** 97 (2000)
- [82] E.A. Ponomarev, C. Lévy-Clément, J. Porous Mater. **7** 51 (2000)
- [83] C. Lévy-Clément, S.Lust, Phys. Stat. Sol. (a) **182** 17 (2003)
- [84] R.J. Martín-Palma, R. Guerrero-Lemus, J.D. Moreno, J. M. Martínez-Duart Solid Stat. Elec. **43** 1153 (1999)
- [85] L.T. Canham, V.P. Parkhutik, J. Porous Mater. **7** 9 (2000)

- [86] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **35** 1677 (1990)
- [87] Z.Y. Xu, M. Gal, M. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **60** 1375 (1992)
- [88] X.L. Zheng, W. Wang, H.C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **60** 986 (1992)
- [89] L. Tsybeskov, P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **64** 1983 (1994)
- [90] J. Salonen, M. Björkqvist, J. Paski, *Sens. Actuators A: Phys.* **116** 438 (2004)
- [91] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, *Phys. Rev. B* **49** 2981 (1994)
- [92] *Physics of Semiconductor Devices*, Ed. by S.M. Sze, (2nd ed Wiley, New York, 1980)
- [93] É.B. Kaganovich, É.G. Manoïlov, S.V. Svechnilov, *Semiconductors* **33** 327 (1999)
- [94] V. Pacebutas, A. Krotkus, I. Simkiene, R. Viselga, *J. Appl. Phys.* **77** 2501 (1995)
- [95] K. Ait-Hamouda, N. Gabouze, T. Hadjersi, N. Benrekaa, R. Outemzabet, H. Gheraga, K. Beldjilali, Br. Mahmoudi, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* **76** 535 (2003)
- [96] Z. Chen, T.Y. Lee, G. Bosman, *J. Appl. Phys.* **76** 2499 (1994)
- [97] E.A. de Vasconcelos, S.A. Khan, W.Y. Zhang, H. Uchida, T. Katsube, *Sens. Actuators A: Phys.* **83** 167 (2000)
- [98] K. Wasa, T. Tohda, Y. Kasahara, S. Hatakawa, *Rev. Sci. Instrum.* **50** 1084 (1979)
- [99] N. Koshida, M. Nagasu, K. Echizenia, Y. Kiuchi, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2283 (1986)
- [100] A. Straub, R. Gebs, H. Habenicht, S.Trunk, R.A. Bardos, A.B. Sproul, A.G. Aberle, *J. Appl. Phys.* **97** 083703 (2005)
- [101] L.K. Pan, H.T. Huang, Chang Q. Sun, *J. Appl. Phys.* **94** 2695 (2003)
- [102] *Dielectric Relaxation in Solids*, Ed. by A.K. Jonscher, (Chelsea Dielectrics, London, 1983)

- [103] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, J. Luminescence **57** 159 (1993)
- [104] V. Parkhutik, E.S. Matveeva, F. Namavar, N. Kalcoran, J. Electrochem. Soc. **143** 3943 (1996)
- [105] E. Axelrod, A. Givant, J. Shappir, Y. Feldman, A. Sa'ar, Phys. Rev B. **65** 165429-1 (2002)
- [106] V. Parkhutik, E.S. Matveeva, R. Díaz Calleja, Electrochimica. Acta. **41** 1313 (1996)
- [107] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, K. Tanaka, J. Appl. Phys. **55** 1012 (1984)
- [108] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, W. Schirmacher, M. Eberhard, Phys. Rev. B **51** 2199 (1995)
- [109] *Semiconductor Sensor*, Ed. by S.M. Sze, (Wiley, New York, 1994)
- [110] D. Deresmes, V. Marissael, D. Stievenard, C. Ortega, Thin Solids Films **255** 258 (1995)
- [111] D. Stievenard, D. Deresmes, Appl. Phys. Lett. **67** 1570 (1995)
- [112] A. Angelescu, I. Kleps, *Semiconductor Conferencie. CAS '98 Proceedings. 1998 International*, **2** 447 (1998)
- [113] L.F. Marsal, J. Pallarès, X. Correig, J. Calderer, R. Alcubilla, Semicond. Sci. Technol. **11** 1209 (1996)
- [114] J.P. Bade, S.R. Sahaida, B.R. Stoner, J.A. von Windheim, J.T. Glass, K. Miyata, K. Kobashi, Diamond Relat. Mater. **2** 816 (1993)
- [115] L.F. Marsal, J. Pallarès, X. Correig, M. Domínguez, D. Bardés, J. Calderer, R. Alcubilla, Diamond Relat. Mater. **6** 1555 (1997)
- [116] J. Pallarès, L.F. Marsal, X. Correig, J. Calderer, R. Alcubilla, Solid State Elec. **41** 17 (1997)
- [117] M. Hack, M. Shur, J. Appl. Phys. **54** 5858 (1983)
- [118] R. Guerero-Lemus, C. Hernández-Rodríguez, F. Ben-Hander, J.M. Martínez-Duart, Solar Energy Mater. & Solar Cells **72** 495 (2002)

- [119] S. Strehlke, S. Bastide, J. Guillet, C. Levy-Clément, Mater. Sci. Engineering: B **69-70** 81 (2000)
- [120] R. Brendel, R. Auer, H. Artmann, Prog. Photovolt. Res. Appl. **9** 217 (2001)
- [121] D. Scholten, R. Horbelt, W. Kintzel, R. Brendel, Thin Solid Films **403-404** 287 (2002)
- [122] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok, Appl. Phys. Lett. **61** 459 (1992)
- [123] L. Pavesi, R. Guardini, P. Bellutti, Thin Solid Films **297** 272 (1997)
- [124] Z. Gaburro, P. Bellutti, L. Pavesi, Phys. Stat. Sol. (a) **182** 407 (2000)
- [125] S.K. Lazarouk, P.V. Jaguiro, A.A. Leshok, V.E. Borisenko, Physica E **16** 495 (2003)
- [126] R.J. Martín-Palma, L. Vazquez, P. Herrero, J.M. Martínez-Duart, M. Schenell, S. Schaefer, Opt. Mater. **17** 75 (2001)
- [127] R.Yu. Holiney, L.A. Matveeva, E.F. Venger, A.O. Livinenko, L.A. Karachevtseva, Appl. Surf. Science **172** 214 (2001)
- [128] L.Z. Yu, C.R. Wie, Sens. Actuators A: Phys. **39** 253 (1993)
- [129] M.K. Lee, Y.C. Tseng, C.H. Chu, Appl. Phys. A. **67** 541 (1998)
- [130] J.P. Zheng, P.T. Charbel, H.S. Kwok, Electrochemical and Solid State Lett. **3** 338 (2000)
- [131] *Photovoltaics Materials*, Ed. by R.H. Bube, (Imperial College Press, London UK, 41-57, 1998)
- [132] P. Menna, G. Di Francia, V. La Ferrara, Solar Energy Mater. & Solar Cells **37** 13 (1995)
- [133] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus, K. Grigoras, C. Levy-Clément, Thin Solid Films **297** 291 (1997)
- [134] V. Bright, E. Kolesar, D. Sowders, Opt. Eng. **36** 1088 (1997)

- [135] L. Stalmans, J. Poortmans, H. Bender, M. Caymax, K. Said, E. Vazsonyi, J. Nijs, R. Mertens, Prog. Photovolt. Res. Appl. **6** 233 (1998)
- [136] S. Strehlke, S. Bastide, C. Levy-Clément, Solar Energy Mater. & Solar Cells **58** 399 (1999)
- [137] V.Y. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych, P. Panek, Solar Energy Mater. & Solar Cells **72** 291 (2002)
- [138] K. Drabczyk, P. Panek, M. Lipinski, Solar Energy Mater. & Solar Cells **76** 545 (2003)
- [139] M. Lipinski, S. Bastide, P. Panek, C. Lévy-Clément, Phys. Stat. Sol. (a) **197** 512 (2003)
- [140] Z. Matic, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, Phys. Stat. Sol. (a) **182** 457 (2000)
- [141] R.R. Bilyalov, L. Stalmans, L. Schirone, C. Levy-Clément, IEEE. Trans. Eletron. Devices **46** 2035 (1999)
- [142] R.R. Bilyalov, R. Lüdemann, W. Wettling, L. Stalmans, J. Poortmans, J. Nijs, L. Schirone, G. Sotgiu, S. Strehlke, C. Levy-Clément, Solar Energy Mater. & Solar Cells. **60** 391 (2000)
- [143] E. Bhattacharya, P. Ramesh, C.S. Kumar, J. Porous Mater. **7** 299 (2000)
- [144] M.K. Lee, Y.H. Wang, C.H. Chu, IEEE J. Quantum Electronics. **33** 2199 (1997)
- [145] L.A. Balagurov, et al, Solid Stat. Elec. **45** 1607 (2001)
- [146] L.A. Balagurov, et al, Solid Stat. Elec. **47** 65 (2002)
- [147] Z.N. Adamian, et al. Solar Energy Mater. & Solar Cells. **64** 347 (2000)



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

*Departament d'Enginyeria Electrònica, Elèctrica i Automàtica.,
Group of Nanoelectronic and Photonic Systems NePHoS*

***FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
DISPOSITIVOS BASADOS EN SILICIO POROSO
SOBRE c-Si:***

Aplicaciones Eléctricas y Ópticas.

***Tesis presentada para optar por el título de:
Doctor en Ingeniería Electrónica (Ph.D)***

por

Faruk Fonthal Rico

Director: Dr. Josep Pallarès Marzal

Tarragona, España 2006

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

Tabla de Contenido.

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
1. Introducción	7
1.1. Objetivos	11
2. Proceso de fabricación y caracterización de las capas porosas	19
2.1. Antecedentes del PS	21
2.1.1. Formación del silicio poroso	22
2.1.1.1. Disolución Química	22
2.1.1.2. Cubeta de Anodización	29
2.1.1.3. Condiciones de Anodización	34
2.1.1.4. Morfología del poro	42
2.1.2. Caracterización Morfológica	49
2.1.2.1. Crecimiento y estructuras de PS	49
2.2. Técnicas experimentales	53
2.2.1. Fabricación de capas de silicio poroso	53
2.2.1.1. Silicio macroporoso sobre obleas n-Si	53
2.2.1.2. Silicio meso y macroporoso sobre obleas p-Si	58
2.2.1.3. Silicio microporoso sobre obleas p-Si	61
2.2.2. Tabla resumen de las muestras fabricadas	64
3. Caracterización eléctrica de silicio poroso sobre silicio cristalino	69
3.1. Antecedentes de las características eléctricas DC y AC	69
3.2. Métodos de metalización para dispositivos basados en silicio poroso	73
3.2.1. Tecnología de capa gruesa	75

3.2.2. Tecnología de capa delgada	78
3.3. Contactos metálicos en las capas de silicio poroso	80
3.3.1. Clasificación de las propiedades eléctricas del PS	80
3.3.2. Fenómeno del contacto en la estructura con silicio poroso	84
3.4. Técnicas experimentales	86
3.4.1. Fabricación de contactos por screen printing	87
3.4.1.1. Caracterización eléctrica DC en resistores Metal/PS/Metal	89
3.4.1.2. Caracterización eléctrica DC en diodos Metal/PS/c-Si	93
3.4.2. Fabricación de contactos por evaporación	98
3.4.2.1. Caracterización eléctrica DC en resistores Au/PS/Au	100
3.4.2.2. Caracterización eléctrica DC en diodos Au/PS/p-Si/Al	103
3.4.2.3. Análisis AC de impedancia para Au/PS/Au	105
3.4.3. Dispositivos sensores de temperatura basado en silicio poroso	118
4. Caracterización óptica de silicio poroso sobre silicio cristalino	125
4.1. Antecedentes de las características ópticas	125
4.1.1. Capas antireflectivas basadas en silicio poroso	126
4.1.2. Fotodetectores basados en silicio poroso	128
4.2. Técnicas experimentales	130
4.2.1. Caracterización óptica en superficies antirreflejantes	130
4.2.1.1. Capas antireflectivas ma-PS ARC	134
4.2.2. Caracterización óptica de fotodetectores	139

4.2.2.1. Fotoconductores	140
4.2.2.2. Fotodiodos	142
5. Conclusiones	149
6. Publicaciones	153
7. Referencias	157

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

Agradecimientos

Gracias al apoyo que he recibido por parte del grupo de dispositivos semiconductores (NePHoS) del departament d'Enginyeria Electrònica, Elèctrica i Automàtica de la Universitat Rovira i Virgili (URV), y en especial al Dr. Josep Pallarès por la confianza que ha tenido en mi y por la beca de estudios predoctorales que me otorgaron que me permitió continuar con este proyecto, a la comisión española de ciencia y tecnología (CICYT) bajo el cual hace parte del proyecto No. TEC2002-4184-C02.

He de agradecer también la colaboración que he recibido por parte del grupo de dispositivos semiconductores de la Universidad Politècnica de Catalunya (UPC) por permitirme realizar la parte del proyecto de fabricación de las capas porosas para los dispositivos en el laboratorio de sala blanca del departamento de electrónica.

De todo corazón por la entrega y ayuda a mi familia Gloria Eugenia, Gerardo, Andrei, Danny, Cristina y Andrea, a mis amigos y seres queridos Maria Isabel, Camilo, Irama, Kelly, Alfredo, Mauricio, Edwin, y a Hamdy e Ivaldo amigos y compañeros de trabajo por el apoyo a seguir adelante durante el tiempo de estudio. A los doctores Trifon Tirfonov, Angel Rodríguez y Joaquim Puigdollers de la UPC, y a los doctores Roger Cabré, Xavier Vilanova, Lluís Marsal y Josep Ferré-Borrull de la URV por su colaboración prestada en el desarrollo de esta tesis

*“Dedico esta tesis a mis abuelos doña mercedita y a don ángel
maría cuales siempre están desde el cielo cuidándome, a mis
padres y hermanos por apoyarme a seguir adelante”*

Resumen de la Tesis

Debido a las propiedades eléctricas y ópticas del Silicio Poroso (PS), este es un material ampliamente utilizado para el desarrollo de los dispositivos electrónicos. Por su compatibilidad con la tecnología de fabricación del Silicio, el Silicio Poroso es estudiado hoy en día en diferentes aplicaciones como: elementos activos en circuitos integrados, estructuras electro luminiscentes, dispositivos fotodetectores, dispositivos térmicos y muchas más.

El trabajo que se ha desarrollado como tesis doctoral consiste en estudiar, fabricar y caracterizar estructuras basadas en PS en diferentes medios como el luminoso y el térmico, para 1) establecer sus diferentes comportamientos y 2) desarrollo de dispositivos basados en Silicio Poroso sobre silicio cristalino (PS/c-Si).

La fabricación del Silicio Poroso se ha realizado mediante el método de ataque electroquímico del silicio en soluciones de ácido fluorhídrico. Primero se ha analizado la influencia de los diferentes parámetros del proceso sobre la uniformidad y las dimensiones de las estructuras con el fin de optimizar el proceso de fabricación. En un segundo lugar se ha desarrollado procedimientos de metalización para los diferentes dispositivos a estudiar, por medio de las tecnologías como la de screen printing para contactos de capa gruesa y evaporación para capa delgada.

Para cada grupo de muestras fabricadas se analizaron las propiedades eléctricas y ópticas en dos tipos de estructuras, Metal/PS/c-Si/Metal (diodo) y Metal/PS/Metal (resistor). Las propiedades eléctricas se han estudiado a partir de modelos DC, AC y térmicos. Las propiedades ópticas se han estudiado a partir de modelos de reflectividad normalizada para un rango espectral desde longitudes de onda cercanos al UV hasta longitudes cercanas al IR y modelos como fotodetectores bajos diferentes fuentes luminosas en el rango visible, cercano al UV y al IR. También se ha analizado el comportamiento de los dispositivos fabricados como sensores capaces de detectar cambios de luz o de temperatura mediante la variación de la resistencia o diodo de los dispositivos fabricados.

Capítulo Uno:

Introducción

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

1. **Introducción**

La promoción del silicio como material interesante para la microelectrónica debido a que sus propiedades eléctricas y ópticas permite pensar en realizar estudios de dispositivos basados en Silicio Poroso (PS), ya que posee una compatibilidad con las tecnologías de fabricación del silicio. El silicio poroso se fabrica a partir de una oblea de silicio cristalino por medio de un ataque electroquímico con una solución de HF. Según la densidad y la profundidad de los poros se pueden obtener diferentes propiedades eléctricas y ópticas así como formar uniones p-n semiconductoras. Dependiendo de su comportamiento se pueden utilizar como dispositivos electrónicos. El uso de capas de PS como elementos activos de los dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos requiere que sus propiedades eléctricas y ópticas sean estudiadas. Como su nombre indica, el silicio poroso forma una estructura tipo esponja con columnas y poros interconectados entre si.

Se han realizado numerosos estudios para la formación del PS sobre obleas de silicio cristalino, en donde se observan la variedad de soluciones y de concentraciones de HF utilizadas con el fin de mejorar la formación de los poros en las obleas de c-Si expuesto por los doctores Turner [1], Canham [2,3] y Parkhutik [3,4]. Dos de las aplicaciones mas estudiadas en los dispositivos basados en PS son las eléctricas y las ópticas:

Aplicaciones Eléctricas:

Muchos autores han divulgado la modificación de las características eléctricas del transporte de portadores en la capa porosa desde que se descubrió que PS tiene

una relación superficie/volumen muy larga lo cual resulta conveniente para los sensores. En la actualidad, varios autores siguen estudiando los diferentes mecanismos de conducción que se observan: como el que ocurre cuando hay contacto shocctky por los doctores Pavesi [5], Ben-Chorin [6,7] y Martín-Palma [8], cuando hay contacto ohmico por los doctores Simons [9], Diligenti [10] y Theodoropoulou [11] o cuando se observa corriente limitada por carga espacial de corriente (SCLC) por Balagurov [12-14]. Estos mecanismos son los que controlan el transporte en las capas porosas ya sea por el contacto Metal/PS o por la interfase PS/c-Si.

Sensores de Temperatura

Uno de los principales parámetros para tener en cuenta en la utilización de dispositivos electrónicos es la temperatura. En la actualidad muchos de los dispositivos electrónicos llevan incorporados diferentes sensores de temperatura el cual regulan esta condición mejorando su respuesta. En los últimos años se han reportado diferentes trabajos por los doctores Baratto [15,16] y Gaburro [17,18], donde se estudia la dependencia con la temperatura y la humedad en los sensores basados en PS estableciendo la posibilidad de integrar sensores de humedad y temperatura dentro de chips basados en silicio. Actualmente el grupo de Salonen [19,20] es uno de los grupos de investigación que trabajan en el estudio sobre el comportamiento de dispositivos sensores basados en PS bajo dependencia de la temperatura y la humedad, en el cual han desarrollado capas porosas que permiten obtener coeficientes de temperatura elevados para termistores y respuestas a diferentes humedades para sensores de humedad.

Aplicaciones Ópticas:

La eficiencia luminiscente representa un papel muy importante en el desarrollo de dispositivos basados en PS, tal cual como dispositivos emisores de luz que han sido estudiados por los doctores Feng [21], Fauchet [22] y Pavesi [23], también como fotodetectores por los doctores Yu [24], Tsai [25] y Rossi [26], y como capas antireflectivas para las celdas solares por los doctores Prasad [27], Vitanov [28] y Martín-Palma [29], etc. El primer suceso en donde se presentó un mejoramiento en las propiedades ópticas del silicio, fue cuando se descubrió un eficiente emisor de luz basado en PS [30], donde nanocristales de Si se formaron y produjeron un confinamiento de portadores foto excitados generando un band gap ancho y un incremento en el índice de transición. El segundo logro fue gracias al grupo de Pavesi [3] en 1995, con el desarrollo de las microcavidades para el silicio poroso en la cual la capa activa se sitúa en un resonante óptico formado por dos espejos de PS. El cambio del comportamiento tanto electrónico como el óptico por el uso del PS, mejora la estructura Fabry-Perot formada en las microcavidades.

Conversión de energía y Sensores ópticos

La primera aplicación de un óxido electroquímicamente formado de silicio macroporoso (ma-PS) como capa antireflectiva (ARC) para celdas solares basadas en silicio policristalino fue reportado en 1982 [27]. Esto define el punto de partida en la búsqueda de un proceso simplificado de fabricación de ma-PS para obtener ARC y estructuras con un emisor selectivo. Los materiales extensamente más utilizados para la fabricación de ARC son por ejemplo SiO_2 , Si_3N_4 , Ta_2O_3 .

Desde la década de los 90 se han venido reportando la fabricación de dispositivos fotodetectores basados en PS. Yu y Wie [24] fueron unos de los pioneros en fabricar una estructura de metal-semiconductor-metal (MSM) como un

detector fotoconductor con una respuesta espectral buena a una longitud de onda de 628 nm, en los últimos años se han reportado resultados de fotodiodos con respuesta espectral en el rango infrarrojo a una longitud de onda de 1,55 μm [31] y con corrientes de oscuridad bajos [26].

Basándonos en estos puntos anteriormente expuestos en esta tesis sobre los diferentes aplicaciones tanto eléctricas como ópticas basadas en PS, se ha desarrollado un estudio de la fabricación de capas de silicio poroso sobre silicio cristalino para estructuras metal-semiconductor-metal y metal/PS/c-Si/metal, Además se han estudiado las propiedades eléctricas y ópticas para cada estructura fabricada en diferentes aplicaciones (como capas antireflectivas, fotodetectores y termistores). Para realizar este estudio nos apoyaremos en trabajos de otros grupos de investigadores como de los doctores Pavesi [5,23], Balagurov [32,33], Martínez-Duart [34,35], Parkhutik [36,37] entre otros. Se han realizado investigaciones del comportamiento eléctrico, óptico y térmico de las estructuras basadas en PS tanto en DC y como en AC con varios metales como AlAg, Au, Ag, utilizándolos como contactos sobre la superficie de la capa porosa.

Este estudio representa un papel muy importante en el desarrollo de futuros dispositivos basados en PS. Las estructuras que estudiamos son de más bajo coste y su fabricación permite desarrollar una técnica conveniente para realizar sensores pequeños y más eficientes usados en la microelectrónica.

Para realizar el estudio se han propuestos los siguientes objetivos con el fin de lograr un buen entendimiento de los dispositivos basados en el silicio poroso:

1.1. Objetivos:

Los objetivos principales de la tesis se pueden agrupar en tres bloques principales:

✓ Desarrollo del proceso de fabricación y caracterización morfológica para las capas de silicio poroso.

- Este primer estudio comprende establecer los métodos de fabricación de las capas porosas sobre silicio cristalino, dependiendo de los parámetros del proceso para poder obtener un mecanismo para la formación de poros con la geometría y dimensiones deseadas. Se optimizará los procesos de fabricación para los diferentes substratos de silicio a utilizar tipo – n y tipo – p con diferentes resistividades con el fin de desarrollar dispositivos con unas mínimas condiciones de fabricación y bajo coste.
- *Caracterización Morfológica:* Para poder obtener buenos dispositivos basados en PS el primer paso que debemos analizar es la capa de PS. Para establecer la morfología de la misma como diámetros de los poros, profundidad de los poros y la uniformidad y homogeneidad de la capa se realizarán estudios por medio de la técnica SEM para diferentes tipos de substratos de Si y diferentes condiciones de fabricación donde podremos determinar la formación de las capas para los dispositivos.

Objetivos

✓ Metalización y caracterización eléctrica en estructuras Metal/PS/Metal y Metal/PS/c-Si/Metal.

- Se realizará metalizaciones tanto de capa gruesa como capa delgada por medio de las técnicas screen printing y evaporación, respectivamente. Con el fin de obtener un buen contacto con la capa porosa se realizarán pruebas con diferentes metales entre los cuales está la plata (Ag), aluminio – plata (AlAg), y el oro (Au).
- *Caracterización Eléctrica:* Estudiaremos las propiedades eléctricas para las capas porosas con el fin de establecer el mejor metal para los contactos tanto frontales como posteriores. Realizaremos medidas en DC utilizando un analizador de parámetros HP 4145B con el cual podremos determinar las características corriente-voltaje (I-V) típicas para los dispositivos y por medio de un sistema controlado de temperatura podremos realizar curvas (I-V-T) con el fin de obtener los mecanismos de conducción y los parámetros físicos que controlan el contacto Metal/PS y la interfase PS/c-Si. Para las medidas en AC utilizaremos un analizador de impedancias HP 4192A para poder establecer la dependencia con la frecuencia de los dispositivos fabricados como también podremos estudiar el comportamiento de las constantes ópticas dieléctricas de los dispositivos fabricados. Se establecerá modelos eléctricos que expliquen parámetros físicos tales como factor de idealidad, resistencias de capa, energías de activación, corrientes de oscuridad entre otros, con el fin de entender el comportamiento de los mecanismos de conducción presentes en los dispositivos fabricados.
- *Aplicación Eléctrica:* Para la aplicación de sensores de temperatura como los termistores en estructuras Au/PS/Au, realizaremos investigaciones con el fin de

obtener la dependencia y diferentes comportamientos de las capas porosas en función de la temperatura. Obtendremos los parámetros y constantes típicas de estos dispositivos como coeficiente de temperatura y constante del termistor, al igual podremos comparar su comportamiento con otros sensores de temperatura fabricados con diferentes materiales.

- ✓ Caracterización óptica en estructuras Metal/PS/Metal y Metal/PS/c-Si/Metal.
 - *Caracterización Óptica:* Por medio de un sistema de medición espectral (monocromador) analizaremos la reflexión normalizada en un rango espectral de 200 a 1100 nm, para un ángulo de 45°. Por medio de un sistema de tres fuentes luminosas estudiaremos el comportamiento de los fotodetectores (fotodiodos y fotoconductores), estableciendo las diferentes longitudes de onda en las cuales estos fotodetectores funcionan. Estableceremos el tiempo de respuesta de estos dispositivos por medio de señales conmutadas (pulsos) en las cuales observaremos su comportamiento a diferentes potencias ópticas.
 - *Aplicación Óptica:* Para la aplicación de capas antireflectantes en estructuras PS/c-Si realizaremos diferentes mediciones sobre diferentes zonas de la oblea, para determinar el porcentaje de absorción de energía luminosa en un rango de longitud de onda entre 200 a 1100 nm. También para el estudio de las estructuras Au/PS/Au y Au/PS/p-Si/Al como fotoconductores y fotodiodos, respectivamente realizaremos investigaciones con el fin de obtener corrientes de oscuridad bajos y determinaremos las longitudes de onda en las cuales los dispositivos detectan al igual que obtendremos el tiempo de respuesta de los fotodetectores.

La tesis doctoral presentada es dividida en tres capítulos centrales en donde expondremos los resultados obtenidos con el fin de poder cumplir los objetivos antes expuestos.

El capítulo dos detalla el proceso de fabricación y caracterización de las capas porosas, en donde se explican los pasos para la formación de las capas porosas desde la disolución química del silicio con el HF, cubeta de anodización y las condiciones que se necesitan para la formación de los poros. Se muestra también la caracterización morfológica en donde se puede observar las diferentes morfologías presentes en las muestras fabricadas para los dos tipos de silicio cristalino tipo - n y tipo - p.

En el capítulo tres se explican los diferentes métodos de metalización que se utilizan para depositar los metales a utilizar como contactos de capa gruesa y capa delgada, además de las diferentes caracterizaciones eléctricas tanto en DC como en AC que se deben realizar para el estudio de los dispositivos fabricados. Se puede observar en este capítulo los diversos resultados de los comportamientos de las propiedades eléctricas en DC y en AC que presentan los dispositivos fabricados tanto resistores (metal/PS/metal) como diodos (metal/PS/c-Si/metal). También se puede determinar los mecanismos de conducción que controlan el contacto del metal con la capa porosa por medio de modelos eléctricos y ecuaciones que nos permiten determinar los diferentes parámetros físicos presentes en las estructuras estudiadas. Finalmente se muestra los resultados obtenidos como aplicación eléctrica para los termistores fabricados comparados con otros termistores fabricados con PS y otros materiales.

El capítulo cuatro detalla las diferentes caracterizaciones de las propiedades ópticas presentes en las capas porosas como la absorción de la luz que está relacionada con la reflectividad normalizada, la detección de luz en el rango espectral y las fotocorrientes obtenidas a diferentes potencias ópticas. Se pueden observar las diferentes caracterizaciones realizadas para los dispositivos fabricados como aplicaciones ópticas, tanto las capas antireflectivas (ARC) para los diferentes substratos de silicio tipo - n y tipo - p comparándolas con otros trabajos publicados. Al igual que las ARC también se muestran los resultados obtenidos para la detección de luz con diferentes fuentes luminosas al igual para diferentes potencias ópticas.

En el capítulo cinco se exponen las conclusiones finales obtenidas para el trabajo presentado en la tesis doctoral, en el capítulo seis se presentan las publicaciones obtenidas donde se han reportado los diferentes resultados presentados en la tesis doctoral y para finalizar las referencias utilizadas como base para realizar los estudios y los diferentes análisis.

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

Capítulo Dos:

Fabricación y caracterización de las capas porosas

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

2. Proceso de fabricación y caracterización de las capas porosas

El Silicio Poroso es obtenido por medio de ataques electroquímicos en soluciones de HF. En sentido general un poro es una formación agujero la cual tiene una profundidad y una anchura. Muchas de las capas porosas son de unos pocos μm de profundidad y los poros están generalmente formados uno al lado del otro y pueden estar interconectados en algún grado (Figura 1). La caracterización individual de los poros es realizada frecuentemente por técnicas como TEM (Transmission electron microscopy) y SEM (Scanning electron microscopy) para determinar la forma y el tamaño del poro.

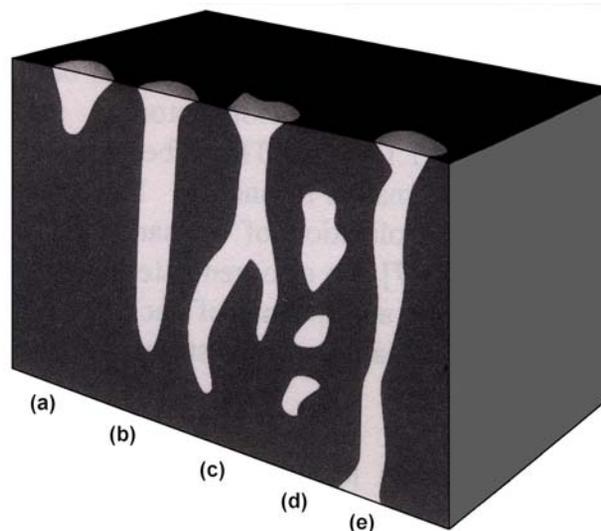


Fig. 1. Tipo de poros: (a) pequeños de poca profundidad, (b) largos con gran profundidad, (c) interconectados, (d) poros cerrados dentro del sustrato y (e) poros abiertos que atraviesan el sustrato.

Porosidades cerradas son creadas por reconstrucción inducida térmicamente en las redes del poro o poros cerrados que crecen dentro del sustrato (Figura 1(d)). Otros poros son los abiertos que atraviesan la oblea, pueden ser realizados en estructuras tipo membrana por otra anodización extendidas de la oblea (Figura 1(e)).

La Tabla I muestra la clasificación del tipo del tamaño del poro según su rango de ancho del poro en nm, la cual es establecida en la guía IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [38].

Tabla I. Clasificación IUPAC del tamaño del poro [38].

Ancho de Poro (nm)	Tipo de Poro	J (mA/cm²)	Solución de HF (%)	Tiempo de Ataque (min.)
≤ 2	Micro	100	HF:H ₂ O (25%)	1
2 – 50	Meso	50	HF:C ₂ H ₅ OH (10%)	3 – 30
> 50	Macro	5	HF:H ₂ O (2.5%)	15 – 25

Claramente, el tamaño del poro solo tiene un sentido preciso cuando la forma del poro es bien definida y conocida, como por ejemplo para bajas porosidades de silicio macroporoso y algunos casos de mesoporoso, pero para la forma del microporoso es difícilmente definirla.

La morfología del poro se usa como un identificador colectivo para las propiedades de la forma del poro (ramificado, pulimento, alisado, etc.), orientación e interconectado de los poros entre otros. Es muy difícil de caracterizar sistemáticamente la

morfología de PS, que tiene detalles muy ricos con respecto a las variaciones en el tamaño de poro, forma y la distribución espacial [39].

2.1. Antecedentes del Silicio Poroso

El silicio poroso (PS) fue primero observado por Uhler [40] en 1956, debido a la formación de capas porosas en la superficie de substratos cristalinos de silicio (c-Si) durante el electropulimiento del silicio en ataques con ácido fluorhídrico (HF). Luego, el silicio poroso es estudiado en detalle por Turner [1] en 1958, el cual encuentra que el silicio poroso es formado electroquímicamente por una densidad de corriente crítica, la cual incrementa con la concentración de HF y la temperatura, observando una capa gruesa y apariencia cristalina. Fue el primero en especular que esas capas crecidas en la superficie se debían al subfluorido de silicio (SiF_2) durante la disolución anódica. Luego, Memming y Schwandt [41] en 1966 reportaron la obtención de capas oscuras debido a la redeposición proveniente del SiF_2 . Desde 1971 las publicaciones sobre silicio poroso se han incrementado rápidamente. En 1983 Bomchil et al [42] demostraron que el diámetro del poro puede ser menor a 2 nm. En 1990 fue reportado por Lehmann y Föll [43] el crecimiento de macroporos en un patrón arbitrario usando una pre-estructura tipo - n y Canham reportó la eficiencia en capas atacadas sobre el Si [2], y fue el pilar para descubrir el enfoque del silicio poroso sobre las aplicaciones optoelectrónicas [3].

Los substratos del silicio son cristales de alta calidad, con bajas densidades de defectos, con un volumen muy bajo de impurezas y una cantidad controlada de dopantes. La superficie se puede también preparar en la escala atómica por los métodos estándares usados en microelectrónica. Los doctores Zimin [44] y Ciurea [45] reportaron que la formación de poros es unidireccional en materiales ideales que actúan como electrodos.

De hecho, una gran variedad de morfologías de la capa (el diámetro del poro, el ancho del poro, la dirección, etc.) se puede obtener con el solo silicio cristalino, según el sustrato (la orientación de la superficie, nivel y tipo de dopado) así como la composición de las soluciones acuosas (pH, concentración del HF). Estas dependencias fueron reportadas primero por los doctores Smith y Collins [46].

Así, el propósito del capítulo de fabricación de la tesis es comprender los mecanismos responsables de la formación y propagación del poro centrándose en la disolución química, celdas de anodización y las condiciones físicas que controlan la formación de las capas, aspectos esenciales para la morfología con el fin de fabricar capas porosas para los dispositivos electrónicos

2.1.1. Formación del silicio poroso

Para poder realizar la fabricación de capas porosas los principales puntos que hay que tener en cuenta son: disolución química, cubeta de anodización, condiciones de anodización para obtener una morfología del poro. La dilución química nos permite entender la reacción que tiene la oblea de silicio con la solución de HF, en la cual por medio de una buena cubeta de anodización y controlando las condiciones de anodización como la iluminación, la composición de la solución, la concentración de HF y la densidad de corriente crítica se logran obtener capas porosas uniformes y homogéneas.

2.1.1.1. Disolución Química

Diferentes teorías han sido reportadas para explicar los mecanismos de formación del silicio poroso [1,41-47]. Beale et al [48] propusieron la teoría que el flujo de corriente se enfoca en la punta del poro, y localmente realiza la disolución allí. Históricamente, Beale et al [48-50] notaron que el silicio poroso formado fue de

tipo – p acercándose al silicio intrínseco ($\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$) y concluyeron que las regiones del interporo estaban desprovistas de portadores debido a las regiones de agotamiento ínter cruzadas. La corriente se dirige selectivamente hasta las puntas de los poros como resultado de la alta resistencia, agotando la estructura porosa. La principal ventaja del modelo de Beale es su construcción en términos familiares en la terminología del estado sólido, es decir, diagrama de energía de bandas, barrera schottky y regiones de agotamiento.

Beale et al [48,49] proponen que en la superficie del silicio existe una alta densidad de defectos superficiales, probablemente estos defectos también podrían suministrar una alta captura por recombinación en la sección transversal, en contradicción con los datos disponibles por otros autores [51,52]. Además, la formación del poro también ocurre en otros semiconductores como el GaAs y Ge [48], cuya interfase no poseen necesariamente dichos defectos.

Otra teoría, es la de difusión limitada, la cual describe la formación del silicio poroso en términos de un recorrido de electrones aleatorio. Durante la formación del poro, un hueco se difunde en la superficie más cercana del silicio y no en la superficie oxidada que se encuentra en contacto con el aire. Una perspectiva completamente equivalente es un electrón inyectado que se difunde lejos de la superficie de silicio. La naturaleza del recorrido aleatorio presenta las puntas de poro como el sitio de contacto más probable para que una partícula se difunda [53], y proporciona una disolución selectiva semejante en irregularidades de la superficie como hace la teoría de Beale.

Las diferentes morfologías del poro son controladas por la característica de la difusión limitada (la cual es una función de la concentración del dopante, voltaje, etc.). Esta descripción es similar a la teoría de agregación de difusión limitada la cual desde la década de los 90 ha recibido una considerable atención en el campo del crecimiento, transiciones secundarias de la fase, electroquímica, y la estructura de la proteína y el polímero. El agotamiento del semiconductor ocurre naturalmente por el consumo de reactantes (la producción de productos) en la interfase silicio/solución. Ambas teorías la de Beale [48] y la de difusión limitada [53] proporcionan explicaciones convincentes para la formación del silicio poroso, pero poseen mecanismos aparentemente divergentes de generación de poro. Sin embargo cualquier diferencia entre las dos teorías es sólo aparente. En la realidad, existe una equivalencia entre las dos teorías que surge de una equivalencia matemática entre las distribuciones de los campos eléctricos.

Los doctores Turner [1], Memming y Schwandt [41] propusieron otra teoría en donde existe la disolución de silicio en dos regiones en la característica corriente – voltaje. Una es la formación del silicio poroso la cual es asociada con la disolución directa de los átomos de silicio y la reacción divalente como se muestra en la ecuación (1). La otra región es el electropulimiento el cual ha sido asociado con la disolución indirecta a través de la formación y disolución de la capa de óxido y la reacción tetravalente como se muestra en la ecuación (2). La Figura 2 ilustra el esquema de reacción propuesto por Memming y Schwandt [41] para la disolución del silicio. Las reacciones químicas envueltas en la Figura 2 son dadas con una forma mas precisa por la ecuación (1) para la disolución divalente ($\lambda < 2$)(a) y la ecuación (2) para la disolución tetravalente ($\lambda < 4$)(b).

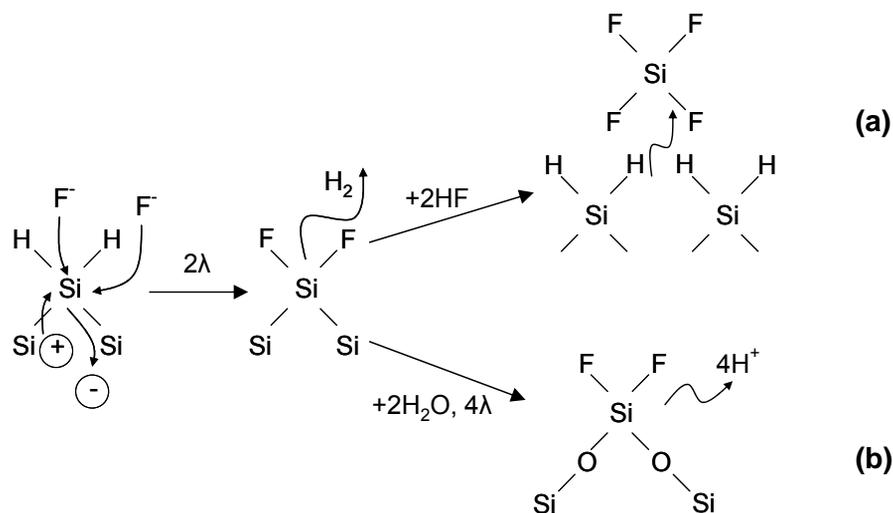
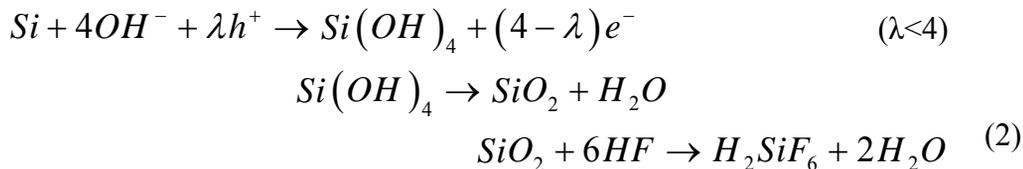
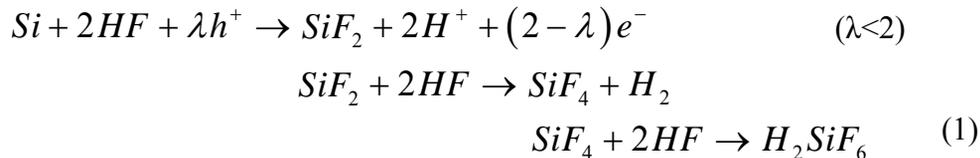


Fig. 2. Esquema propuesto para el proceso de los mecanismos de disolución de los electrodos de Si en una solución de HF. Las dos reacciones diferentes muestran las posibles disoluciones químicas: (a) divalente y (b) tetravalente asociadas con los dos estados: formación de PS y electropulimiento [41].



donde h^+ y e^- son remplazadas por huecos y electrones, respectivamente, y λ es el numero de cargas necesarias durante el proceso de la disolución química.

La disolución de los átomos en la superficie del Si envuelve primero el enlace entre el silicio (Si) y el hidrógeno (H) debido a los enlaces sueltos del Si en la

superficie permitiendo que se formen los enlaces covalentes Si-H. Luego, se produce el reemplazo de un átomo superficial de H por un ion de fluor (F^-) como se muestra en la Figura 2. Los enlaces Si-H se rompen debido al voltaje de anodización que hace que los electrones se muevan resultando un enlace Si-F, el índice de disolución empieza con un potencial de circuito abierto sobre cero y una superficie cubierta de enlaces Si-H. Si el enlace Si-F es establecido debido al efecto de polarización, otro ion F^- puede atacar y unirse generando una molécula de H_2 e inyectar un electrón dentro del electrodo. Los enlaces posteriores del Si entre átomos de Si son debilitados debido a la electronegatividad del fluoruro, esto hace que estos enlaces se rompan por la reacción con el HF (Figura 2(a)). En donde los átomos del Si son removidos de la superficie. El producto de la reacción es el tetrafluoruro de silicio (SiF_4) que es inestable el cual hace que reaccione con $2HF$ y generen el ácido fluorsilícico (H_2SiF_6) (Ecuación (1)), en el cual produce la formación de las paredes del poro y consecuentemente el crecimiento del poro. Los restantes átomos superficiales de Si son otra vez hidrogenados (Figura 2(a)). Este mecanismo es utilizado como base para otros trabajos reportados [54-56].

Los enlaces posteriores del Si-SiF pueden además ser rotos por la reacción con H_2O , resultando enlaces Si-O-Si, los cuales no son estables con el HF resultando una disolución indirecta a través de la formación anódica de óxido (Figura 2(b)) [57]. Una propuesta para la electroquímica de los procesos de oxidación/disolución del óxido es la reacción que se muestra en la ecuación (2) [54]. En la ecuación (2) la primera reacción lidera la formación del óxido. El índice de formación del óxido compete con el índice de disolución, que es gobernada por la segunda reacción en la ecuación (2). Entonces, mientras que en la reacción de la Figura 2(a) la formación del PS resulta en la disolución directa del silicio, en la reacción de la Figura 2(b) resulta de la disolución indirecta. Note que a altos potenciales los enlaces Si-O-Si se

incrementan en la superficie, es decir que la formación de óxido es superpuesta a la disolución del óxido resultando el electropulimiento. Pero a bajos potenciales, la formación del óxido es también baja para competir con la disolución directa del silicio, dando así a que ocurra la formación del silicio poroso. Entonces, durante la anodización del silicio con la solución de HF se presentan el caso de dos regiones diferentes que son asociadas con dos reacciones, la disolución directa y la disolución indirecta del silicio a través de la formación y disolución de óxido de silicio (SiO_2).

Lehmann y Gösele [58] propusieron otra variación de los mecanismos de disolución basada en un esquema de oxidación superficial cubierta, con captura de huecos y subsecuentemente inyección de electrones, la cual dirige a un divalente estado de oxidación del silicio como se muestra en la Figura 2(a) (ecuación (1)), donde la superficie del Si cambia continuamente entre una cubierta hídrica y fluorhídrica, es decir, que cambia constantemente entre los átomos de hidrógeno y los de fluor a cada cambio del par electrón/hueco. La proposición esencial es que el enlace pasivo en la superficie del Si con el H puede perder un hueco si se aplica un potencial, pero los enlaces Si-H son relativamente estables en soluciones acuosas considerando la química general del enlace hídrico de Si. La ecuación (1) también sugiere que la absorción fluorhídrica es por lo menos más importante en la formación del PS como el H. Los enlaces energéticos de Si-F son los mas altos de las posibles especies en la superficies, y esto indica que la absorción fluorhídrica debe ser prevalente en la superficie del silicio.

Recientemente, una atención considerable se ha dirigido hacia los aspectos cuánticos del silicio poroso [58,59]. El incentivo para esta intensa investigación de la naturaleza cuántica dentro del silicio poroso ha sido la perspectiva de poder usarla algún día como material electro-óptico. La premisa básica de la teoría cuántica utiliza

el aumento propuesto en el band gap del PS substancialmente para disminuir las concentraciones de portadores y para producir un agotamiento similar a la capa de agotamiento propuesta por Beale [50]. Para explicar esta teoría fue propuesto que cuando se aplica una emisión intensa de luz en la región visible en un semiconductor con band gap indirecto como el silicio (1.1 eV) sorprendía la aparición de un efecto cuántico (fotoluminiscencia), precipitado por las dimensiones microscópicas conocidas de los “wires” alambres del silicio poroso [2,58]. La estructura del silicio poroso se ha nombrado apropiadamente “quántum wires” alambres cuánticos o “quántum dots” puntas cuánticas [2]. La corriente entonces es limitada en la punta del poro por el realce del campo eléctrico, y la estructura porosa es pasivada por el efecto cuántico. El espesor del silicio puede ser controlado con precisión por las condiciones particulares de fabricación y en adición, este espesor puede ser disminuido más por ataques químicos lentos de HF [2] o por oxidaciones electroquímicas [60-62].

Lehmann y Gösele [58] han proporcionado la evidencia para la absorción óptica de la energía creciente del band gap cerca de 1.5 eV en el tipo p-Si, en soporte con el mecanismo propuesto. Además, se ha mostrado el pico en el espectro de la fotoluminiscencia cuando se cambia hacia la región azul mientras que el espesor del silicio “wires” disminuye [2,58,63-66], y se ha proporcionado recientemente una evidencia para el confinamiento de carga directa para el silicio poroso y SiGe poroso [65]. Föll [59] defiende la validación de la formación cuántica para obleas tipo n-Si por la afirmación de que los poros más grandes no son realmente poros, puede ser “channels” canales que son paredes cubiertas con PS, y pasivan los canales internos por el efecto cuántico. Entonces Föll y Lehmann [43,59] propusieron otro mecanismo para la formación de los canales. El mecanismo que ellos propusieron es similar al modelo de difusión limitada de Smith [46], adonde los huecos se difunden

en la interfaz del silicio poroso con el volumen del silicio. Sin embargo, estrictamente desde un punto de vista eficiente, es considerada contraproducente como múltiplo, condicionando específicamente los mecanismos de formación para explicar qué aparece el mismo fenómeno en ambos teorías.

La formación de las estructuras porosas más pequeñas fue interpretada recientemente como fenómeno auto ajustable debido al agotamiento del hueco (h^+) por un confinamiento del quantum en la estructura porosa [67]. Sin embargo, esta teoría no se puede aplicar a las dimensiones estructurales que exceden de 10 nm, porque para tales tamaños los efectos del quantum llegan a ser insignificantes. Por lo tanto otro mecanismo de formación debe ser responsable de la creación de los meso - macroporos.

2.1.1.2. Cubeta de Anodización

La disolución química del silicio en presencia del HF es obtenida supervisando la corriente o el potencial de anodización. En general, una corriente constante, permite un mejor control de la porosidad y del espesor de la capa y una buena reproducibilidad.

La cubeta más simple que se puede utilizar para anodizar el silicio se muestra en la Figura 3(a) “cubeta sencilla” [68]. La oblea de silicio sirve como ánodo. El cuerpo mismo de la cubeta, en general, se hace de un polímero altamente a prueba de ácidos tal como el Teflón. Puesto que la oblea de silicio entera sirve como el ánodo, el silicio poroso se forma en cualquier superficie de la oblea en contacto con la solución del HF, incluyendo los bordes. La ventaja de este equipo es la simplicidad y la capacidad para anodizar estructuras silicio – aislante. Su desventaja es la falta de uniformidad en la porosidad y el espesor de la capa que resulta. Esta no

homogeneidad es principalmente debido a la caída de potencial no uniforme en toda la oblea. Puesto que la corriente fluye lateralmente a lo largo del volumen de la oblea de silicio, hace que exista una diferencia de potencial entre la parte de encima (punto A en la Figura 3(a)) y el fondo (punto B en la Figura 3(a)). La caída de potencial a través de la oblea conduce a diversos valores de la densidad corriente local que induce los gradientes de la porosidad y del espesor.

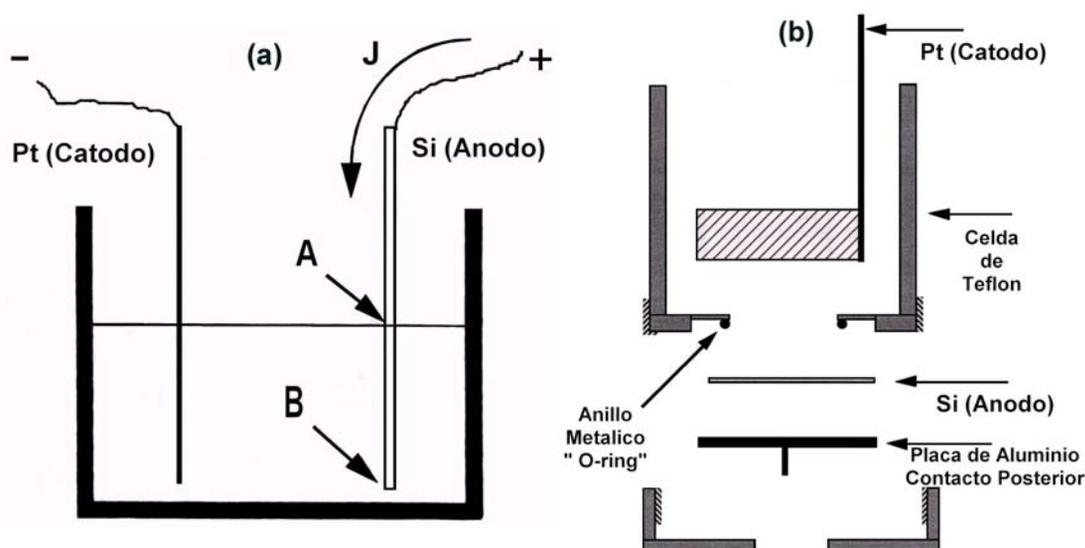


Fig. 3 Cubetas de anodización utilizadas para la formación del silicio poroso sobre silicio cristalino, a) “cubeta sencilla” y b) “cubeta O-ring”.

El segundo tipo de cubeta de anodización es la “cubeta O-ring” [69] aprovechando el uso del contacto en la parte trasera de la oblea de silicio. En este segundo tipo de cubeta, mostrado en la Figura 3(b), un contacto de metal se hace en la parte posterior de la oblea y se sella la celda para exponer solamente la parte delantera de la oblea al electrolito de anodización. Se debe tener en cuenta que para una oblea de silicio con resistividad baja (típicamente $< \text{pocos } 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) se obtiene

una buena uniformidad sin la necesidad del contacto metálico. Sin embargo, para las obleas de silicio con resistividades altas (típicamente $> \text{pocos } 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) se requiere una alta dosis de implantación de boro (para el tipo p-Si) o de fósforo (para el tipo n-Si), en la parte posterior, para obtener una buena uniformidad. Este paso de implantación es seguido por un secado a 1000 °C por 30 minutos, una deposición de aluminio (Al) y un proceso térmico a 450 °C por 30 min [68].

Bajo estas condiciones, las capas resultantes son uniformes, excepto las muy cercanas al anillo de contacto con la parte posterior ($\sim 2 \text{ mm}$). Este tipo de cubeta, la cual es la más cómodamente usada, conduce a la obtención de capas de PS con buena uniformidad, simplificando la interpretación de las características corriente – voltaje (I-V) y ofreciendo un buen control tanto de la porosidad como del espesor de la capa. Además, esta cubeta es adecuadamente situada para la iluminación de la parte frontal de la muestra para el tipo n-Si, durante la anodización.

Un tercer tipo de cubeta es la de doble tanque “cubeta doble” [70] usando un electrolito en el contacto posterior de la oblea. Este tipo de equipo (Figura 4) consiste de dos medias cubetas en la cual los electrodos de platino (Pt) son sumergidos y la oblea de silicio es usada para separar y aislar las dos medias cubetas. El HF se usa para ambas anodizaciones del lado pulido y del contacto posterior. Se hace circular el electrolito por una bomba, donde esta circulación remueve las burbujas de gas generadas durante la reacción anódica y evita cualquier disminución en la concentración local de la especie electro activa como el HF. Una buena uniformidad se obtiene usando platos simétricos y largos de Pt como cátodos y ánodos. Los dos electrodos de Pt están conectados a una fuente de voltaje y la corriente circula desde una de las medias cubetas a la otra a través de la oblea de silicio. El lado posterior de

la oblea de silicio actúa como un cátodo secundario donde la reducción del protón toma un sitio para dirigir la evolución del hidrógeno. El lado frontal de la oblea actúa como un ánodo secundario donde se forma el silicio poroso (PS). La metalización de la parte posterior de la oblea no se requiere. Consecuentemente, la oblea puede ser tratada con procesos térmicos y químicos sin el riesgo de contaminación metálica.

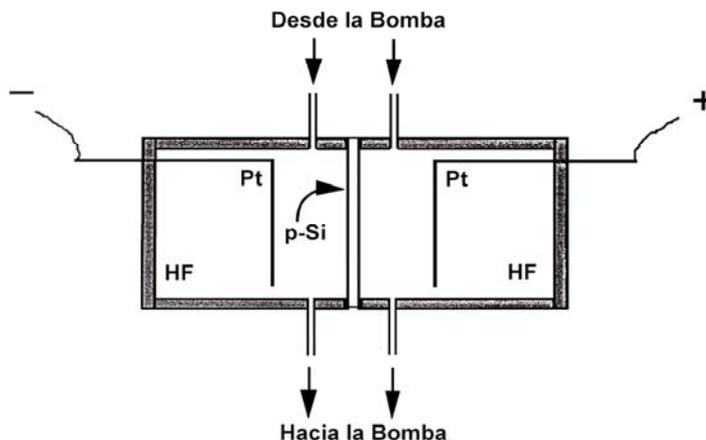


Fig. 4 Cubeta de anodización “cubeta doble” utilizada para la formación de PS sobre c-Si.

Como siempre, una alta implantación en la parte posterior es necesaria, especialmente para las obleas con alta resistividad. La uniformidad de las capas obtenidas con este sistema es suficientemente buena y comparable con las capas obtenidas con los sistemas de un simple tanque. Si la iluminación es requerida durante el proceso, el material usado en la cubeta debe ser “Plexiglas” el cual es un material transparente y resistente al HF, hasta concentraciones cercanas a el 15%.

Con esta configuración es posible iluminar en ambos lados tanto como el frontal como el posterior. En la Tabla II se muestra una comparación entre los tres tipos de cubetas de anodización.

Tabla II. Comparación entre las 3 diferentes cubetas.

Cubetas	Ventajas	Desventajas
Cubeta sencilla	La simplicidad y la capacidad para anodizar estructuras silicio – aislante	La falta de uniformidad en la porosidad y el espesor de la capa
Cubeta O-ring	Permite un mejor control sobre las condiciones de fabricación.	
Cubeta doble	La uniformidad de capas obtenidas es suficientemente buena. Permite atacar las dos caras de la oblea.	No permite concentraciones de HF mayores al 15%

La Figura 5 muestra el esquema de la cubeta electroquímica que se utilizo para la formación de nuestras muestras de PS. Para esta formación se controlan los parámetros del proceso como la densidad de corriente y el voltaje de referencia aplicados en la oblea de Si cristalino. Esto se hace por medio del control de la intensidad de la luz halógena y voltaje aplicado respectivamente [71,72]. Como se puede observar es una cubeta O-ring en la cual la oblea es metalizada antes de ser colocada dentro de ella y así por medio del control de la densidad de corriente y del voltaje aplicado se obtuvieron grosores de capa entre 1 – 50 μm y diferentes porosidades para varias obleas.

La cubeta es de Teflón en la cual en la parte delantera se encuentra el anillo donde se coloca la muestra que va ser atacada, dentro de la cubeta está el electrodo de Pt y otro de referencia para la muestra. Todo el control se realiza por medio de un software desarrollado por el doctor Trifonov [39]. En ella es posible realizar ataques controlados sobre toda la superficie de la oblea o en partes más pequeñas de unos 8 mm de oblea de Si.

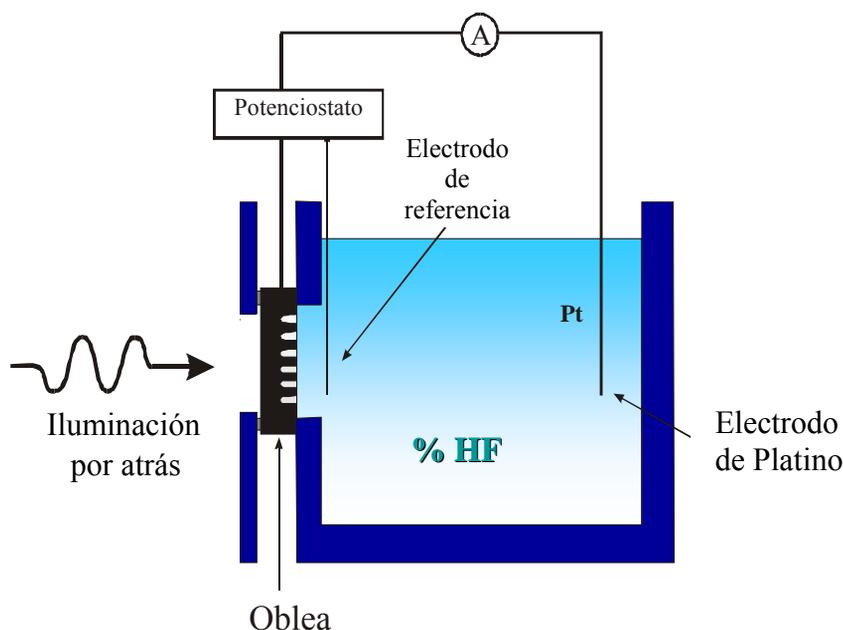


Fig. 5. Cubeta electroquímica utilizada para la formación del silicio poroso.

2.1.1.3. Condiciones de Anodización:

Las condiciones de anodización son muy importantes para el proceso de formación de las capas porosas, en las cuales las más importantes son: composición de la solución, concentración de HF y densidad de corriente, efectos de la iluminación.

- Composición de la solución de HF

Desde que se habló de las reacciones químicas, notamos además que durante la formación del silicio poroso se produce la evolución del hidrógeno. Cuando las soluciones acuosas puras de HF son usadas para la formación del PS, las burbujas de hidrógeno se acumulan en la superficie y en los muros laterales del poro induciendo la no homogeneidad de la profundidad del poro. Para mejorar la uniformidad de la capa, estas burbujas deberían ser eliminadas. Uno de los métodos mas apropiados

para evitar este problema es el de adicionar agentes surfactantes a la solución de HF. Comercialmente son suministrados estos agentes, como el “Mirasol” (marca registrada por Tetanal) [43]. En este caso, solo pocas gotas de este agente son necesarias para remover eficientemente las burbujas.

El surfactante mas utilizado es el etanol [73]. Para una eficiente eliminación de las burbujas, la concentración de etanol debe ser menor que el 15% [73]. Otro surfactante interesante y eficiente que es utilizado es el acido acético, el cual permite un mejor control del pH de la solución. De hecho soluciones bajas de pH pueden ser obtenidas a cualquier concentración de HF. Se ha realizado estudios donde se demuestra que solo un pequeño porcentaje (~ 5%) de acido acético es requerido para remover eficientemente las burbujas [73].

Se ha demostrado que la solución de HF en etanol se infiltra completamente en los poros mientras que la solución acuosa no, debido los fenómenos de capilaridad y al ángulo de contacto entre una gota del líquido y la superficie horizontal de la oblea de silicio [73]. Este fenómeno juega un papel importante en el pulido de la interfase entre el Si y el PS, también en la uniformidad del espesor de la capa porosa.

- Densidad de corriente crítica

El silicio poroso puede ser formado si el proceso de disolución anódica es limitado por la carga suministrada desde el electrodo de Si y no por la difusión iónica en el electrolito [21]. Este es el caso cuando la densidad de corriente es menor al valor crítico de la densidad (J_{PS}). Para corrientes mayores a la J_{PS} se observa un electropulimiento [1,74]. La densidad crítica J_{PS} puede ser identificada por el pico en la curva corriente – voltaje (I-V) como se muestra en la Figura 6 y se encuentra que

Condiciones de Anodización

la J_{PS} es mayor para obleas de silicio cristalino con orientación $\langle 100 \rangle$. La J_{PS} es una función de la temperatura (T) y de la concentración de HF. La dependencia es tipo Arrhenius y puede ser descrita por la siguiente ecuación.

$$J_{PS}(100) = Ae^{[-E_a/kT]}c^{3/2} \quad (3)$$

donde c es la concentración de HF, E_a es la energía de activación (eV), k es la constante de Boltzmann (eV/K) y A es una constante relacionada con la solución de HF (wt%)^[2/3]. El uso de altas concentraciones de HF (>10%) como electrolito es favorable, por que los valores de J_{PS} se elevan y el pH del ataque químico baja en la superficie de la oblea del silicio poroso siendo insignificante.

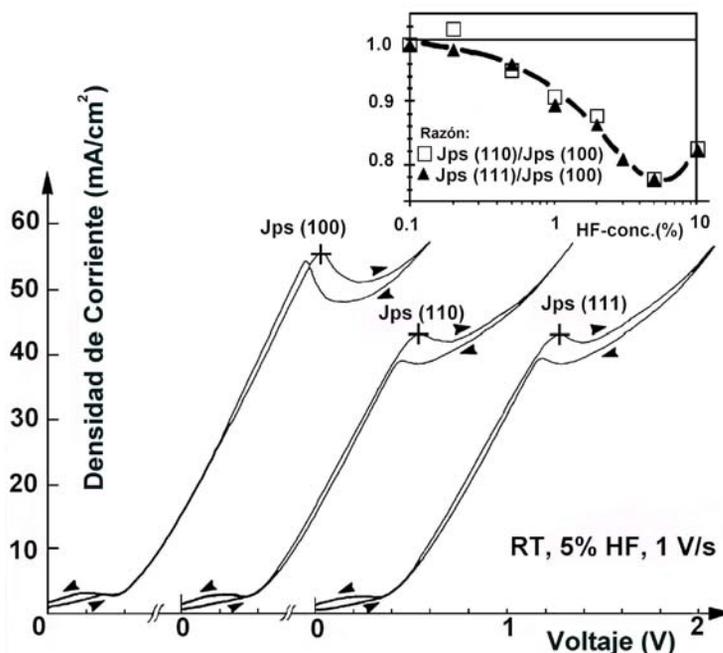


Fig. 6. Característica J-V de las anodizaciones del silicio con diferentes orientaciones del cristal, mostrando el pico característico corresponde a la densidad de corriente crítica J_{PS} [72].

Si el electrolito usado es etanol:HF (50%), 1:1, la densidad de corriente crítica depende del índice de formación de la capa porosa en substratos de c-Si y el índice de formación se puede expresar de la siguiente manera:

$$r = 10^{[0.89 \cdot \log_{10}(J) - 1.2]} (\mu m / \text{min}.) \quad (4)$$

Lehmann y Gösele [58] asumen que la formación de las capas porosas en obleas de silicio poco dopadas incluye dos procesos determinantes. A densidades de corriente menores que la densidad de corriente crítica ($J < J_{PS}$) presenta que la disolución química del silicio esta limitada por el suministro de huecos. Los muros de los poros presentan una zona neutra donde se producen ataques del electrolito, pero la zona de agotamiento del poro y la punta del poro son atacadas continuamente por el electrolito debido a que son electroquímicamente activos. A $J > J_{PS}$ la disolución es controlada por el suministro de iones a través de la capa de difusión en el electrolito. Mientras más huecos son inyectados en la interfase de silicio/electrolito más pueden ser consumidos durante la disolución. Si el transporte de iones está limitado se crea un exceso de huecos en la superficie de la oblea. Entonces, los huecos en exceso penetran hacia las paredes de poro, creando así la posibilidad de su disolución electroquímica local: las paredes llegan a ser más delgadas hasta su desaparición completa y las partes convexas en el perfil de la superficie están más expuestas al electrolito y se disuelven rápidamente. Como resultado se produce la erosión en toda la superficie. Este efecto se conoce como electropolishing (electropulimiento).

Lehmann [74] propuso después el siguiente mecanismo garantizando la igualdad de propagación para todos los poros y aplanando la interfaz entre el silicio poroso y el silicio. Si un poro es más largo que otros, reúne más huecos y así tiene

una densidad de corriente J algo más alto que J_{PS} . Esto, incrementa el valor de la disolución en la banda de valencia n para estos poros (numero de portadores por átomos disueltos de Si), n exhibe una subida progresiva a $J = J_{PS}$. Desde que la razón de crecimiento sea proporcional a J/n , puede reducir el crecimiento para estos poros particulares, y así permite a los otros poros alcanzarlo.

La interfase de la solución de silicio/HF se comporta como un contacto Schottky de estado sólido [75]. Cualquier variación o defecto en el potencial afectará la distribución espacial de huecos a través del interfaz, y el crecimiento de los poros es diferente según el nivel de dopado y el tipo de material. Puesto que la estructura de capas porosas crecida en HF/H₂O se puede clasificar según las mismas variables [76].

En la Figura 7 observamos la característica I-V típica para los substratos de Si tipo - n y tipo - p en una solución acuosa de HF. Las curvas I-V muestran algunas semejanzas básicas al comportamiento normal del diodo schottky esperado de una interfaz de semiconductor/electrolito, incluyendo las corrientes fotogeneradas a voltajes en inversa que presentan algunas anomalías importantes. Por ejemplo, aun cuando se muestra los cambios de los portadores mayoritarios entre los tipos - n y tipo - p , las reacciones químicas en la interfaz de silicio/electrolito siguen siendo iguales. Las corrientes para los substratos de Si son de unos tres órdenes de magnitud más altos que las del diodo Schottky e indican una posible contribución del estado de la superficie.

Para simplificar, las curvas I-V mostradas en el Figura 7 se pueden dividir en cuatro regiones distintas dependiendo del voltaje aplicado y del tipo de material se Si tipo - n o tipo - p que se utilice.

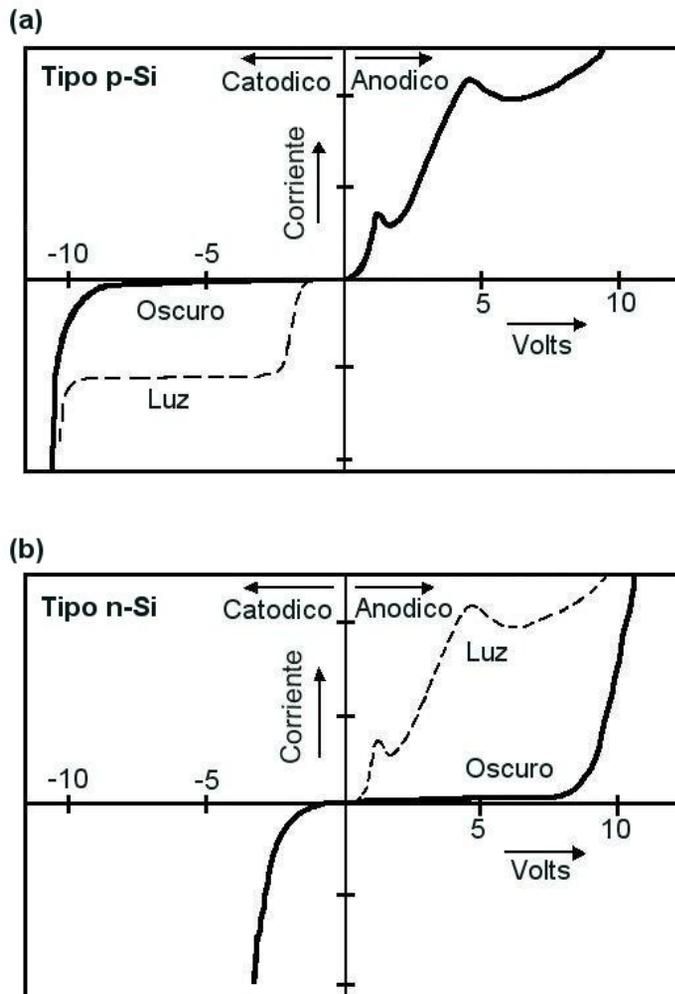


Fig. 7. Características de corriente – voltaje típicas para una oblea tipo p-Si (a) y n-Si (b) [54,59]. La línea sólida indica la respuesta en oscuridad y la línea punteada muestra la respuesta con iluminación.

La Tabla III resume las características electroquímicas que son predominantes en cada región. Cuando un voltaje se aplica al silicio en un ambiente acuoso, se induce a una corriente externa medible que atraviese el sistema. Sin embargo, para alguna corriente pueda pasar la interfaz de silicio/electrolito debe primero cambiar la

Condiciones de Anodización

carga de portadores electrónicos a portadores iónicos. Esta conversión se logra siempre por medio de una reacción de reducción química específica en el interfaz del silicio (Figura 2). El uso de un voltaje induce entonces una reacción interfacial, la cual es fundamental para la formación del silicio poroso.

Tabla III. Resumen comparativo de las diferentes regiones electroquímicas para el sistema silicio/HF en los tipos de oblea de silicio.

	Sobre potencial Catódico	Sobre potencial Anódico
Tipo p-Si	No disolución de silicio Liberación del gas H ₂ Alto potencial genera hidrógeno Corriente de fotogeneración proporcional a la intensidad de luz	Disolución de silicio Formación del poro a bajo potencial Electropulimiento a alto potencial Curva I-V exponencial Efectos de iluminación no aparentes Dos picos de corriente Pico bajo, electropulimiento anódico del óxido Oscilación a picos altos de potencial
Tipo n-Si	No disolución de silicio Liberación del gas H ₂ Bajo potencial genera hidrógeno Efectos de iluminación no aparentes	Disolución de silicio Formación del poro a bajo potencial Electropulimiento a alto potencial Alto voltaje de ruptura antes de una formación significativa del poro Corriente de fotogeneración proporcional a la intensidad y el voltaje

En la Figura 7 se muestra las curvas I-V donde el primer pico de corriente se muestra a voltajes bajos correspondiente a la formación de una superficie oxidada requerida para el electropulimiento. El segundo pico de corriente se muestra a voltajes altos y marca el comienzo de una estabilidad del electropulimiento [59]. Este proceso, también referido como la interrupción o rotura de avalancha, muchos lo asemejan con la situación de corrosión en picaduras porque el volumen de silicio y los defectos superficiales controlan el voltaje de inicio de la interrupción. La capa de carga espacial actúa aquí como capa de bloqueo como una película pasiva en un sustrato del metal.

- Efectos de Iluminación

Desde que se habló de las reacciones químicas, notamos que la disolución del silicio requiere de huecos (h^+). Para las obleas tipo n-Si, donde los huecos son los portadores minoritarios, la disolución electroquímica del Si se anticipa a la fuerte dependencia de la generación por iluminación del par hueco/electrón. En efecto, cuando los pares electrón/huecos fotogenerados en la oblea tipo n-Si (concentraciones de portadores mayoritarios por debajo de $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ en la oscuridad, la formación del silicio poroso es observada solo a altos voltajes ($> 5V$). El rompimiento y el impacto del proceso de ionización proveen los huecos requeridos para el paso de la disolución. La capa obtenida en este caso es silicio poroso (PS), poros tubulares que corren dentro del volumen del silicio perpendicularmente a la superficie con diferentes diámetros del poro en un rango de 1 nm hasta $\sim 8 \mu\text{m}$. Si la anodización se desarrolla bajo iluminación, el silicio poroso es formado a voltajes pequeños ($< 1V$). El material resultante consiste en dos partes: El tope de la capa superficial es microporoso (diámetro del poro sobre los 2 nm y espesores de la capa de $0.2 - 1 \mu\text{m}$), y dependiendo del dopado del substrato en la parte más profunda de la capa es silicio meso o macroporoso. Controlando la corriente fotogenerada y la tensión aplicada se puede alcanzar un crecimiento controlado de los poros con diferentes diámetro [67].

Para substratos con dopado fuertes $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, la formación del silicio poroso es observada en la oscuridad. El mecanismo de intercambio de carga incluye más probabilidad de inyección de electrones dentro de la banda de conducción por tuneo a través de la región de carga espacial fina en la interfaz ($< 10 \text{ nm}$) [77].

La oblea se puede iluminar por la cara que está en contacto con el electrolito o por el dorso. En el primer caso la iluminación que se utiliza está en el espectro rojo-infrarrojo, mientras que en el segundo caso la iluminación es azul-ultravioleta. De este modo se consigue que la generación de portadores electrón - hueco se produzca en el volumen de la oblea y no cerca de la superficie donde puede provocar disolución de las paredes. El flujo de huecos entonces se enfocará hacia las puntas de los poros por dos razones: 1) las puntas de los poros se hallan más cerca de la región donde se produce la generación y 2) las líneas del campo eléctrico se concentran en las puntas ya que la superficie es más pequeña como se observa en la Figura 8.

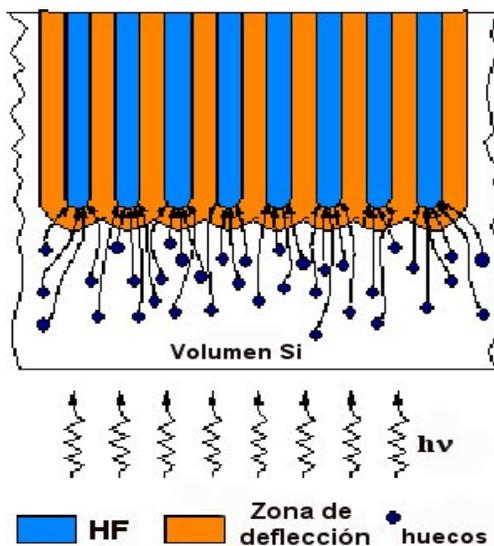


Fig. 8. Esquema del proceso de ataque electroquímico. Las líneas del campo eléctrico se enfocan en las puntas de los poros. Los huecos son recogidos en las puntas y las paredes de los poros no resultan atacadas.

2.1.1.4. Morfología del poro

La porosidad depende del tamaño, la forma del poro y manera de empaquetado de las partículas del componente de Silicio. Lehmann propuso una simple formula que relaciona el diámetro de los poros d con la densidad de corriente

aplicada J [74]. Si toda la transferencia de la carga ocurre en las puntas de los poros y la densidad de corriente crítica para la formación de los poros en la punta es J_{PS} , la corriente total del ataque será igual a la suma de las áreas transversales de todos los poros A_{poros} multiplicada por la J_{PS} . La corriente total de ataque dividida por el área inicial de la superficie A (El área de contacto entre el electrodo de silicio y el electrolito) dará la densidad de corriente total J , luego:

$$J_{total} = J_{PS} \cdot A_{poros} = A \cdot J \quad (5)$$

Si la forma y el crecimiento de los poros, toda la corriente debe fluir a través de los poros y la densidad de corriente en el poro J_{PS} puede ser expresada como:

$$J_{PS} = J \frac{A_{celda} * N_{celda}}{A_{poro}} \quad (6)$$

donde A_{poro} es el área transversal del poro, A_{celda} es sección transversal de una celda de la malla de un poro y N_{celda} es el número de celdas atacadas en la superficie del silicio. Note que la relación $A_{poro}/A_{celda} * N_{celda}$ determina la porosidad p de la estructura. Si el patrón inicial es una malla cuadrada con una constante de malla a la relación puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{J}{J_{PS}} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{d}{a} \right)^2 = p \quad (7)$$

asumiendo que la forma transversal de los poros es circular de diámetro d .

- Regiones de Agotamiento

El PS puede exhibir un ancho rango de porosidad (desde el 2 al 85%) dependiendo de las condiciones del tratamiento electroquímico, el nivel de dopaje con impurezas donadoras y aceptadoras, la composición electrolítica y la densidad de corriente [44]. En el presente, se puede observar en el curso de la formación de poros, las regiones de agotamiento de las capas de portadores pueden ir formándose alrededor de cada poro.

Ahora bien, tres razones son típicamente observadas como responsables para la formación de la región de agotamiento:

1. La captura de las cargas de portadores atrapadas en la superficie de los poros.
2. El escape de átomos de impurezas del electrolito en los muros del poro.
3. Y los átomos de impurezas con hidrógeno pasivo.

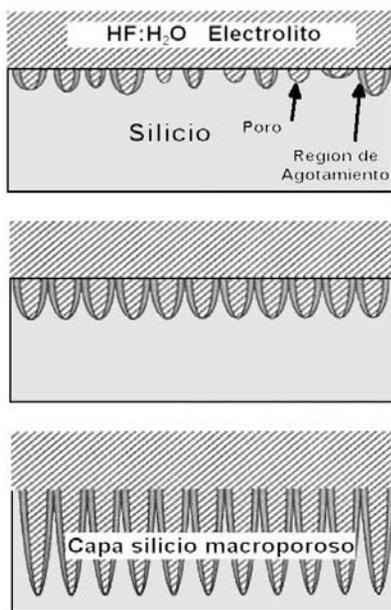


Fig. 9. Formación de la capa porosa en un sustrato de silicio.

En los últimos años se viene realizando la estabilización de la matriz simple cristalina del PS para que no cambie, esto hace que la región de agotamiento de la carga de portadores pueda ser significativamente baja y pueda darse a subir la conducción en las puntas del poro. Las regiones de agotamiento pueden extender una larga profundidad limpia en la matriz de silicio debido a la alta difusión del hidrógeno.

El transporte de la carga de portadores en el PS depende de una larga extensión de la porosidad,

del diámetro del poro, del tamaño de la región de agotamiento, de la eficiencia de la captura de portadores atrapados, y así sucesivamente.

En la Figura 9 se observa la formación de capas de silicio poroso: (arriba) la fase inicial, donde los poros van apareciendo aleatoriamente en la superficie del Silicio, (medio) cuando la región de agotamiento recubre los poros, el poro tiene un crecimiento altamente direccional, (abajo) ahora la disolución avanza solamente en las extremidades del poro.

- Tamaño y tipo de poro

El tamaño del poro determina mucho de las propiedades de adsorción del material, y es uno de los parámetros de mayor importancia en determinadas aplicaciones como en el área de sensores. La gran mayoría de materiales luminiscentes estudiados que han sido atacados electroquímicamente presentan una superficie mesoporosa [78] (Tabla I), cuando el ataque electroquímico se hace a obleas altamente dopadas con boro (p^+ -Si) con resistividad de $0.01 \Omega \text{ cm}$ en una solución de HF en etanol (10%), obteniendo porosidades del 91-97% y espesores de $4.9 \mu\text{m}$ y $6.5 \mu\text{m}$ con una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 para tiempos de ataque entre 3 y 30 min. La formación del material microporoso solo se observa en anodizaciones con altas concentraciones de soluciones acuosas de HF [79]. Utilizando obleas de Si tipo $-p$ con resistividad de $30\text{-}50 \Omega \text{ cm}$ y ataques electroquímicos con una solución acuosa de HF 50 al % en su peso se han obtenido porosidades del 50-55% y espesores de capa entre 5.5 y $6.5 \mu\text{m}$ con una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 en un minuto. Lehmann y Gruning [80] reportaron que es factible obtener límites del tamaño del poro con un arreglo litográfico definido de macroporos, realizando ataques electroquímicos con soluciones acuosas de HF

(2.5%) sobre obleas tipo n con resistividad de $40 \Omega \text{ cm}$ donde se obtuvieron poros con un ancho máximo de $\sim 10 \mu\text{m}$ con corrientes de 5 mA/cm^2 y tiempos de 15 – 25 min.

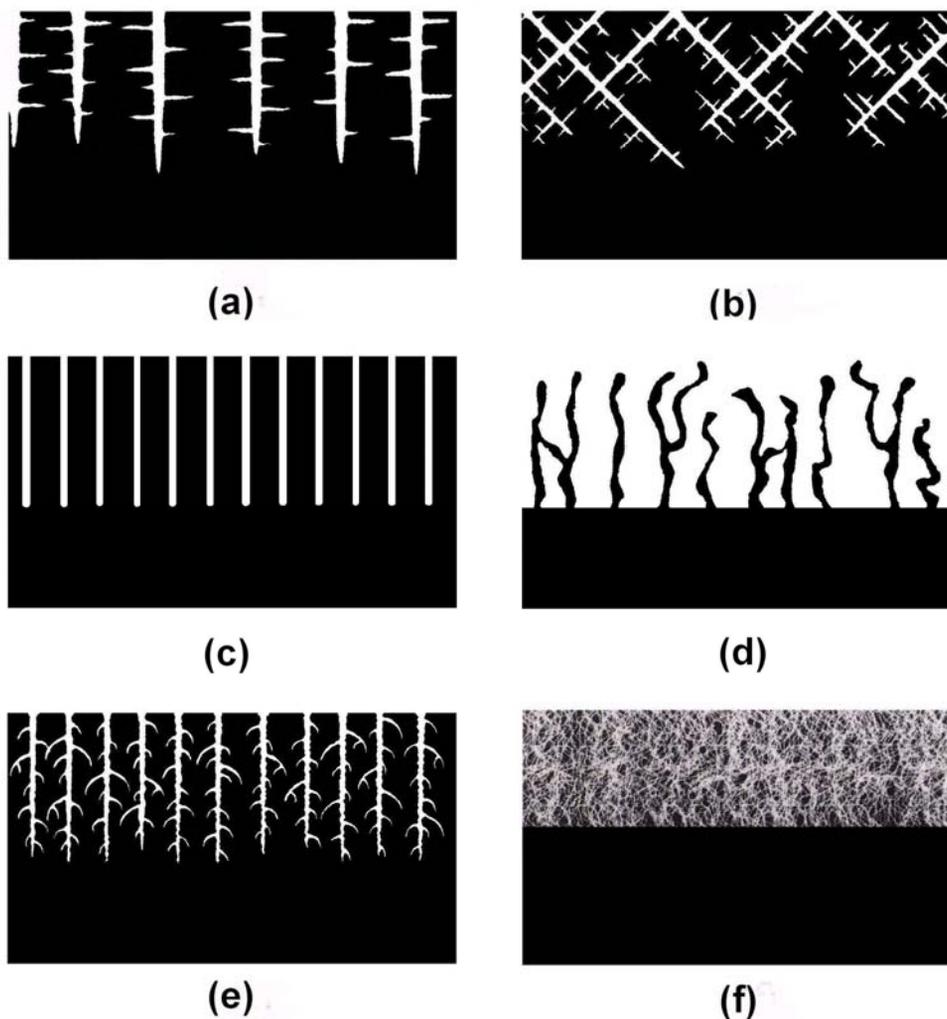


Fig. 10. Diferentes morfologías típicas de silicio poroso después del ataque de HF sobre c-Si; (a) oblea tipo $n^- <100>$ atacada en oscuridad, (b) oblea tipo $n^- <110>$, (c) oblea tipo $n^- <100>$ atacada bajo iluminación, (d) oblea tipo p^+ diluida con una solución de HF en etanol, (e) oblea tipo n^+ diluida con una solución acuosa de HF y (f) oblea tipo p altamente dopada con una solución acuosa de HF formando capas microporosas.

La Figura 10 ilustra la amplia variación en la morfología de la capa porosa [81]. En donde, como se explica en la Tabla I, dependiendo del ancho del poro se pueden clasificar las formas de los poros, pero como explicamos anteriormente la formación de los poros dependen de diversas condiciones de fabricación. La Tabla IV muestra los rangos para baja, media y alta porosidad, junto con las áreas de aplicaciones que se explotan primariamente para cada una de las clases de material.

Tabla IV. Clasificación de la porosidad y sus aplicaciones.

(%)	Nivel de porosidad	Potencial de áreas de aplicación para el PS
0 – 30	Bajo	Microcapacitores, cuerpo de obleas, etc.
30 – 70	Medio	Micro mecanizado, sensores, SOI, etc.
70 - 100	Alto	Diodos emisores de luz, capas antireflectantes, etc.

- Variación de la porosidad y el espesor en función de las condiciones de fabricación

Todas las propiedades del silicio poroso, como la porosidad, el espesor, el diámetro del poro, microestructura, son fuertemente dependientes de las condiciones de fabricación. En estas condiciones influyen la densidad de corriente, concentración de HF, tipo y resistividad de la oblea de silicio, orientación cristalina, temperatura, tiempo de ataque, iluminación o no dependiendo del tipo de dopado de la oblea.

El Dr. Canham [3] muestra la porosidad como una función de la densidad de corriente y de la concentración de HF para una oblea ligeramente dopada tipo p-Si con una resistividad $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ $\langle 100 \rangle$ (Figura 11(a)) realizada bajo oscuridad y a temperatura ambiente $\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$. La solución de HF se hizo diluyendo el HF al 50 % en

peso en etanol. Estas concentraciones, en porcentaje, tampoco corresponden a un porcentaje en el peso ni en el volumen, es una mezcla de las dos. Por ejemplo, la solución de etanol/HF al 35% es obtenida de 3 volúmenes de etanol y 7 volúmenes de 50 % en peso de HF. Se observa que para una concentración dada de HF, la porosidad incrementa con el incremento de la densidad de corriente y para una densidad de corriente fija la porosidad disminuye con el incremento de la concentración de HF. Para condiciones de fabricación dadas la porosidad es mucho mayor para capas más gruesas. Este efecto es observado en la Figura 11(b) la cual presenta las variaciones de porosidad como una función de la densidad de corriente para dos espesores diferentes. La capa más gruesa es la más porosa debido a la disolución química adicional de la capa de PS en HF. De hecho, la capa es más gruesa, cuando el tiempo de ataque es mayor y la masa química disuelta del silicio es más alta.

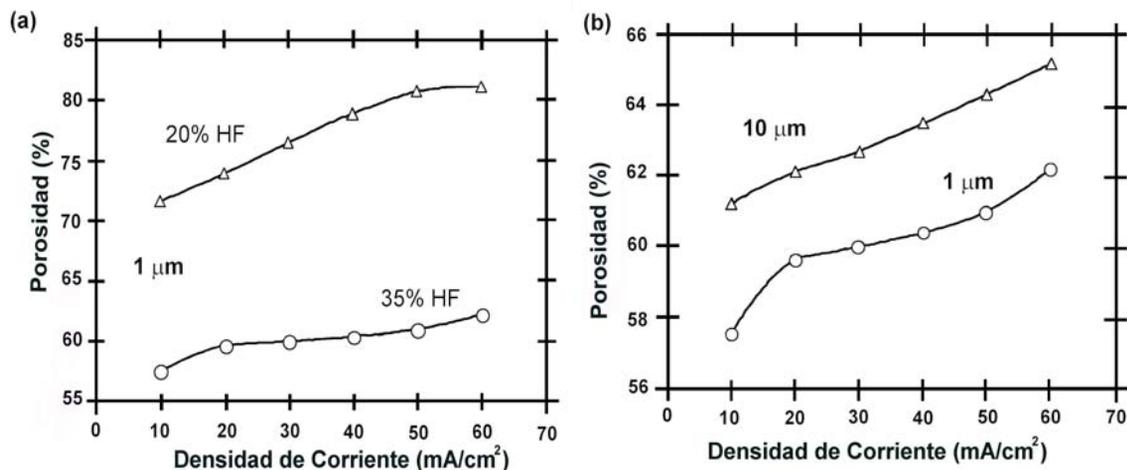


Fig. 11. Porosidad como función de la densidad de corriente en un sustrato tipo p⁻ (~1 Ω cm); (a) para dos diferentes concentraciones de HF (20% y 35%) y un espesor de la capa porosa de 1 μm. (b) para dos diferentes espesores (1 μm y 10 μm) y en una concentración de HF es de 35%.

2.1.2. Caracterización Morfológica

Las propiedades de las estructuras PS/c-Si son fuertemente dependientes de las dimensiones y la morfología del macro y del microporo formado después del ataque [82-84]. La morfología y el crecimiento de las diferentes capas porosas son usualmente estudiadas por medio del SEM.

La aplicación de la capa de silicio poroso sobre el silicio cristalino, comprime antes el rango de las diferentes estructuras porosas desde largos microporos que se sostienen en las capas esponjosas con poros de varios nanómetros de diámetros, hasta superficies muy pocas atacadas con poros anchos de poca profundidad como se pueden observar en el esquema de la Figura 10(f).

2.1.2.1. Crecimiento y estructuras del PS

La Figura 10 muestran solo algunas de las posibles morfologías que se observan cuando el silicio es atacado con ácido fluorhídrico tanto para una oblea tipo n-Si [71,72,81] y tipo p-Si [82,83,85], respectivamente y su comportamiento al depositar sobre la capa un metal como contacto. Las diferentes estructuras y diversas dimensiones reflejan las diferencias en las condiciones de preparación donde todo es importante: tipo de conducción, nivel de dopado, orientación del cristal, composición del electrolito, régimen de anodización, proceso de oxidación, etc. En la Figura 12 podemos observar diferentes morfologías de las imágenes SEM para obleas tipo p-Si (Figura 12(a), (b), (c) y (d)) y tipo n-Si (Figura 12(e) y (f)), tanto como la superficie y en la profundidad.

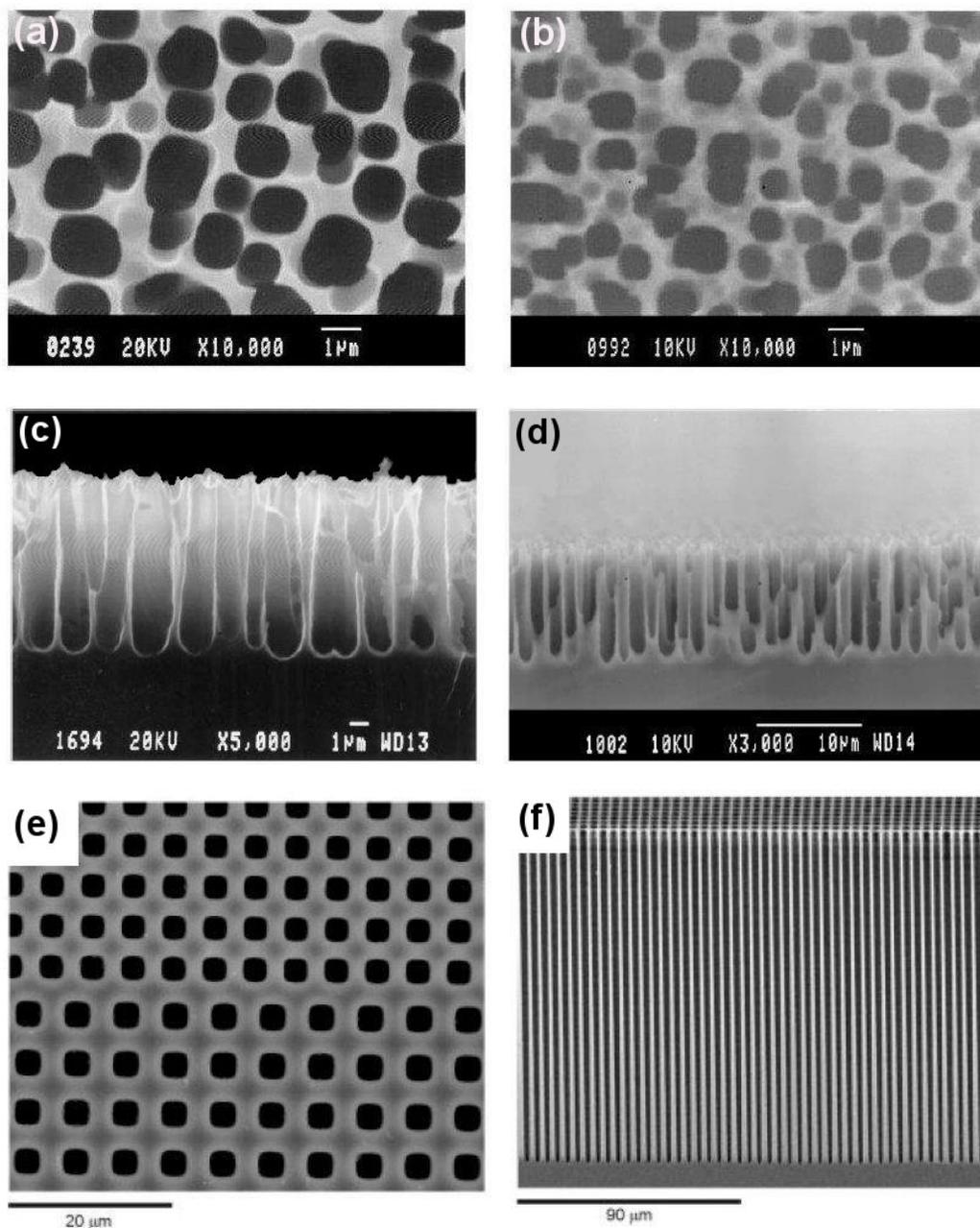


Fig. 12. Imágenes SEM de las diferentes morfologías para capas porosas: tipo p-Si [82] superficie (a), (b) y profundidad (c), (d). Tipo n-Si [72] superficie (e) y profundidad (f).

Las diferencias morfológicas son evidentes tanto para el tipo p-Si como para el tipo n-Si como se muestra en la Figura 12. Para el silicio dopado tipo p-Si tanto el tamaño del poro como el espacio del interporo son muy pequeños, típicamente del orden de los nanómetros, y las redes de poros son poco homogéneas e interconectadas entre sí. Para la muestra de Si dopado tipo n-Si, generalmente los poros son muchos más largos que los de tipo p-Si, y el tamaño y el espacio del interporo se incrementa, mientras que la superficie específica es mucho más homogénea.

Hasta este momento solamente existe un conocimiento general sobre determinación de parámetros experimentales de las propiedades y morfología del PS. Los mecanismos del crecimiento del PS fueron muy estudiados entre los 70 y 90 por la audiencia científica, pero en las últimas décadas el estudio se ha centrado más en el entendimiento de sus propiedades y las futuras aplicaciones prácticas basadas en la formación del silicio poroso.

Durante los años 80s, se estudiaron las capas de PS usando un ancho rango de condiciones de anodización y en cantidad de sustratos diferentes. Estos estudios han sido continuados en los últimos años pero enfocándose en materiales oxidados y distintos tratamientos térmicos para mejorar la estructura de las capas porosas.

Parkhutik y otros autores [81,85] en el 2000 realizaron estudios del proceso de envejecimiento del PS en la formación electrolítica usando una técnica de impedancia eléctrica en la cual parece ser muy sensible en el estudio de interacciones del electrolito con el Si durante el ataque. Sorprendentemente, se ha demostrado que la impedancia eléctrica del PS aumenta con el tiempo de exposición en la solución de

HF, mostrando que alguna transferencia de masas ocurre encima de la interfase Si /electrolito. Se observa que prolongando el tiempo de exposición del PS en el HF da como resultado la aparición de arcos de baja frecuencia en las curvas del plano complejo del sistema Si/electrolito. Aplicaciones de una corta corriente de anodización elimina este envejecimiento relacionado con los arcos de impedancias pero esta crece otra vez cuando la polarización es parada. Esta característica puede ser relacionada con la deposición de una capa pasiva en el fondo del poro, asociando con la reabsorción del silicio disuelto. Estas observaciones muestran la importancia de explicar el carácter complejo del proceso químico transitorio que ocurre al fondo del poro del material PS obtenido.

Debido al alto desarrollo interno de la superficie de la capa porosa y su reactividad hacia los átomos de oxígeno, una exposición de las películas de PS en ambientes abiertos causa su oxidación espontánea. El impacto de la oxidación a bajas temperaturas dentro de la fotoluminiscencia y otras propiedades del silicio poroso son entendidas en términos generales, pero algunas características particulares todavía necesitan ser explicadas. Existen informes sobre los cambios en la fotoluminiscencia para ambos, el azul cambiar de lado de la banda, o no mostrar ningún cambio o, incluso, el rojo cambiar de lado como resultado de la incorporación del oxígeno [86-89]. La degradación de la luminiscencia del PS en una atmósfera de oxígeno esta fuertemente relacionada por la luz de iluminación [89].

Aquí es muy importante entender e incluso reconsiderar el papel de la pasivación del hidrógeno no sólo en las características del envejecimiento de las películas del PS sino también en su crecimiento. Es un hecho experimental conocido que la superficie del PS recientemente crecida es pasivada por la capa del hidruro [4].

2.2. Técnicas Experimentales

2.2.1. *Fabricación de capas de Silicio Poroso*

Los tamaños de los poros introducidos en el silicio anodizado en ácido fluorhídrico (HF) cubren cuatro órdenes de magnitud de (2 nm a 20 μm). Varios modelos se han explicado en las secciones anteriores para el entendimiento de la variedad de tamaños y de geometrías observadas [4,43,67].

Sin embargo, a pesar del grado de interés por la formación de las capas porosas, el mecanismo básico de la formación e incluso parte de las propiedades más sencillas de los materiales son todavía asuntos de debate. Los elementos básicos para el proceso electroquímico en la formación de la capa porosa son: una solución con un concentrado de ácido fluorhídrico HF con agua H_2O o etanol se utiliza como un electrolito, y una oblea de silicio cristalino limpia como se explica en la sección 2.1. Pero para obtener una buena capa de silicio poroso (PS) es necesario controlar los parámetros de este proceso electroquímico.

2.2.1.1. Silicio macroporoso sobre obleas n-Si

Siguiendo las secciones anteriores realizamos nuestros experimentos para la fabricación de capa macroporosas sobre obleas tipo – n con el fin de determinar una relación existente entre el tiempo de ataque y la profundidad de la capa las cuales hemos observado en otras publicaciones en el campo del silicio macroporoso [71,72,75].

En la Tabla V presentamos las condiciones de fabricación tales como la densidad de corriente, la resistividad de oblea, la concentración de HF y la solución utilizados para la fabricación del ma-PS sobre silicio tipo – n, en la cual para poder entender el comportamiento de la profundidad de la capa y el tiempo de ataque en una solución acuosa de HF se realizaron mediciones de reflectividad normalizada (NR%), con el fin de determinar la homogeneidad y la uniformidad de las capas, sabiendo que el comportamiento de la absorción de luz en una capa porosa tiende a incrementarse mientras su grosor aumenta lo cual hace disminuir la reflexión en la capa y por ende disminuye la reflectividad normalizada.

Para confirmar si la profundidad de las capas realmente aumentan mientras que el ataque del HF va incrementando se realizaron en algunas de las muestras imágenes SEM. Como se muestra en la Figura 13 se puede observar la superficie porosa para tres diferentes tiempos de ataques 45, 60, 75 y 95 min. de las muestras 3C, 4C, 5C y 7A, respectivamente. En ellas se compara la porosidad y la homogeneidad de la capa porosa, entre mayor tiempo de ataque mayor es la homogeneidad y mayor es la porosidad. En la Figura 14 se muestra la profundidad de las mismas capas en donde se puede observar que la capa de mayor tiempo de ataque es la que posee una capa más homogénea en la gran parte de la superficie atacada y mayor profundidad. Las imágenes SEM de las Figuras 13 y 14 se corresponden con el espectro de reflexión para las muestras 3C, 4C, 5C y 7A que se muestra en la Figura 52 (Pág. 134). En la Figura 15 se puede comparar el otro proceso de formación con una concentración mayor pero menor tiempo de ataque (5 min.) para la muestra 6A con una de 75 min. pero menor concentración (5C). En la 6A no se puede controlar la formación y el crecimiento aunque para la fabricación rápida de

capas antireflectivas se obtuvieron con esta muestra unos buenos resultados de acuerdo con otros trabajos [81] como se muestra en la Figura 54 (Pág. 138).

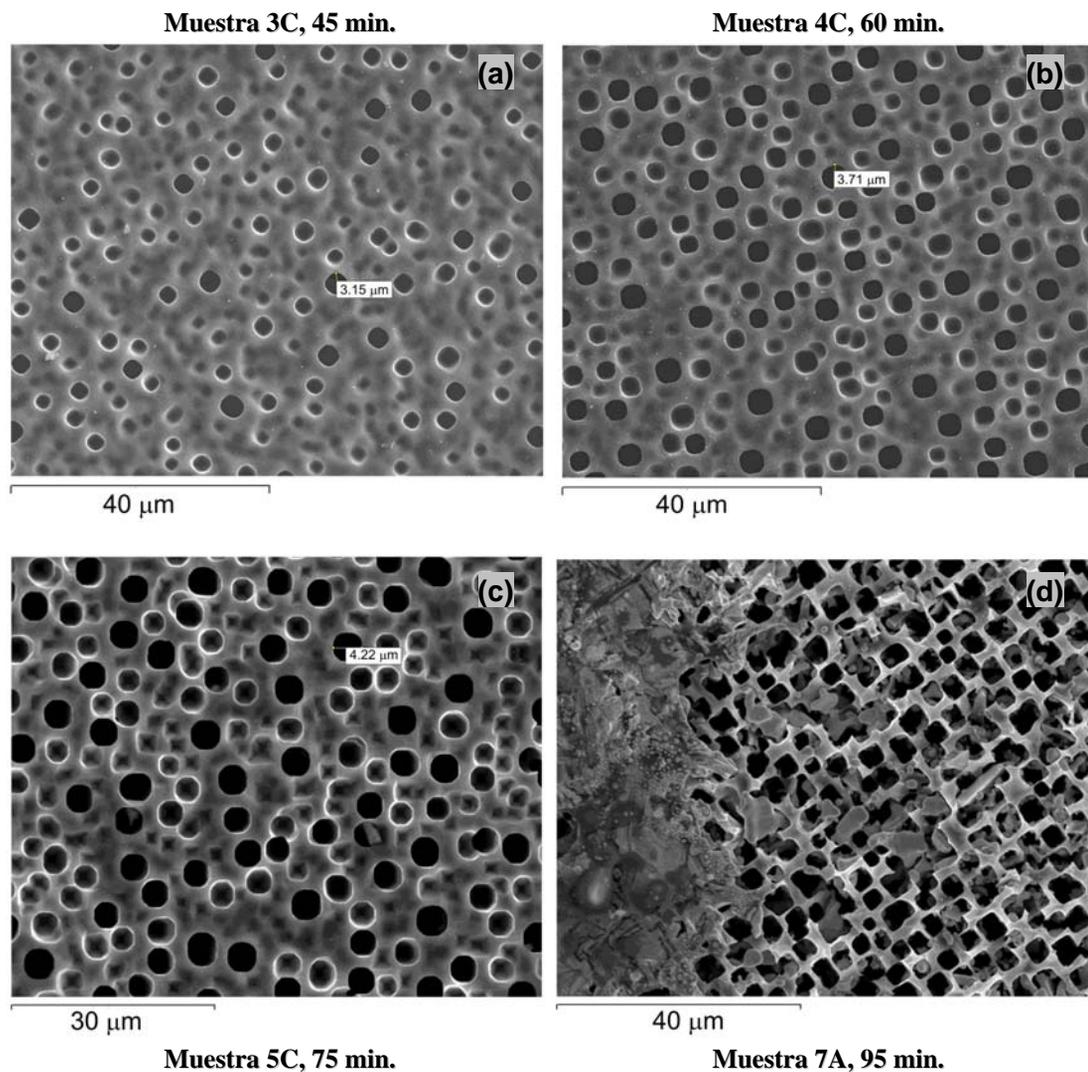


Fig. 13. Imágenes SEM de las superficies para las muestras de silicio macroporoso en una oblea tipo - n con un tiempo de ataque de 45(a), 60(b), 75(c) y 95(d) min. para una concentración acuosa de HF (2.5%).

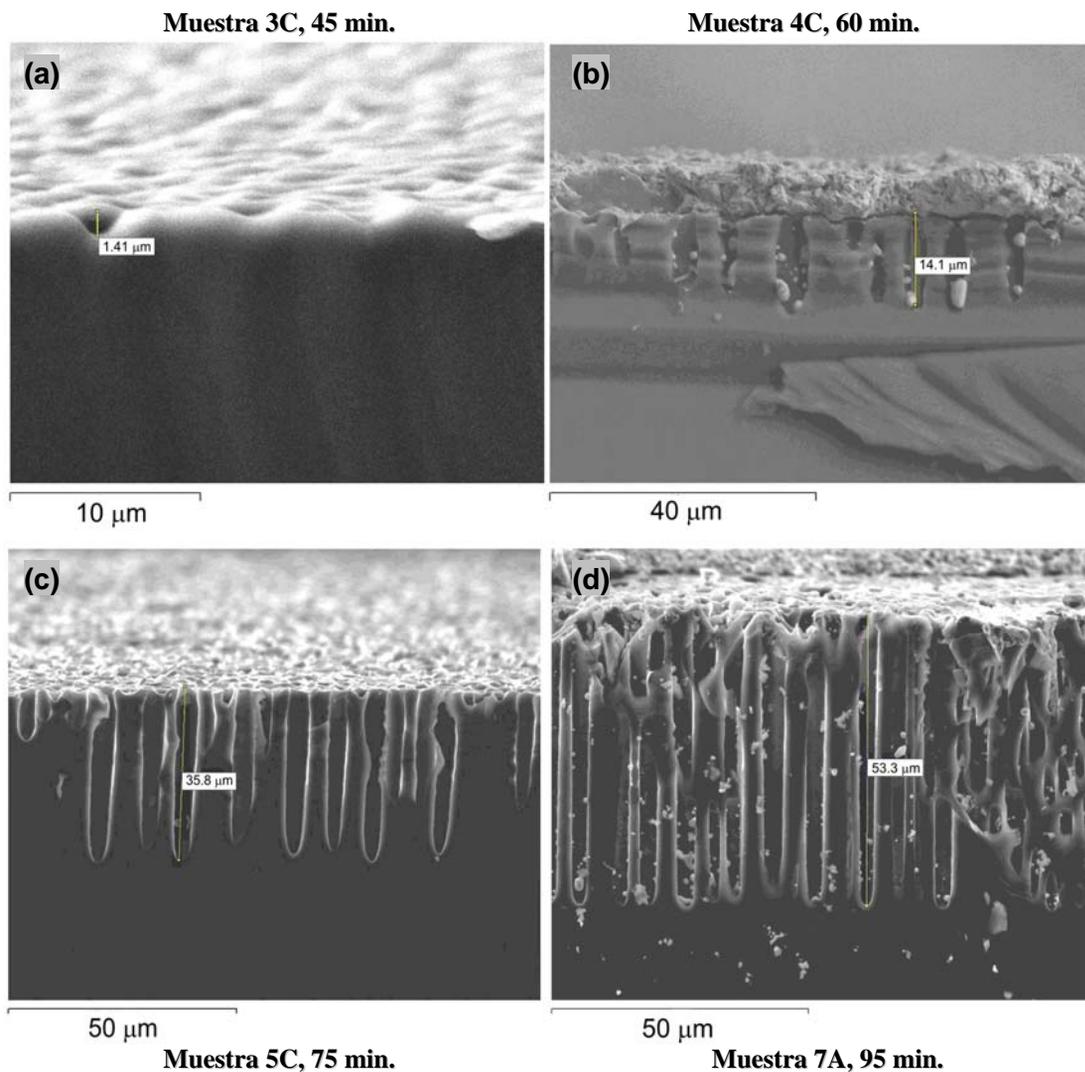


Fig. 14. Imágenes SEM de las profundidades para las muestras de silicio macroporoso en una oblea tipo - n con un tiempo de ataque de 45(a), 60(b), 75(c) y 95(d) min. para una concentración acuosa de HF (2.5%).

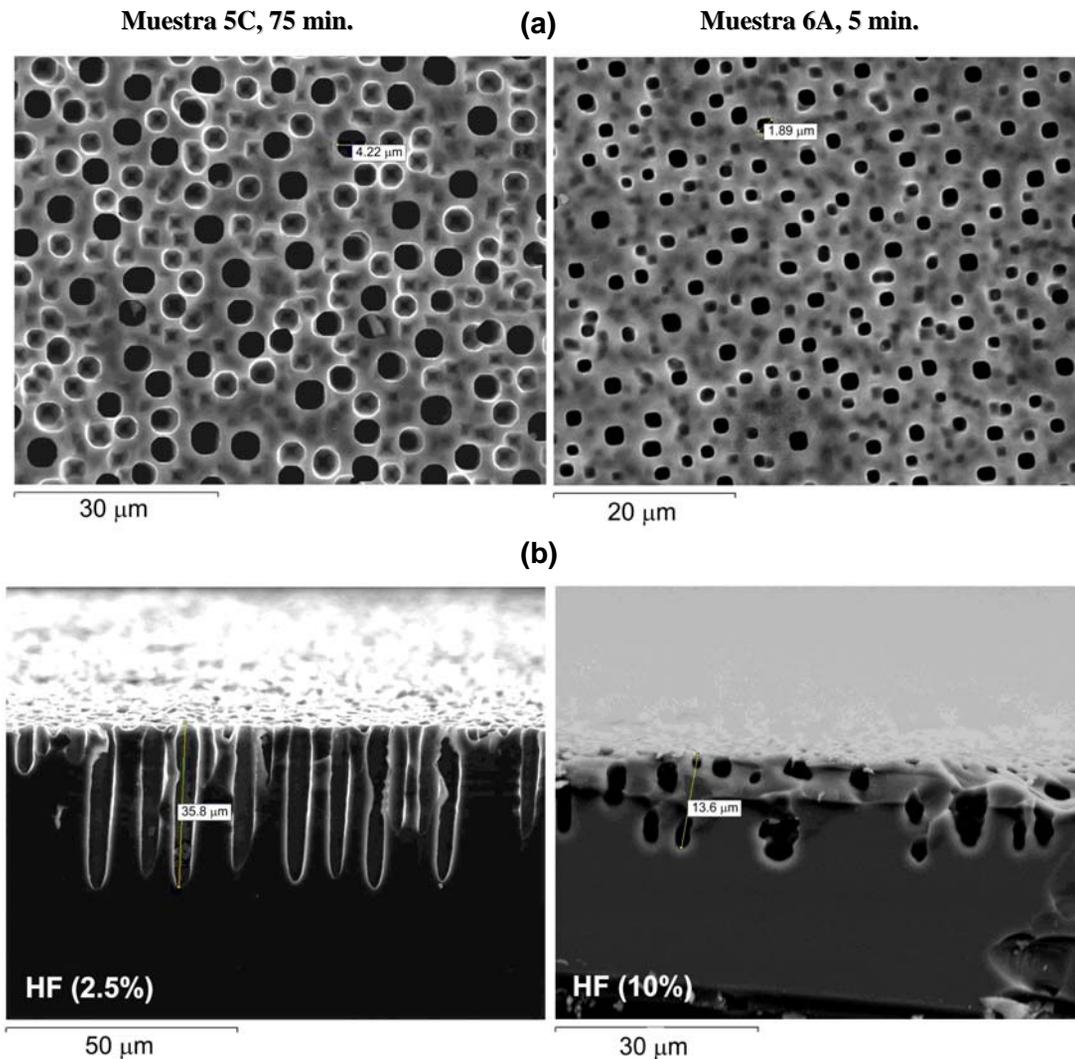


Fig. 15. Imágenes SEM para dos procesos de fabricación de silicio macroporoso en obleas tipo - n con ataques electroquímicos con dos soluciones acuosas de HF (2.5% y 10%) y dos tiempos de ataque de 75 min. (izquierda muestra 5C) y 5 min. (derecha muestra 6A). (a) superficie y (b) espesor sección transversal de las muestras.

2.2.1.2. Silicio meso y macroporoso sobre obleas p-Si

Ahora bien para la fabricación del silicio macroporoso en obleas tipo – p tomamos en cuenta los resultados ya publicados por otros grupos de investigación [82,83] donde nos planteamos crecer capas en obleas no muy dopadas y muy dopadas con el fin de establecer el comportamiento en la reflectividad normalizada para las muestra fabricadas.

Igual que para las muestras tipo – n realizamos una tabla comparativa para establecer las diferencias entre las distintas muestras obtenidas con las obleas tipo – p (Tabla VI). Comparando las capas obtenidas en obleas tipo – p con las capas obtenidas en obleas tipo – n, las tipo – p no salieron tan homogéneas como las tipo – n, solo la muestra 12A presentó una respuesta de la reflectividad normalizada bastante constante estableciendo que la capa fabricada sobre una oblea tipo – p con baja resistividad (muy dopadas) presenta una mayor homogeneidad en toda la capa porosa como las de tipo – n, como se puede observar en la Figura 53 (Pág. 137).

En la Figura 16(a) se observa las capas porosas formadas en una oblea tipo – p (muestra 16A y 17A) en donde se puede comparar las superficies porosas para dos tiempos de ataque diferentes (180 s y 90 s, respectivamente) en se observa una mayor porosidad para la muestra con mayor tiempo de ataque. Además, se observa que el espesor de la capa se incrementa cuando el tiempo de ataque es incrementado (Figura 16(b)).

La Figura 17(a) muestra el electropulimiento sufrido en la muestra 11A debido a la excesiva densidad de corriente utilizada para la resistividad de la oblea tipo – p⁺ utilizada, aunque fue el principio para fabricar una mejor muestra (muestra

12A) disminuyendo la densidad de corriente (13 mA/cm^2), con una menor concentración de HF (15%) y menor tiempo de ataque (9 min.) (Figura 17(b)).

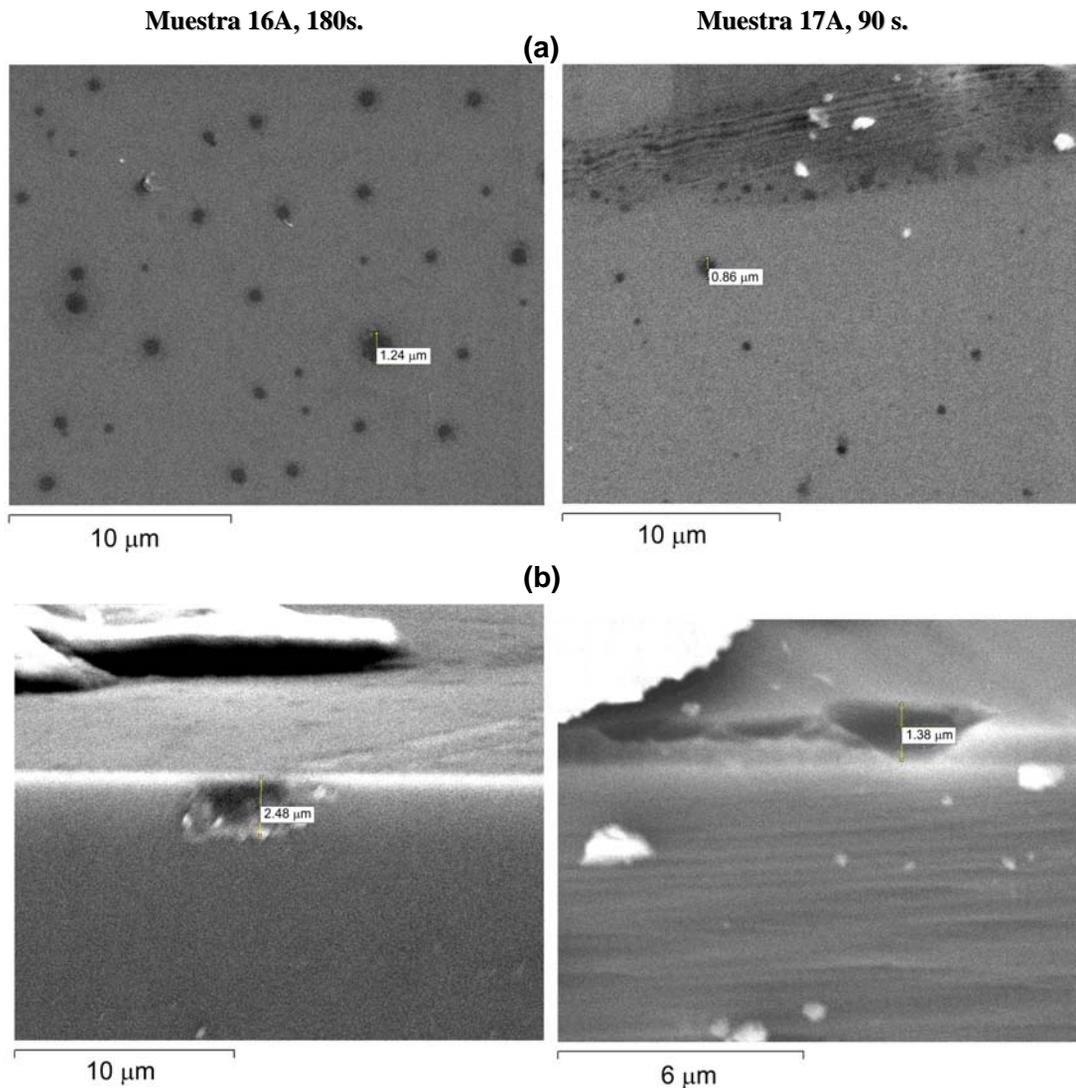


Fig. 16. Imágenes SEM de las muestras de silicio macroporoso en dos obleas tipo - p con un tiempo de ataque de 180 s. (izquierda muestra 16A) y 90 s. (derecha muestra 17A), (a) superficie y (b) profundidad para una concentración HF:C₂H₅OH (25%) 1:1.

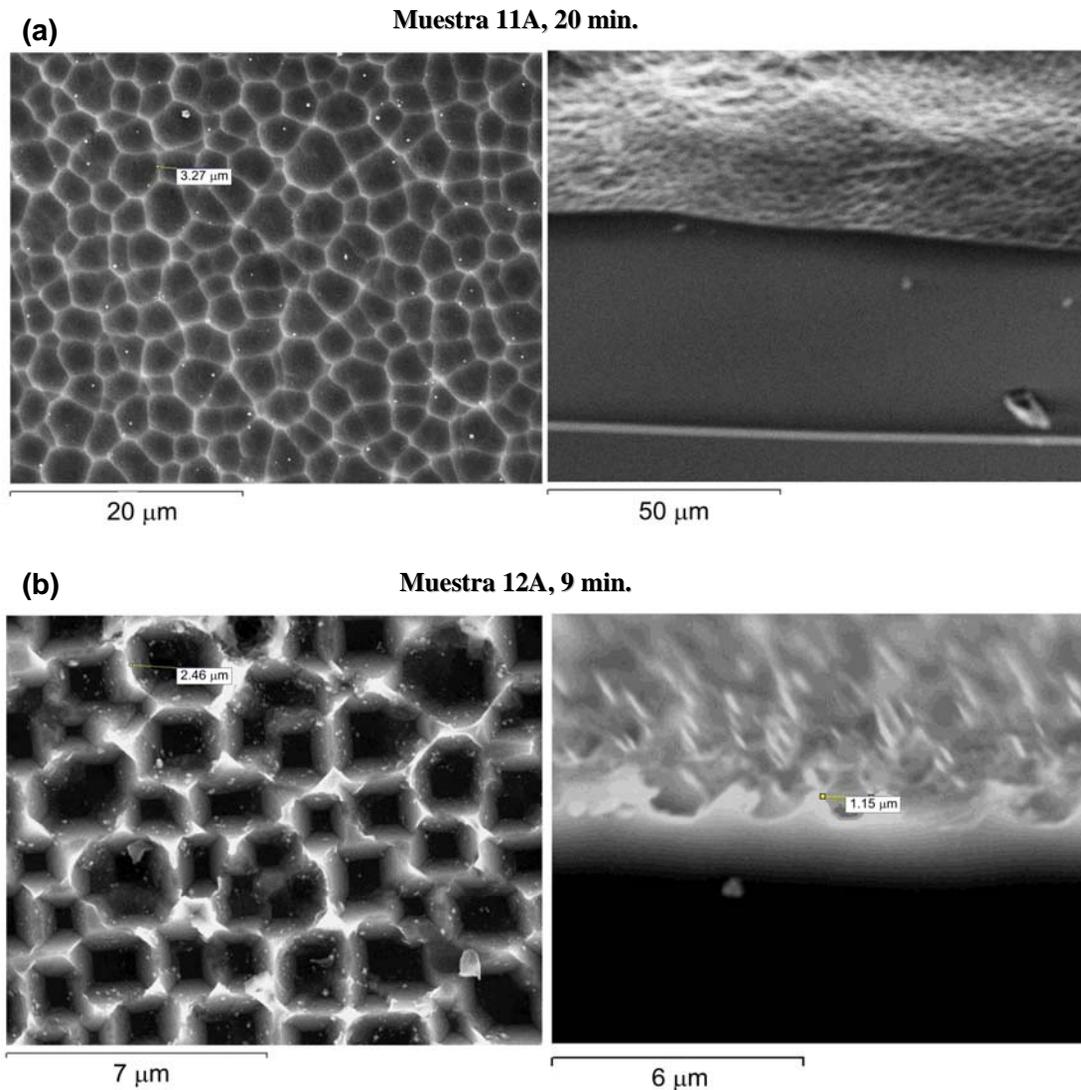


Fig. 17. Imágenes SEM para una muestra de silicio macroporoso en una oblea tipo p^+ (a) con una densidad de corriente de 60 mA/cm^2 , un tiempo de ataque de HF (20%) de 20 min. (muestra 11A) y (b) con una densidad de corriente de 13 mA/cm^2 , un tiempo de ataque del HF (15%) de 9 min. (muestra 12A).

2.2.1.3. Silicio microporoso sobre obleas p-Si

La porosidad de las capas microporosas en muchos casos no se puede establecer debido al tamaño del poro pero como se muestra en las siguientes figuras (Figura 18,19) se pueden observar la superficie microporosa (muestra 14A) comparada con una macroporosa (muestra 17A) (Figura 18 (a)) y las profundidades de la capas atacadas con menor tiempo (Figura 18 (b)). La capa microporosa presenta una capa mas homogénea en la gran parte de la superficie atacada. De igual manera se puede observar el grosor de las capas delgadas de oro depositadas en la superficie porosa.

Para estas superficies por el tiempo de ataque se puede observar que las superficies son muy poco atacadas en la parte más externa de la superficie que la parte más internas (centro) de las mismas. Es decir la mayor concentración de poros se encuentra hacia el centro de las muestras pero en la Figura 19 se observa que la superficie es mucho más homogénea que las demás aunque no se obtuvieron extensas capas porosas en profundidad. A una mayor concentración de HF (25%) , a menor resistividad de oblea y mayor tiempo de ataque mayor porosidad se encontró, por lo tanto una mejor caracterización de las superficies se pudo realizar en las muestras macro que las microporosas.

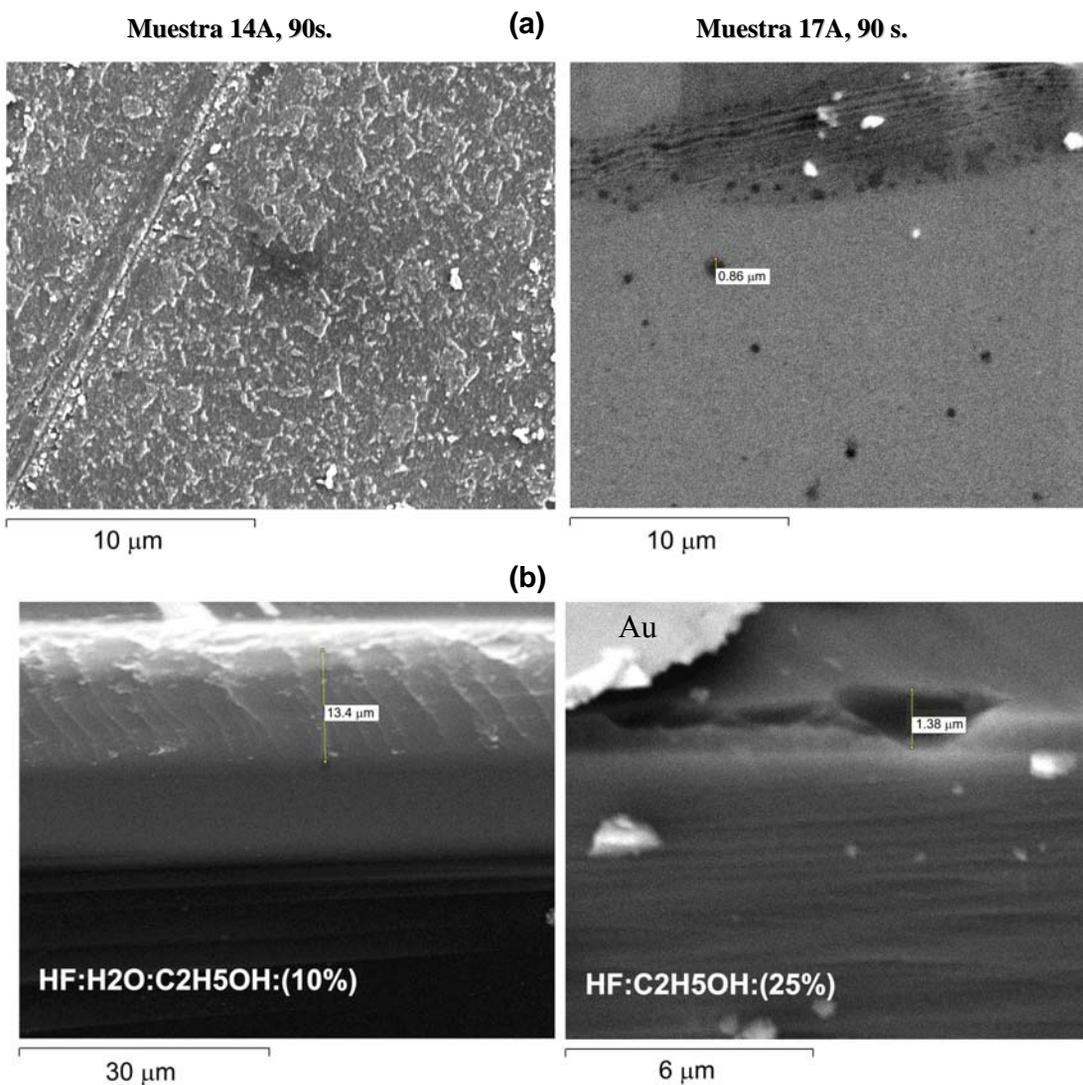


Fig. 18. Imágenes SEM de las muestras de silicio macro y microporoso en dos obleas tipo – p con un tiempo de ataque de 90 s. (izquierda muestra 14A y una concentración HF:H₂O:C₂H₅OH (10%)) y (derecha muestra 17A y una concentración HF:C₂H₅OH (25%)), (a) superficie y (b) profundidad para ambas muestras.

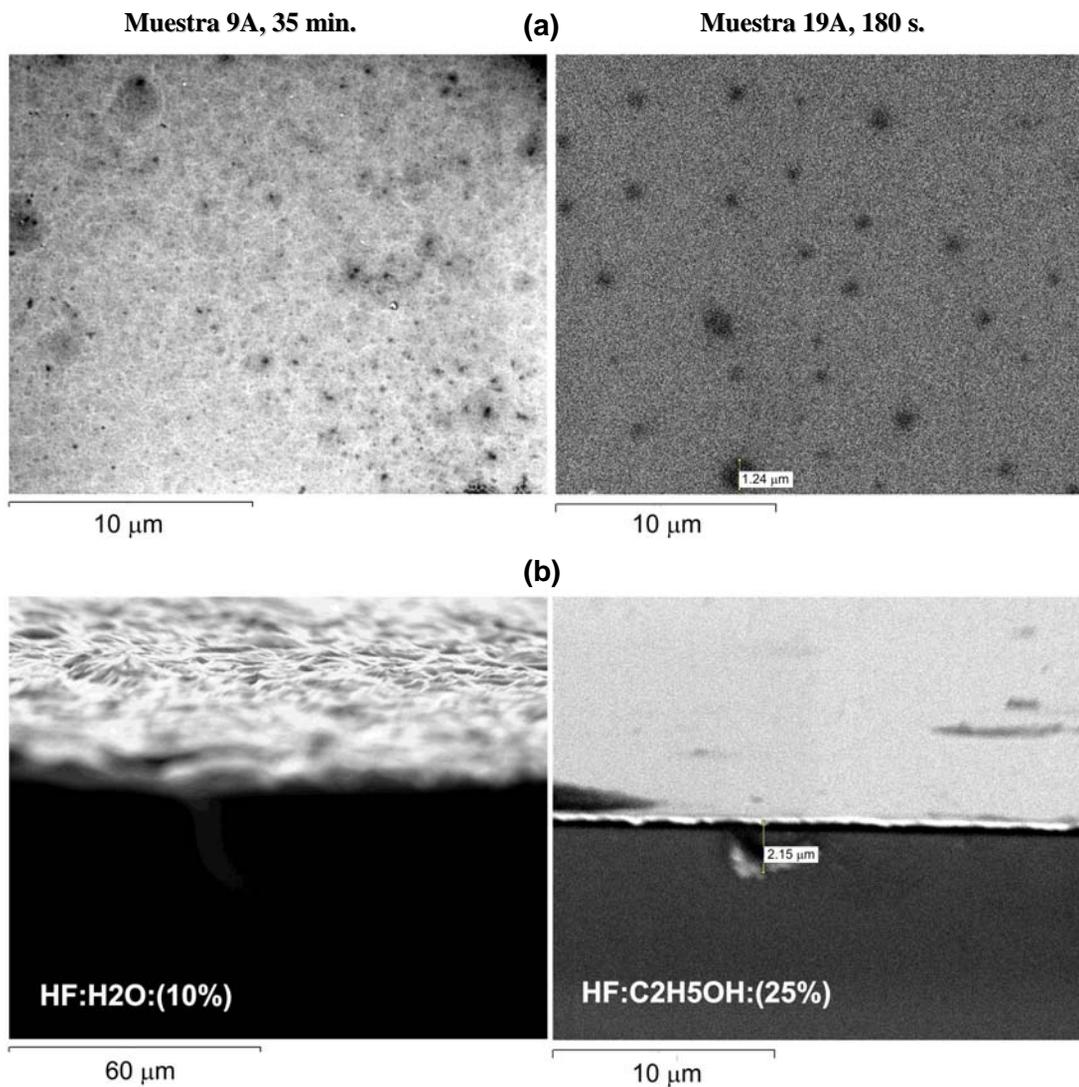


Fig. 19. Imágenes SEM de las muestras de silicio macro y microporoso en dos obleas tipo – p con tiempos de ataque de 35 min. (izquierda muestra 9A y una concentración HF:H₂O (10%)) y de 180 s.(derecha muestra 19A y una concentración HF:C₂H₅OH (25%)), (a) superficie y (b) profundidad para ambas muestras.

2.2.2. Tabla resumen de las muestras de silicio poroso fabricadas

Tabla V. Condiciones de fabricación de las capas macroporosas sobre obleas tipo n.

Muestras	R (Ω cm)	Jl (mA/cm ²)	Solución HF	Tiempo de Ataque (min.)	Espesor (μ m)	NR (%)
1A	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	15	---	18-21.5
2A	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	30	---	16-21
3A	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	---	16-26
4A	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	---	3-11
5A	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	---	0.8-7
3B	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	---	25-50
4B	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	---	15-30
5B	1 - 10	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	---	10
3C	2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	45	1.3-3	20-55
4C	2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	60	15	10-25
5C	2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	35	7.5-11
5D	2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	75	36	3.5
6A	2 - 6	13	HF:H ₂ O (10%)	5	14	2.5-3.5
7A	2 - 6	10	HF:H ₂ O (2.5%)	95	53	0.5-1

NR (%): es la reflectividad normalizada de cada muestra, la cual esta definida como la razón entre la intensidad de luz absorbida por la muestra dividida por la intensidad de luz absorbida por la cara pulida de un oblea n-Si.

Tabla VI. Condiciones de fabricación de las capas porosas sobre obleas tipo p.

Muestras	R (Ω cm)	Jl (mA/cm ²)	Solución HF	Tiempo de Ataque (min.)	Espesor (μ m)	NR (%)	Capa
8A	4 - 7	10	HF:H ₂ O (10%)	25.0	---	75-80	---
9A	7 - 9	5-7	HF:H ₂ O (10%)	35.0	2	63-90	Micro
10A	7 - 9	13	HF:H ₂ O (25%)	15.0	2-3.5	2.5- 47.5	Macro
11A	0.075 - 0.125	60	HF:H ₂ O (20%)	20.0	---	20-80	Meso
12A	0.075 - 0.125	13	HF:H ₂ O (15%)	9.0	1	0.25- 0.50	Meso
13A	4 - 7	5	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (10%) 2:3:5	3.0	---	---	Micro
14A	4 - 7	5	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (10%) 2:3:5	1.3	---	---	Micro
15A	4 - 7	5	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH (10%) 2:3:5	0.3	---	---	Micro
16A	4 - 7	5	HF:C ₂ H ₅ OH (25%) 1:1	3.0	2.5-3	---	Macro
17A	4 - 7	5	HF:C ₂ H ₅ OH (25%) 1:1	1.3	1-1.4	---	Macro
18A	4 - 7	5	HF:C ₂ H ₅ OH (25%) 1:1	0.3	---	---	---
19A	7 - 9	5	HF:C ₂ H ₅ OH (25%) 1:1	3.0	0.5-2.5	---	Macro
20A	7 - 9	5	HF:C ₂ H ₅ OH (25%) 1:1	1.3	0.6-1.3	---	Macro
21A	7 - 9	5	HF:C ₂ H ₅ OH (25%) 1:1	0.3	---	---	---

En ambas tablas se puede concluir que para procesos de fabricación con iguales resistividad de oblea para ambos tipos de material tanto para el tipo n como para el tipo p de Si, igual densidad de corriente, e igual solución de HF, se pueden obtener diferentes profundidades en donde el espesor de la capa porosa se incrementa cuando el tiempo de ataque se incrementa.

De igual manera se puede concluir que para obleas tipo n de igual resistividad cuando se disminuye la concentración de HF y se aumenta el tiempo de ataque se pueden obtener capas macroporosas mucho mas homogéneas e uniformes a diferencia de las capas fabricadas con altas concentraciones de HF. Para el tipo p se obtuvieron diferentes capas porosas fabricadas con la misma densidad de corriente , las misma resistividad de oblea, y el mismo tiempo de ataque, pero en dos soluciones de HF en etanol diferentes, para las capas microporosas se utilizo una solución de HF en etanol y agua al 10% obteniendo un espesor de capa diez veces mayor que el espesor obtenido para una capa macroporosa bajo una solución de HF en etanol del 25%.

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.

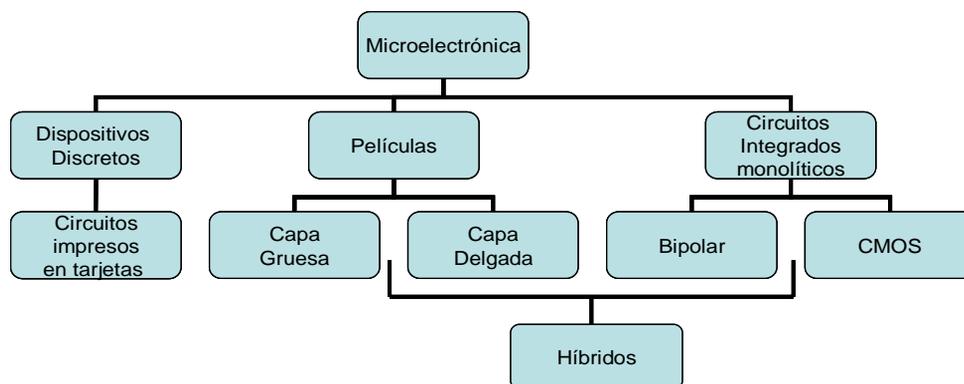


Fig. 20. Clasificación técnica de la Microelectrónica.

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.

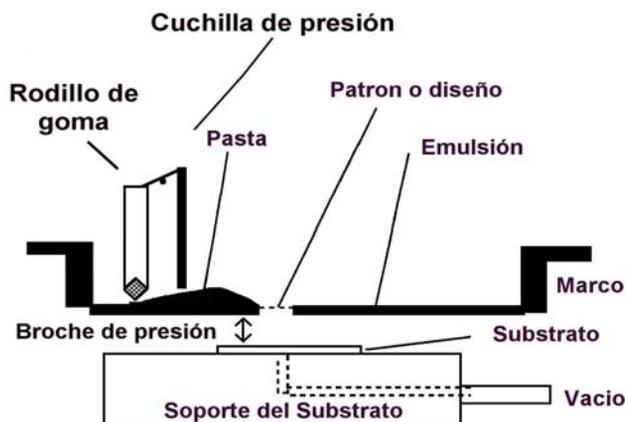


Fig. 21. Principios de operación de un screen printer.

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.

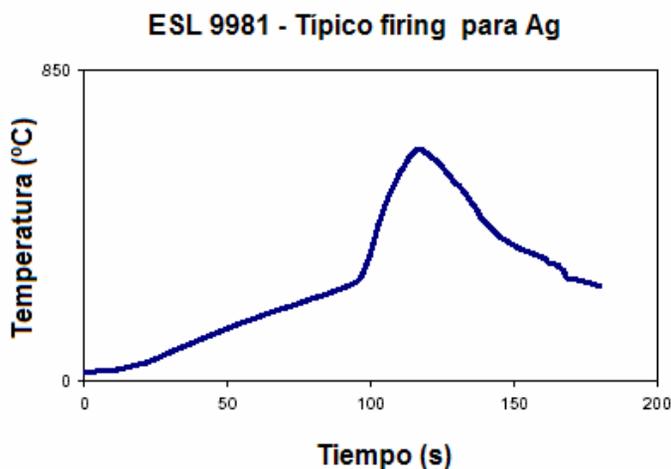


Fig. 22. Proceso térmico para la pasta de plata (Ag)

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).

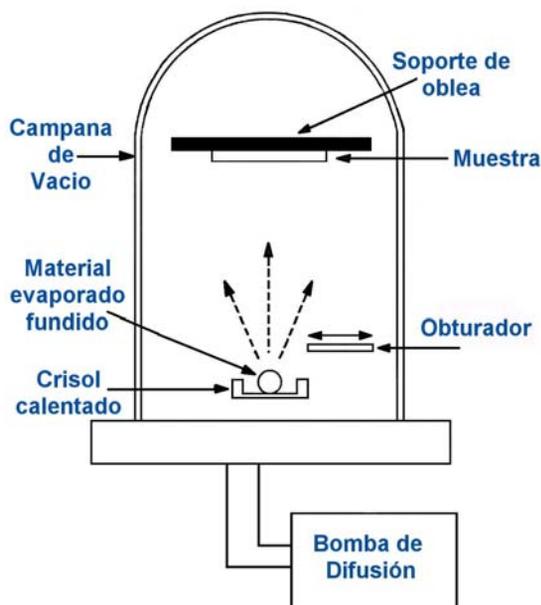


Fig. 23. Principios de operación de un equipo de evaporación.

- 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 mascararas 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 nanocrisales 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

cuarto grupo. Para el PS del 4 grupo, este es causado por el hecho que, si la porosidad es alta, las propiedades eléctricas del material cambian substancialmente como resultado de la larga variación en la composición química.

3.4. Técnicas experimentales

En la Figura 24 se puede observar un ejemplo del resultado del diseño de la pantalla para el screen printing utilizada para el depósito los contactos de capa gruesa. En las figuras del diseño mostrado en la Figura 24 se muestra en su interior círculos, rectángulos y cuadrados que son de igual área pero diferente perímetro, y las áreas varían desde 1 cm^2 , hasta 0.0225 cm^2 , y van disminuyendo de cada 0.25 cm . Los electrodos son de grosor de 0.75 mm , y las separaciones varían desde 0.5 mm a 1 mm , con intervalos de 0.25 mm .

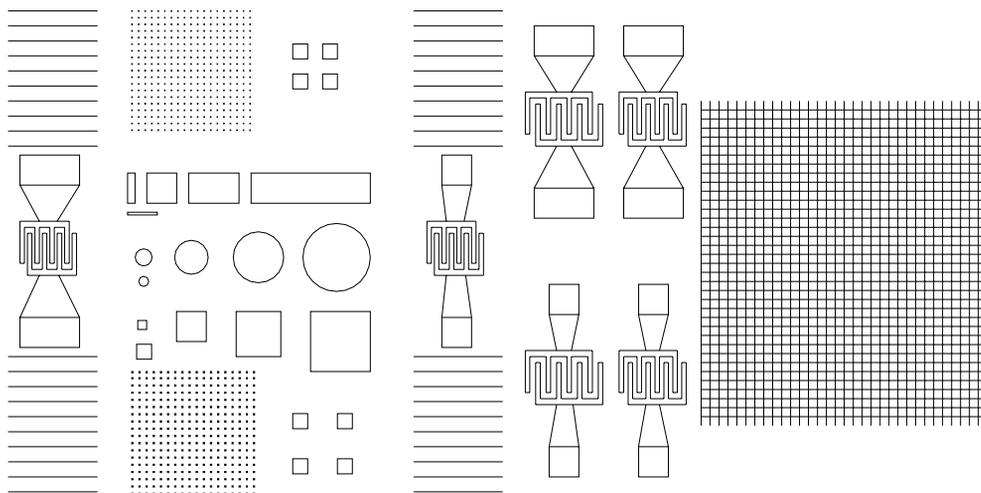


Fig. 24. Esquema de la pantalla fabricada para realizar contactos de capa gruesa por medio del screen printer.

Los cuadros exteriores tienen unas dimensiones de $100 \times 100 \mu\text{m}$ los de arriba y $200 \times 200 \mu\text{m}$ los de abajo; tienen una separación de 1mm con un área total de 4 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 amoniaco 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.

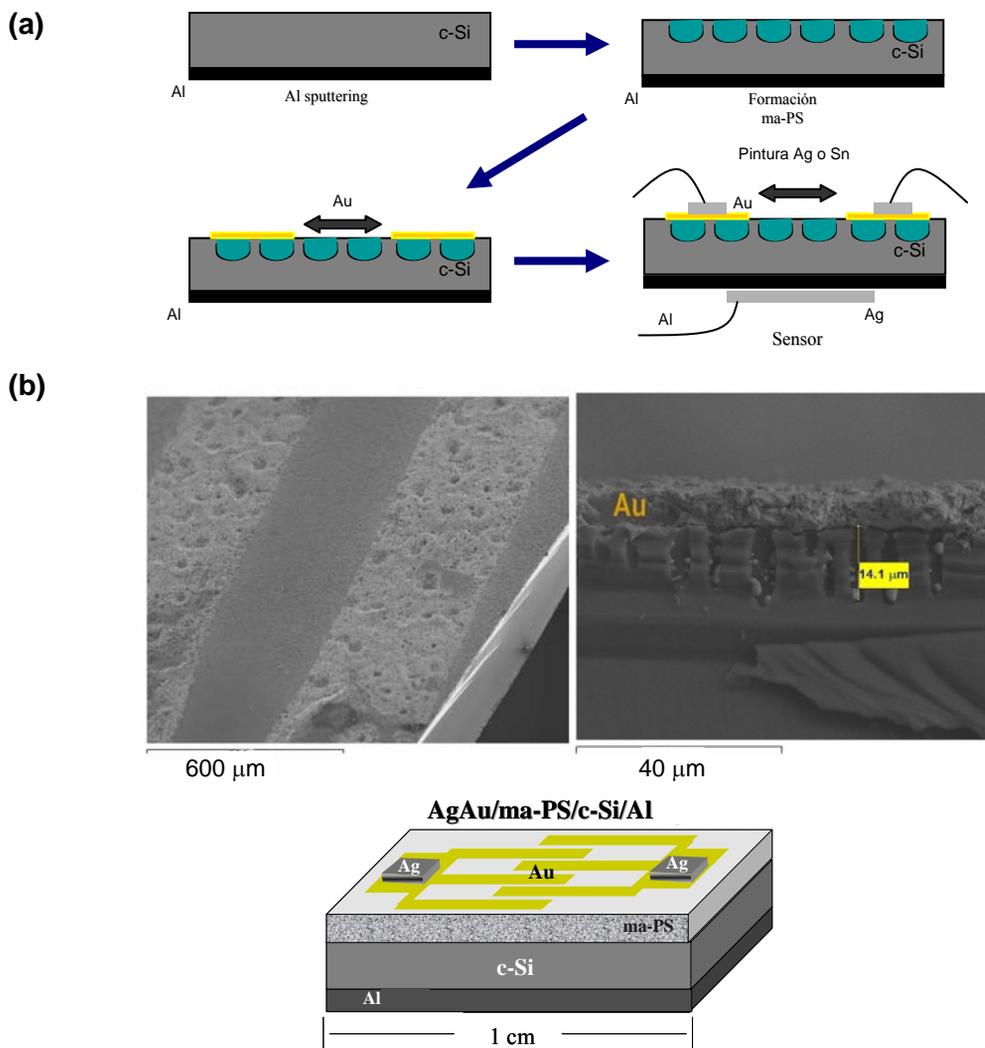


Fig. 25. (a) Esquema de los pasos de fabricación de los dispositivos basados en silicio poroso y (b) Imagen SEM para una muestra de silicio macroporoso en una oblea tipo -n y el esquema de los electrodos de Au.

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.

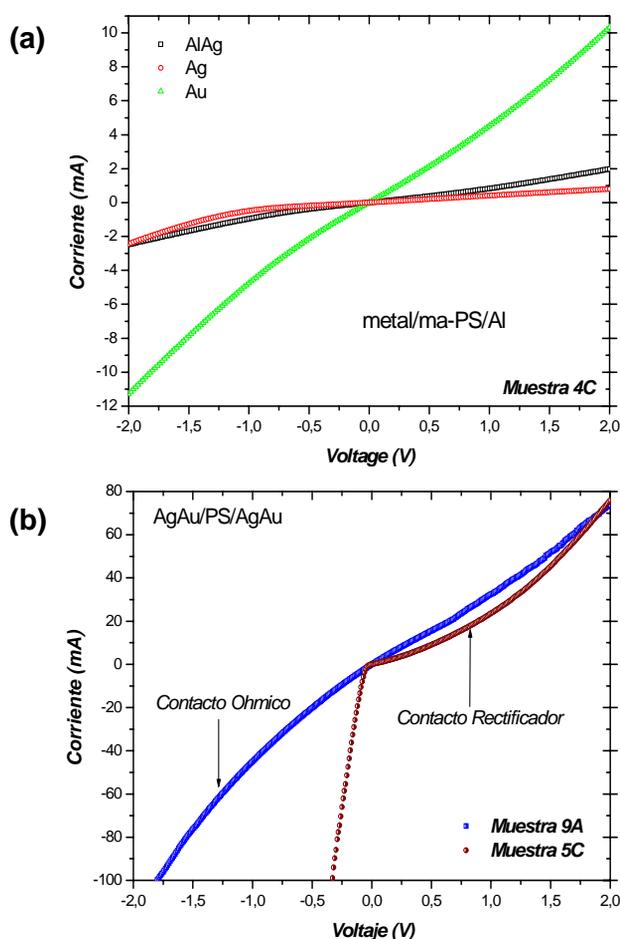


Fig. 26. Característica experimental I-V de la estructura metal/ma-PS/metal: (a) para una muestra tipo - n con tres diferentes metales y (b) para una muestra tipo - n (contacto rectificador) y otra tipo - p (contacto ohmico) con tiempo de ataque de 75 min. (5C) y 35 min. (9A), respectivamente.

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).

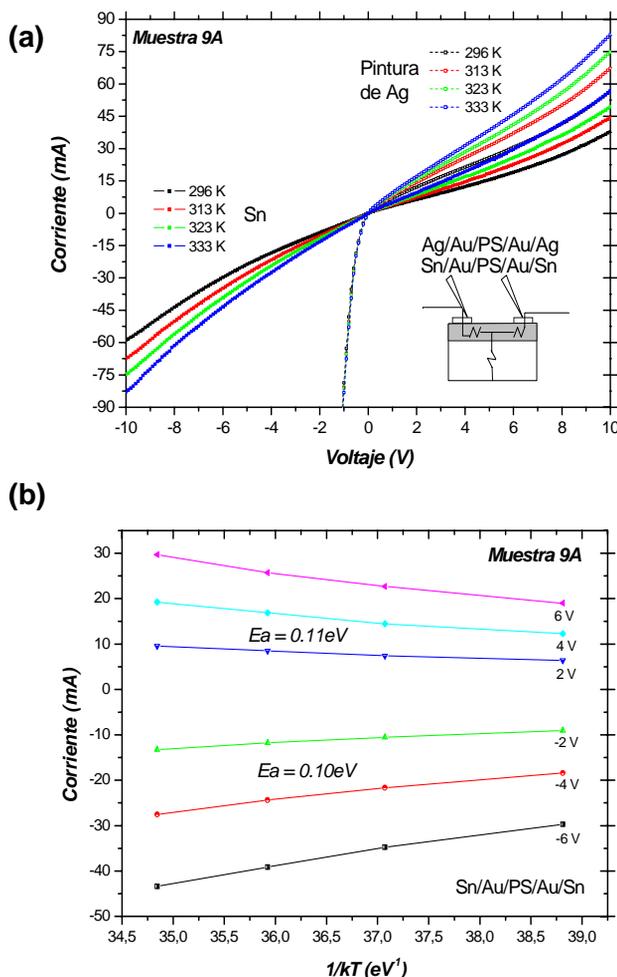


Fig. 27. (a) Característica experimental I-V de la estructura metal-Au/PS/Au-metal para una muestra tipo – p con dos tipos de contactos obtenidos: contacto rectificador (Ag) y contacto ohmico (Sn) para un rango de temperatura desde 296K hasta 333K. (b) Propiedad termo eléctrica de una capa porosa con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

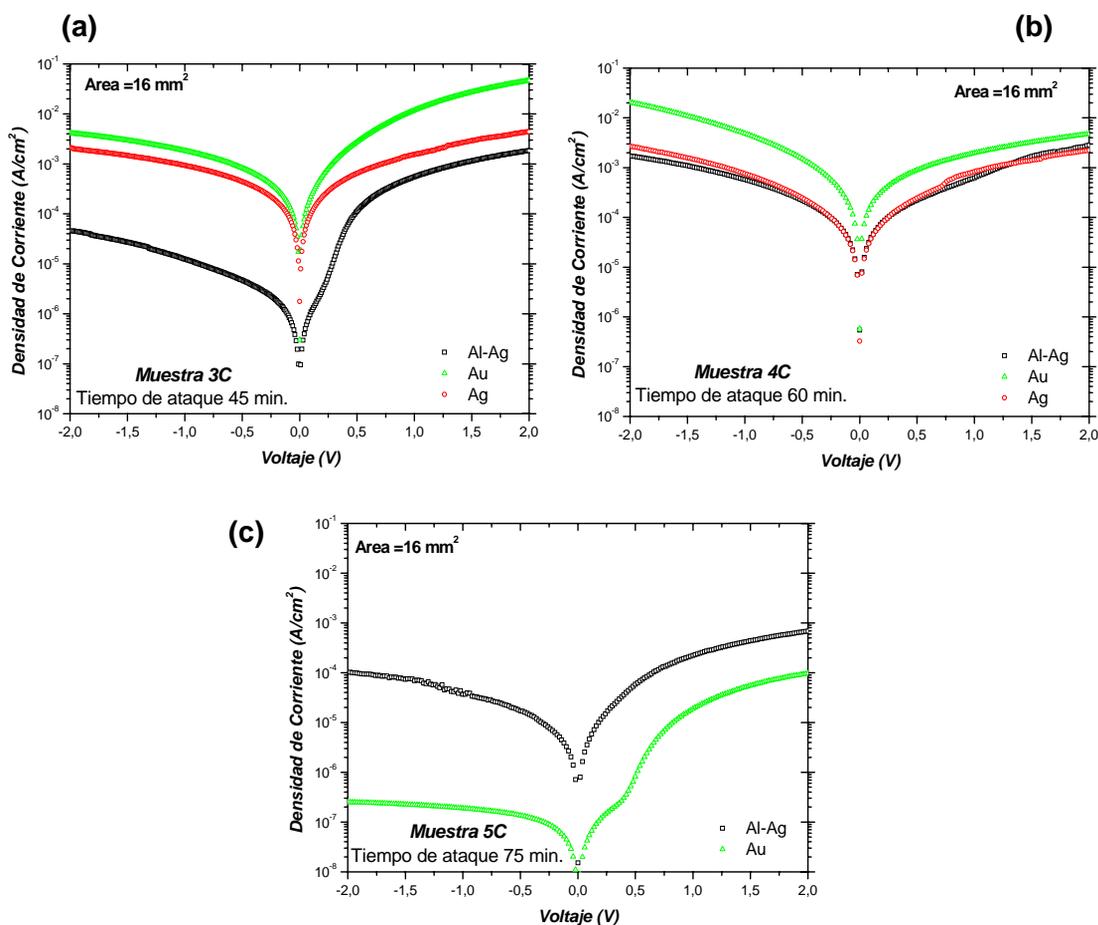


Fig. 28. Característica experimental en oscuridad de I-V de la estructura metal/ma-PS/n-Si/Al para las muestras 3C (a), 4C (b), 5C (c).

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

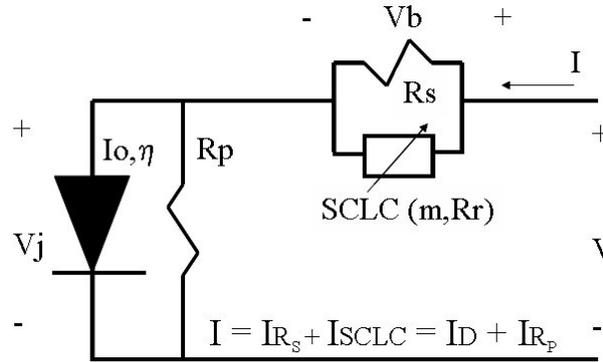


Fig. 29. Modelo eléctrico de una estructura diodo (metal/PS/c-Si/metal).

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.

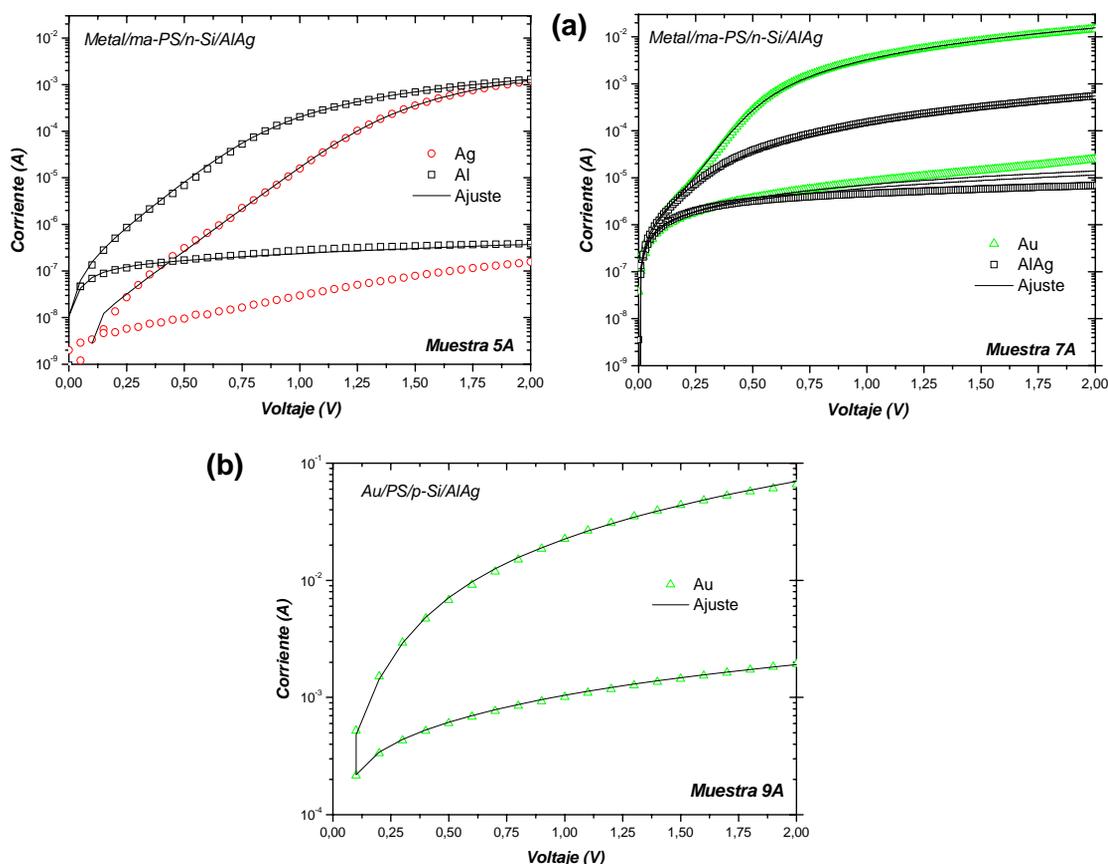


Fig. 30. Característica experimental en oscuridad de I-V de la estructura metal/PS/c-Si/Al y el ajuste realizado con el modelo eléctrico para las muestras con: (a) diferentes contactos para tipo - n (5A y 7A) y (b) contacto de Au para los tipo - p (9A).

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 .

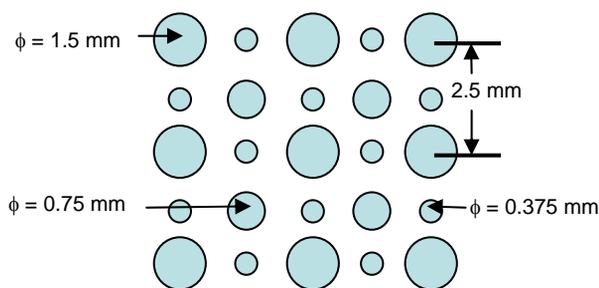


Fig. 31. Mascara utilizada para los contactos de capa delgada.

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).

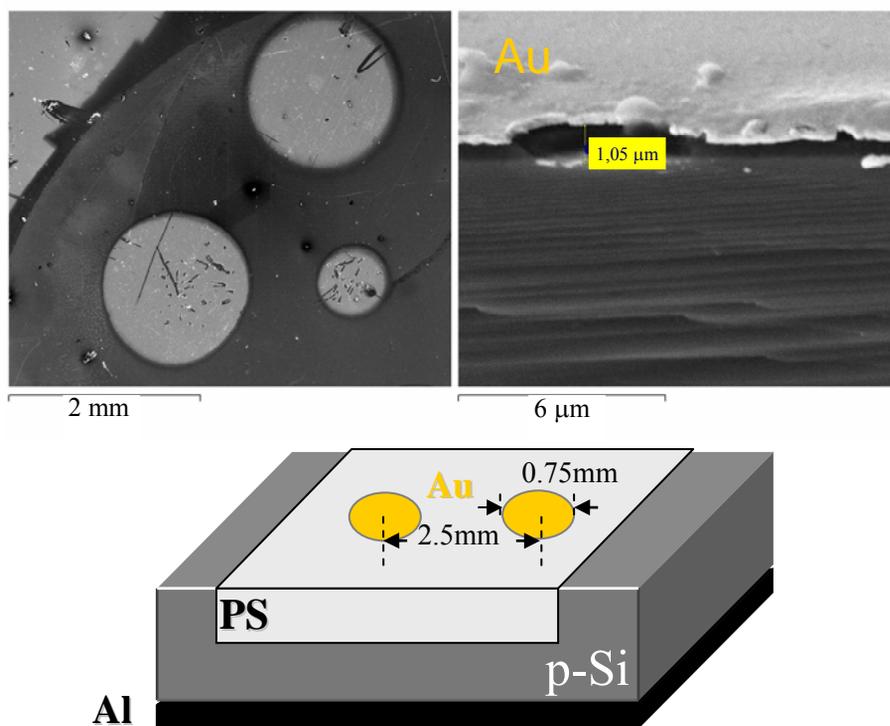


Fig. 32. Imagen SEM para el sport de Au y esquema del dispositivo basado en PS en una estructura Au/PS/Au.

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.

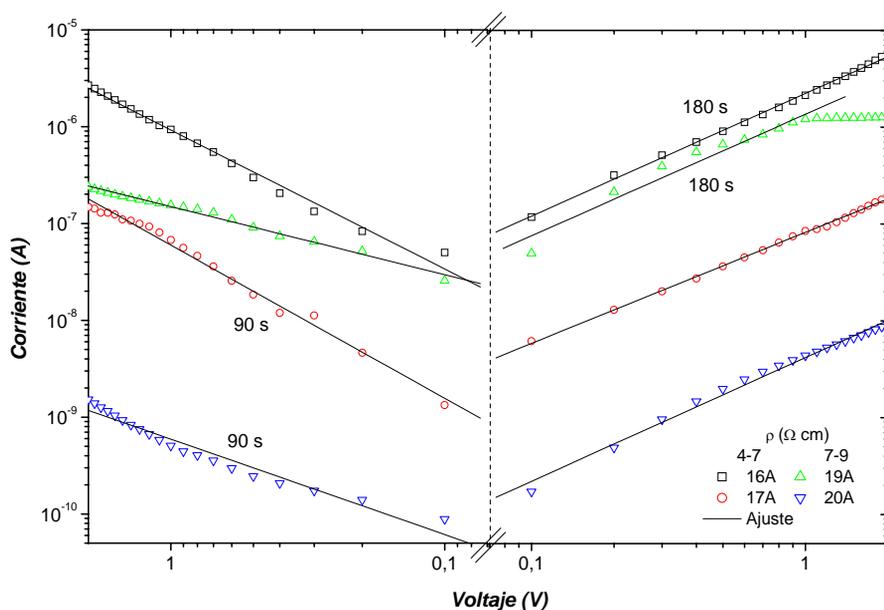


Fig. 33. Característica experimental I-V de la estructura Au/PS/Au a temperatura ambiente para cuatro muestras fabricadas.

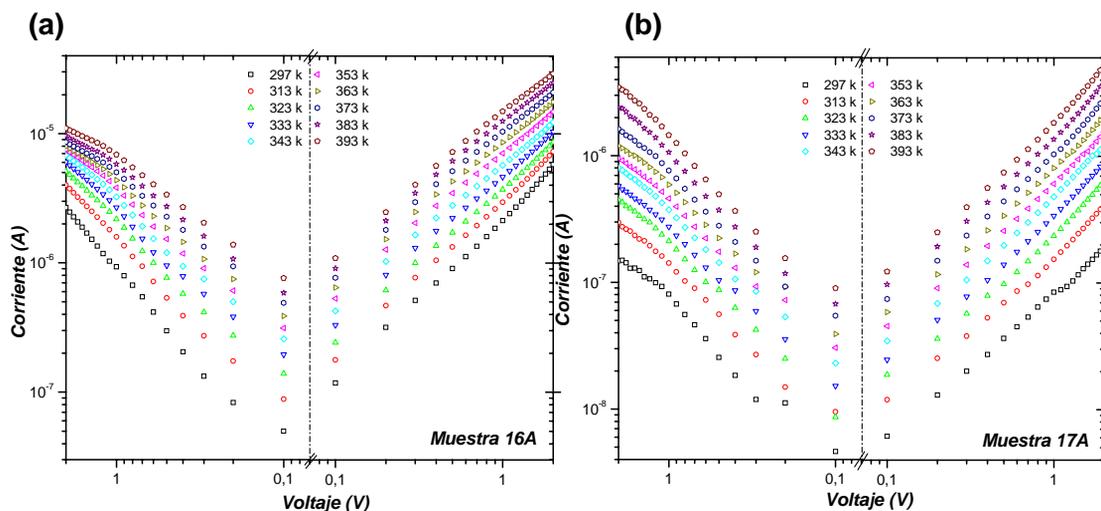


Fig. 34. Característica experimental I-V-T de la estructura Au/PS/Au para dos muestras fabricadas, (a) muestra con 180 s de ataque (muestra 16A) y (b) muestra con 90 s de ataque (muestra 17A).

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.

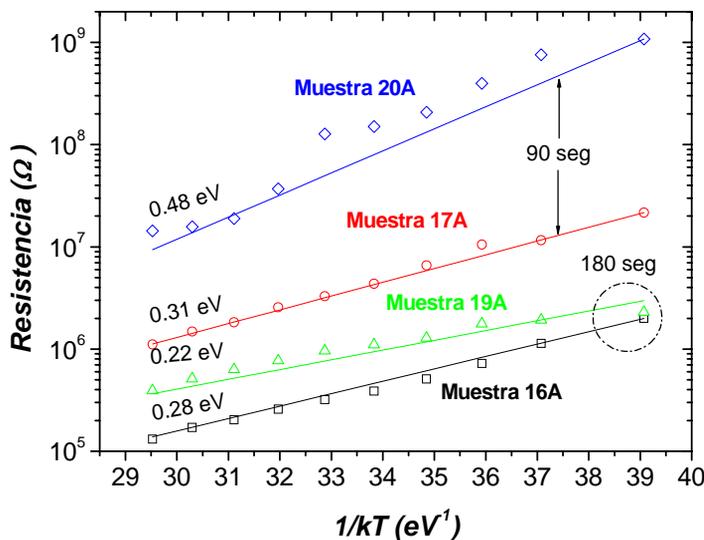


Fig. 35. Dependencia de la resistencia con la temperatura de los dispositivos resistores basados en PS a 0 V. La ecuación (8) ajusta (línea) los valores experimentales (símbolos).

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.

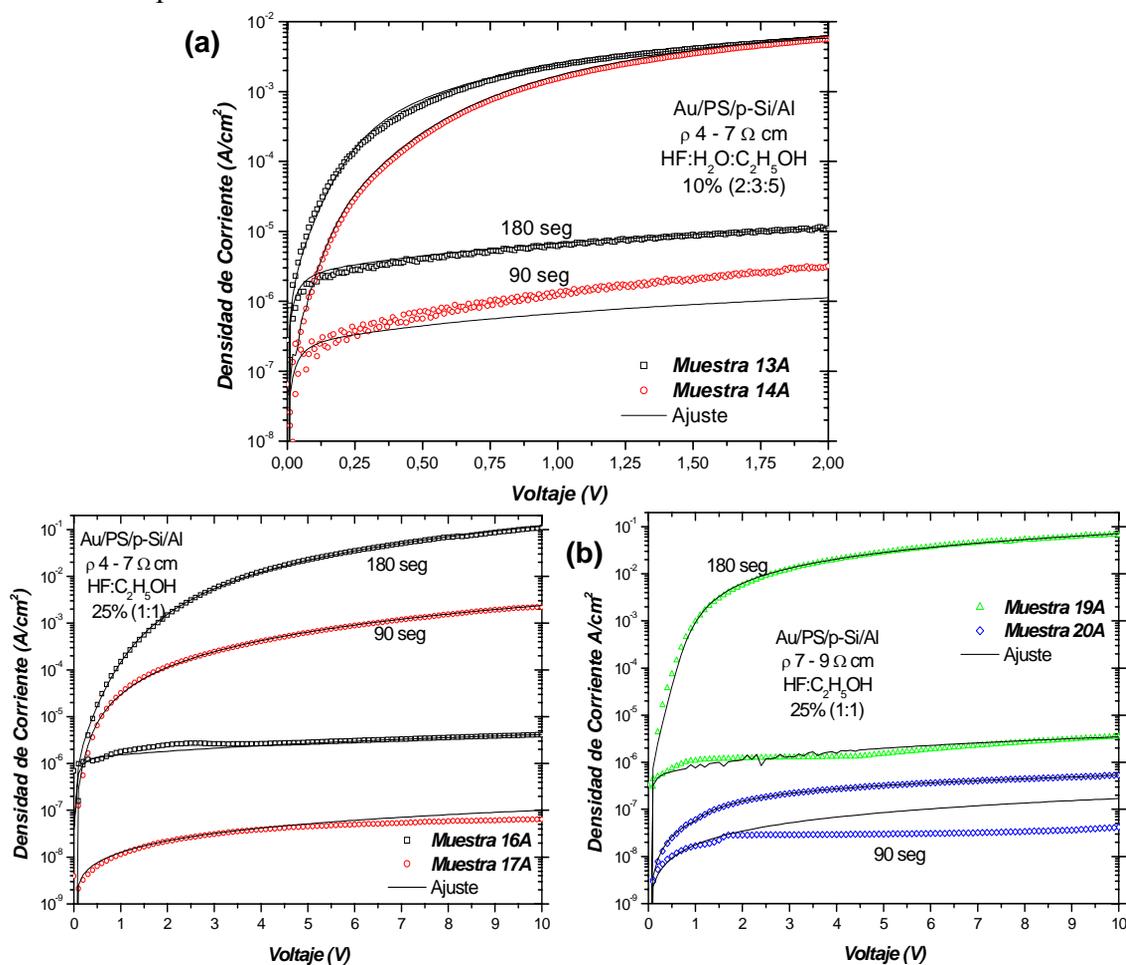


Fig. 36. Característica experimental (símbolos) y ajuste (línea) de las medidas en oscuridad de I-V de la estructura Au/PS/p-Si/Al para: (a) muestras 13A (180 s) y 14A (90 s) y (b) muestras 16A (180 s), 17A (90 s), 19A (180 s) y 20A (90 s).

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.

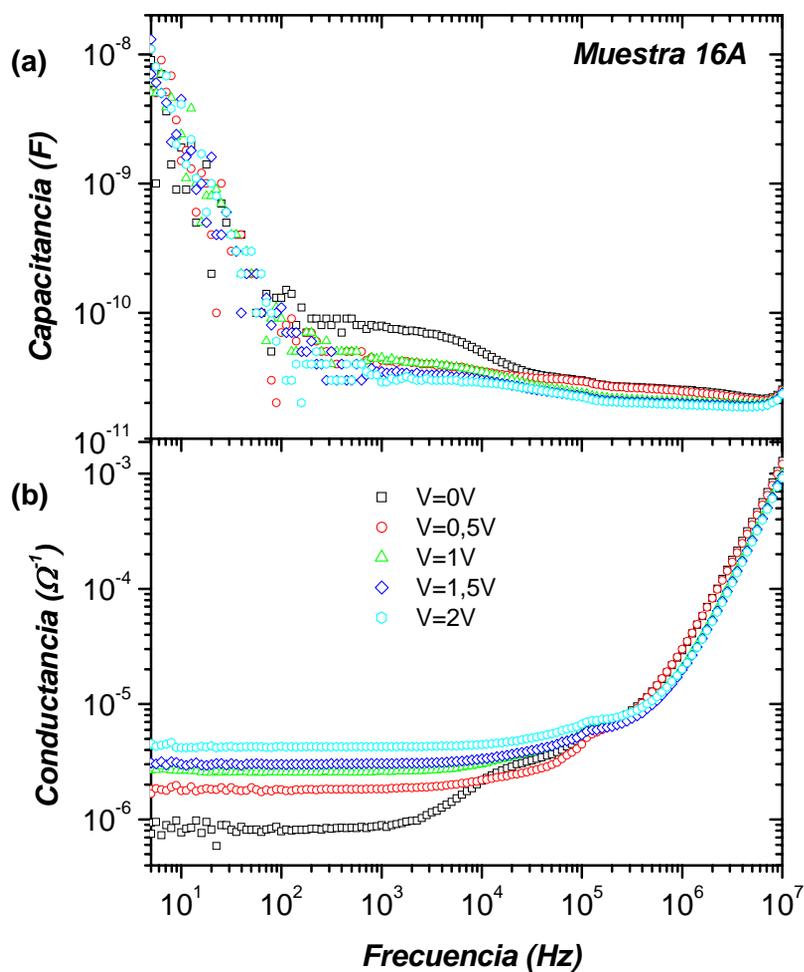


Fig. 37. Dependencia de la capacitancia (a) y de la conductancia (b) con la frecuencia del resistor Au/PS/Au (muestra 16A) para diferentes voltajes aplicados a temperatura ambiente.

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 .

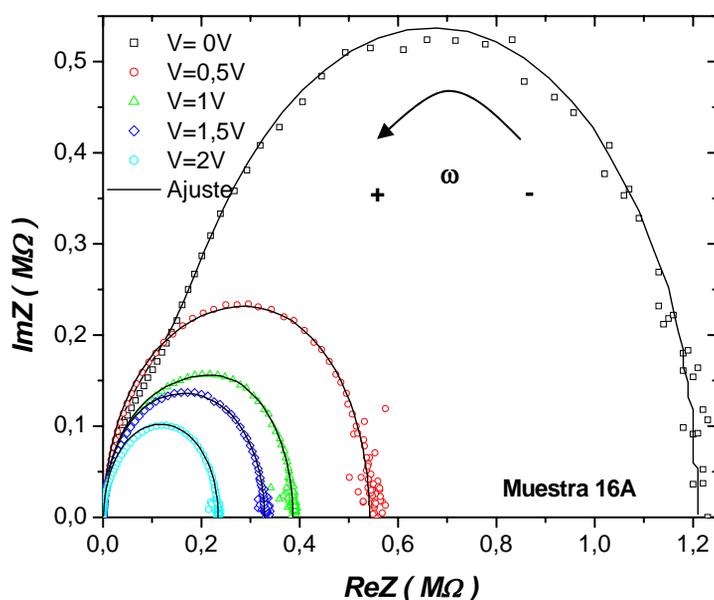


Fig. 38. Curva Cole – Cole $\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$ (los símbolos son las medidas experimentales y las líneas es el ajuste realizado por medio de las ecuaciones (14 y 15)).

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.

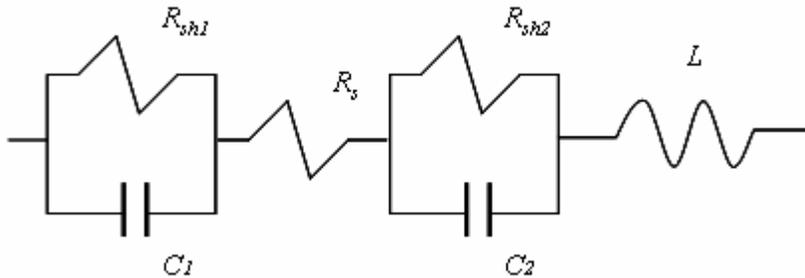


Fig. 39. Modelo eléctrico de un resistor metal/PS/metal usado para ajustar las medidas de impedancia experimentales.

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.

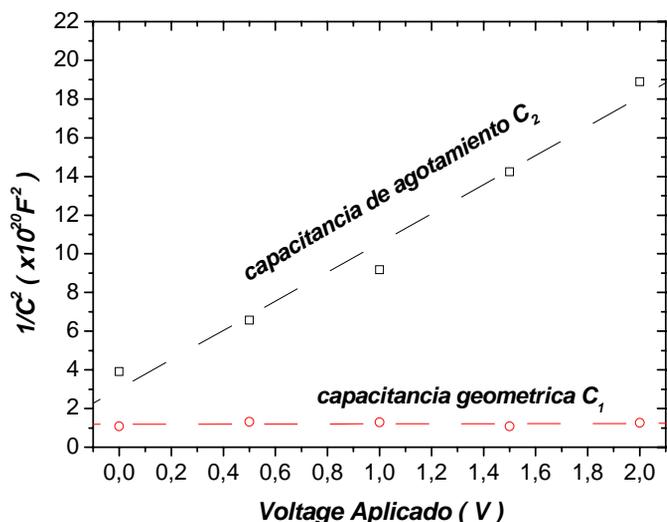


Fig. 40. Valores ajustados de $1/C_1^2$ y $1/C_2^2$ vs. el voltaje DC aplicado.

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 ($0,44 \text{ mm}^2$). 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.

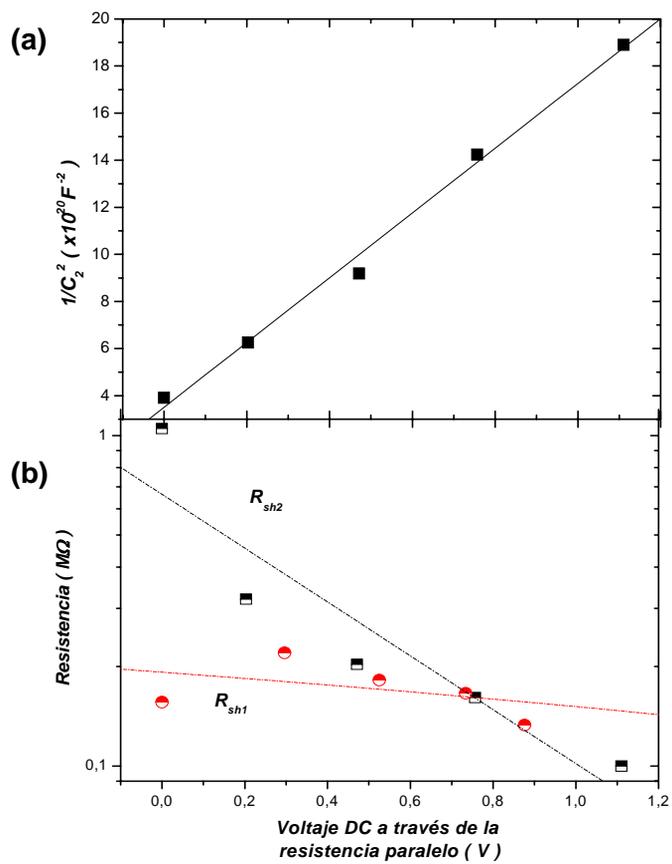


Fig. 41. (a) $1/C_2^2$ vs. el voltaje a través de la resistencia paralelo. La línea de ajuste basado en la ecuación (18). (b) Valores ajustados para R_{sh1} y R_{sh2} vs. el voltaje a través de la resistencia paralelo.

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].

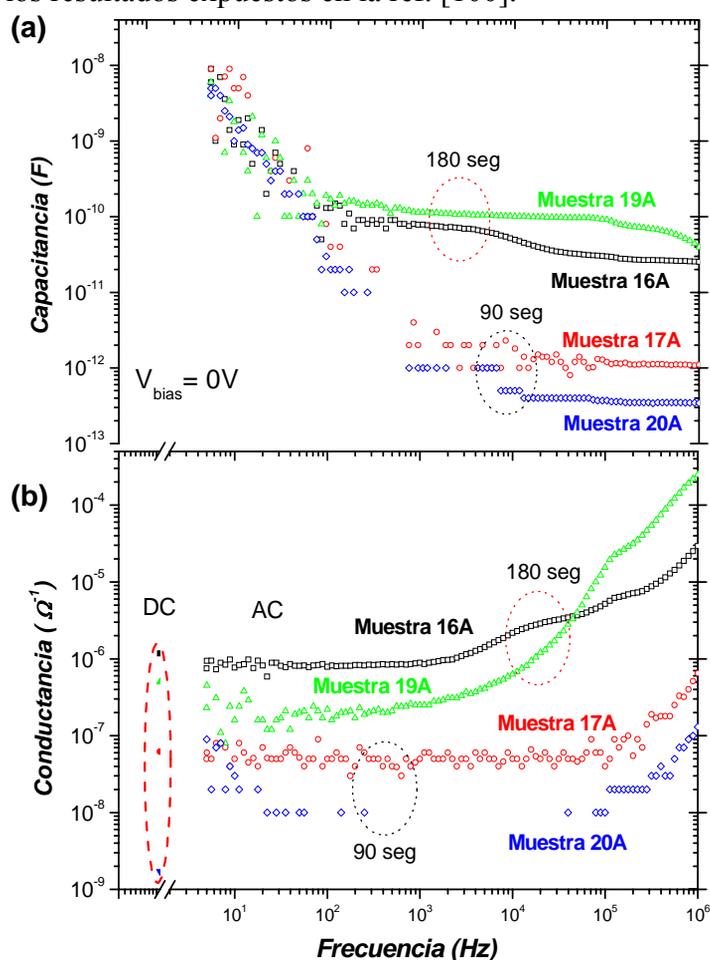


Fig. 42. Dependencia de la capacitancia (a) y la conductancia (b) vs. la frecuencia para las cuatro muestras estudiadas, a temperatura ambiente.

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.

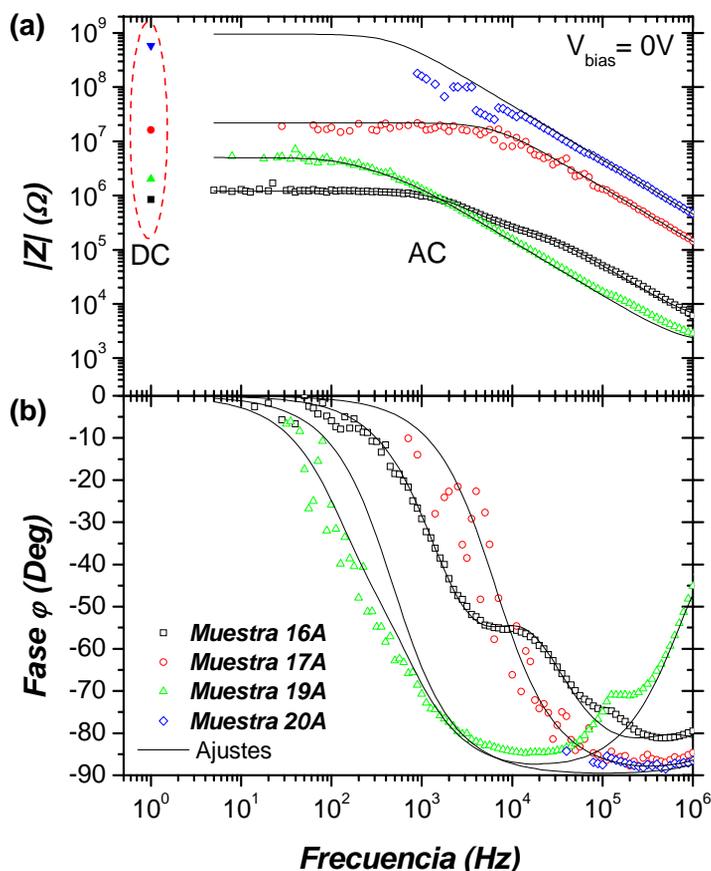


Fig. 43. (a) Magnitud y (b) fase vs. dependencia de la frecuencia de las estructuras Au/PS/Au estudiadas para diferentes resistividades y tiempos de ataques a temperatura ambiente. Los símbolos son las medidas experimentales y las líneas son los valores basados en las ecuaciones (14) y (15).

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)).

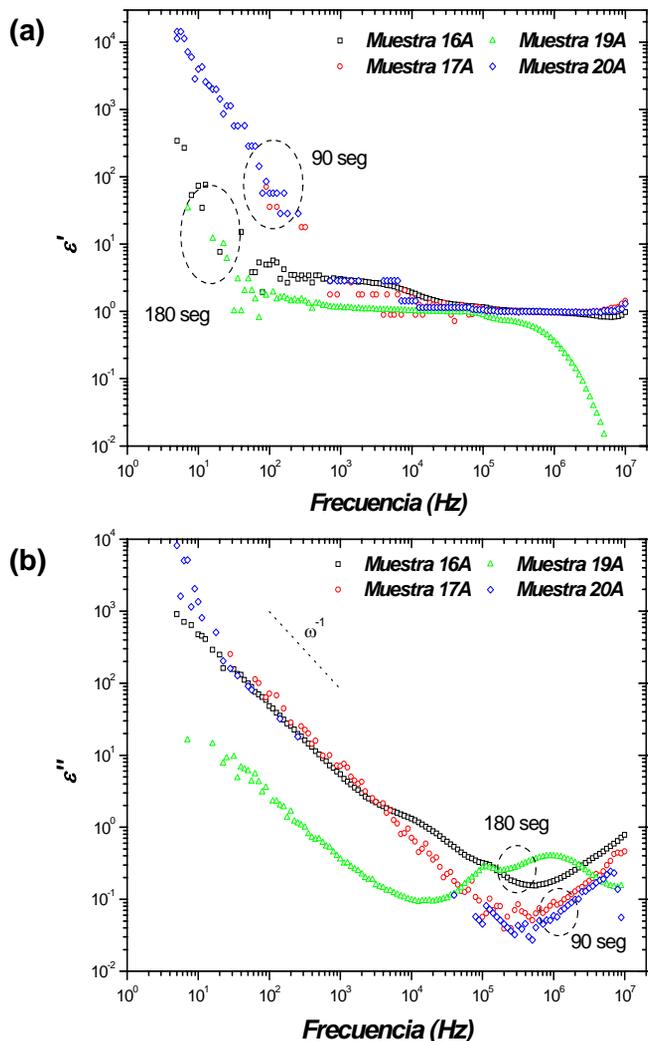


Fig. 44. Dependencia de la frecuencia de la parte real (a) y la parte imaginaria (b) de la función dieléctrica compleja a temperatura ambiente.

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:

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

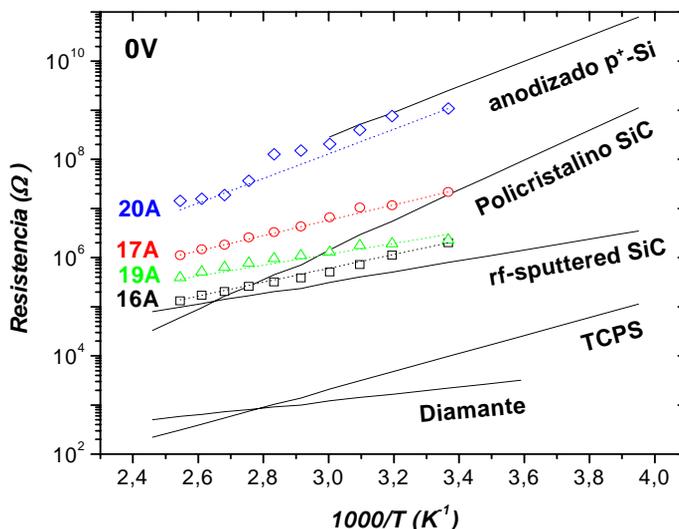


Fig. 45. Comparación de los resultados presentados con otros trabajos en otras referencias (líneas sólidas): TCPS [90], policristalino no dopado de SiC [97], RF sputtered SiC [98], p⁺-Si anodizado [91], y diamante dopado [114]. La ecuación del termistor ajusta (línea) los valores medidos (símbolos) en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

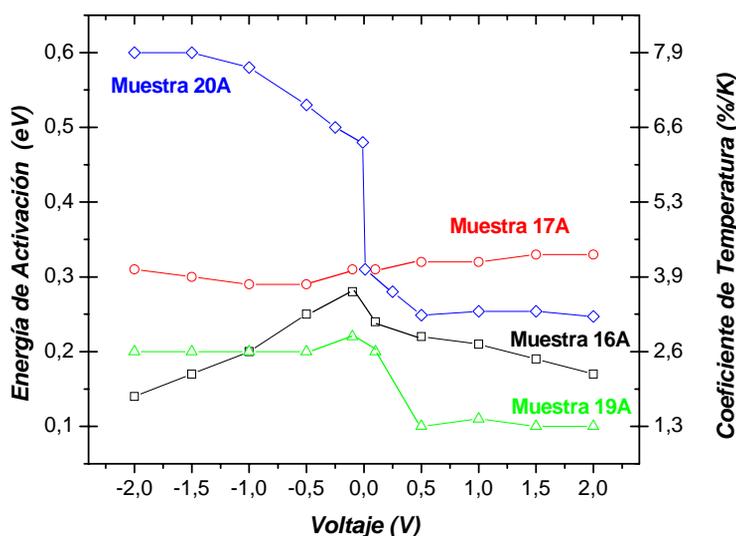


Fig. 46. Coeficientes de temperatura para los dispositivos Au/PS/Au estudiados para diferentes voltajes y energías de activación.

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.

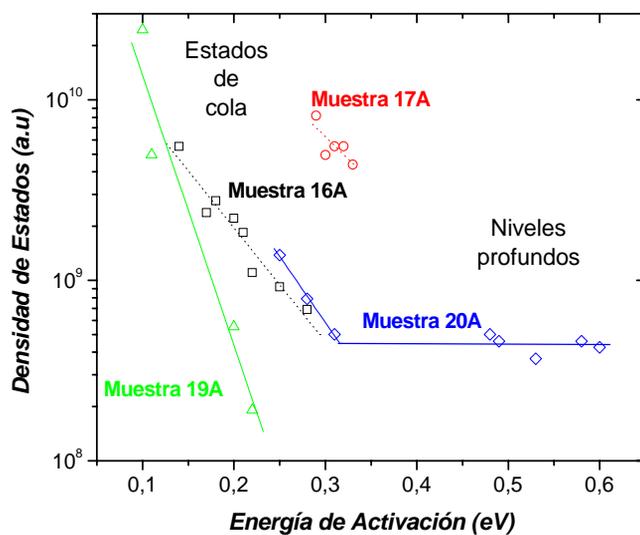


Fig. 47 Distribución de energía del cálculo de los estados localizados usando la ecuación (26) para los dispositivos estudiados.

Capítulo Cuatro:

Caracterización óptica 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

4. Caracterización óptica del silicio poroso sobre silicio cristalino

4.1. Antecedentes de las características ópticas

El silicio poroso (PS) presenta una gran relación de área-volumen, alta resistividad y energía de bandgap directa [4]. Estas propiedades intrínsecas del PS lo sitúan como un material interesante para aplicaciones optoelectrónicas usando la tecnología compatible del silicio. Diferentes aplicaciones han sido reportadas, entre las cuales encontramos dispositivos foto luminiscentes [2], capas antireflectivas [27,118-121], dispositivos fotodetectores [24-26,32,122] y LEDs [123-125].

Las prestaciones del PS cuando se ilumina dependen básicamente del espesor y de la morfología de la capa porosa. La minimización de las pérdidas ópticas se ha obtenido por medio del control del ataque electroquímico para la formación de capas de PS y así mejorando la fabricación de dispositivos optoelectrónicos basados en PS [122]. Los dispositivos que incorporan estas superficies texturizadas presentan una reflexión baja y consecuentemente refuerzan la absorción óptica. Las capas de silicio macroporoso (ma-PS) pueden ser usadas como capas antireflectiva simples o multicapas para celdas solares o fotodiodos [29,32,121,126,127]. Las capas de silicio microporoso son usualmente utilizadas como elementos activos en la fabricación de fotodetectores tanto en la topología resistiva (Metal/PS/Metal) [24,26,128,129] como en la topología diodo (Metal/PS/c-Si/Metal) [26,32,122,130].

4.1.1. Capas antireflectantes basadas en silicio poroso

Desde la década de los 60 han sido estudiadas las células solares y las posibles aplicaciones basadas en c-Si. Estas consistían de una típica oblea de silicio cristalino de unas 200 a 500 μm de espesor, sobre la superficies de estas se fabricaban pequeños espesores de unos 50-70 μm con una eficiencia del 12.5% [131]. En los 80 se reporta el primer trabajo del silicio macroporoso como capa antireflectiva (ARC) por Prasad [27]. Hoy en día, varias texturizaciones han sido estudiadas como capas antireflectivas para mejorar la eficiencia de las células solares: La idea común en todas ellas es modificar la superficie del emisor de la célula solar para mejorar la absorción de la luz minimizando la cantidad de luz reflejada. A finales de los 90 se reportaron reflectancias por debajo del 10% utilizando como capa antireflectiva el silicio macroporoso (ma-PS) [132-135], pero se han desarrollado en los últimos cinco años capas antireflectivas basadas en PS con reflectividades menores al 5% [29,119-121].

Strehlke et al [119,136], expuso en sus trabajos a finales de los 90 resultados sobre capas porosas formadas por ataques electroquímicos con soluciones de HF sobre emisores tipo - n en uniones p-n⁺, en donde se obtuvieron resultados de reflectancia entre 3 - 7 % para espesores de capa menores de 1 μm . Martínez-Duart et al ha reportado diversos trabajos en el área de aplicaciones ópticas en donde ha obtenido resultados de reflectancias sobre el 5% en el rango de 300 - 900 nm para capas antireflectivas fabricadas con silicio poroso sobre obleas tipo - p con ataques electroquímicos de HF:C₂H₅OH durante 180 s. [29] y por debajo del 2% con ataques químicos de HF:HNO₃:H₂O hasta 10 min. [118]. En los últimos años Lipiński et al [137-139] ha realizado investigaciones sobre la utilización de las capas macroporosas texturizadas sobre obleas de p-Si multicristalino en busca de mejorar la absorción de luz y así mejorar

la reflectividad normalizada obteniendo valores de reflectancia de 8% en un rango de 400 hasta 1150 nm.

Como explicamos en el capítulo dos en las capas macroporosas los diferentes comportamientos ópticos dependen de las dimensiones características de los poros [134], esto explica que el índice de reflexión de las capas porosas depende fuertemente de la porosidad y morfología de poro [118]. La reflectancia de las ARC fabricadas con capas macroporosas es comparable con las texturizaciones comunes [29,119]. Se han obtenido mejores resultados logrando minimizar las pérdidas ópticas de las capas ma-PS por medio de la optimización del ataque electroquímico en los sustratos de Si [140,141].

- Mejoramiento de las ARC basadas en ma-PS

Uno de los principales obstáculos para la utilización de la potencia eléctrica generada fotovoltaicamente es el alto costo de producción. La eficiencia de las células solares basadas en PS fabricadas en laboratorio es del 14 % aproximadamente [142] y es obtenida por un proceso tecnológico extremadamente complejo, incluyendo una texturización de la superficie, varios pasos de fotolitografía y sistema de evaporación para los contactos.

En los últimos años, se han reportado estudios donde muestran que las ARC basadas en silicio macroporoso pueden reemplazar dos pasos convencionales de la tecnología de las células solares: texturización y deposición de las ARC [140]. Cuando estas capas son aplicadas a nivel industrial con contactos depositados por screen printing ocurre un decremento significativo en el fill factor (FF) de las células solares. El origen es la degradación de los contactos durante la formación del ma-PS por ataques con soluciones de HF. En la Figura 48 se muestra una comparación entre los dos procesos de

formación de las capas ma-PS: el método convencional (Figura 48(a)) y el nuevo método (Figura 48(b)) y el tratamiento térmico (firing) que se hace para los contactos. La no degradación de los contactos permite mejorar el contacto depositado por screen printing.

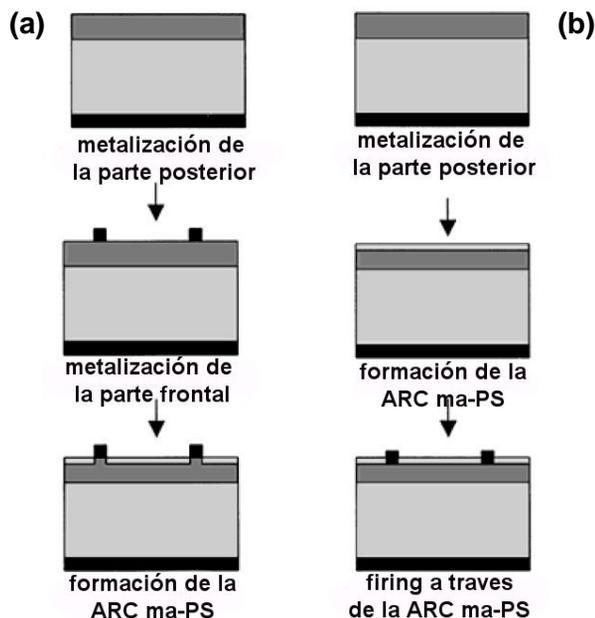


Fig. 48. Comparación de los métodos para la formación de ARC basados en silicio macroporoso, (a) método convencional y (b) nuevo método [140].

4.1.2. Fotodetectores basados en PS

La búsqueda en los últimos años de mejorar la reflexión de las capas porosas ha producido un avance en el desarrollo de diversos dispositivos ópticos capaces de detectar luz en el rango espectral visible [24,26] e IR [121].

Los dispositivos fotodetectores desde un comienzo han tenido un atractivo interés a ser incorporados en la fabricación de circuitos integrados, debido a su fácil fabricación. Pero presentan el problema de la uniformidad y reproducibilidad de las capas porosas.

Hoy en día, representan un candidato potencial por su bajo coste de monitoreo, bajo coste de fabricación y fácil desarrollo con la tecnología del silicio. Para el fotodiodo metal/PS/c-Si/metal, varios autores han reportado que los mecanismos de conducción son controlados por el volumen de la oblea [72]. La unión entre el PS y el c-Si controla más que el metal y el PS, como es descrito en [7,134,143].

El doctor Yu fue uno de los pioneros en los 90 en fabricar fotoconductores metal/PS/metal (MSM) en donde el obtuvo unos resultados de corriente de oscuridad $0.95 \mu\text{A}$ a 10V y sensibilidad de 0.5 A/W [24,128]. Lee et al [129] reportó luego fotoconductores MSM fabricados con PS y tratamientos térmicos RTO (rápida oxidación térmica) y RTA (rápido endurecimiento térmico) con el fin de mejorar la sensibilidad de los dispositivos, presento como resultados una corriente de oscuridad de $65.2 \mu\text{A}$ a 10V y $38.2 \mu\text{A}$ a -10V y una sensibilidad de 2.15 A/W . En los últimos años Rossi et al [26] ha reportado fotoconductores MSM fabricados con PS y tratamientos térmicos con corrientes de oscuridad bajos $9 \mu\text{A}$ a 10V y $1 \mu\text{A}$ a -10V y sensibilidades de 2.5 A/W a 400 nm y 5.5 A/W a 800 nm .

Como fotodiodos Metal/PS/p-Si/Metal, Zheng et al [122] reportó la fabricación del fotodiodo metal/PS con corrientes de oscuridad del orden de $10 \mu\text{A}$ a -9V y una sensibilidad de 0.7 A/W a 900 nm . En los últimos años se han reportado varios trabajos sobre fotodiodos con PS fabricados con RTO y RTA: con el fin de minimizar la corriente de oscuridad del dispositivo. Lee et al [144] reportó fotodiodos con una corriente de oscuridad de $5 \mu\text{A}$ a -10V y una sensibilidad de 0.5 mA/W a 750 nm . Balagurov et al [32,145,146] reportó fotodiodos con corrientes de oscuridad de 50 nA a -5 V y una sensibilidad de 0.4 A/W . Rossi et al [26] reportó un fotodiodo con corrientes de oscuridad $0.4 \mu\text{A}$ a -3V y sensibilidades de 2.5 A/W a 400 nm y 5.5 A/W a 800 nm . También se

han reportado aplicaciones fotodiodos en la detección en el espectro del rango visible [26,32,93] y en el rango IR [93] a 1.55 μm [31].

4.2. Técnicas experimentales

4.2.1. *Caracterización óptica en superficies antireflejantes*

La Figura 49 describe el sistema de medición espectral utilizado para realizar las medidas de reflexión y permite hacer medidas con una fuente de luz (Xe) con un ángulo de 45° en un rango de longitud de onda desde 200 hasta 1100 nm. Se hace incidir el haz de luz monocromática sobre la superficie de la muestra. El haz reflejado es detectado por un fotodetector y luego estos datos son recopilados por un ordenador el cual nos permite procesar la información de la reflexión de las muestras. También se muestra las diferentes zonas de la muestra donde se hizo incidir la luz monocromática para comprobar la homogeneidad de las medidas sobre la superficie.

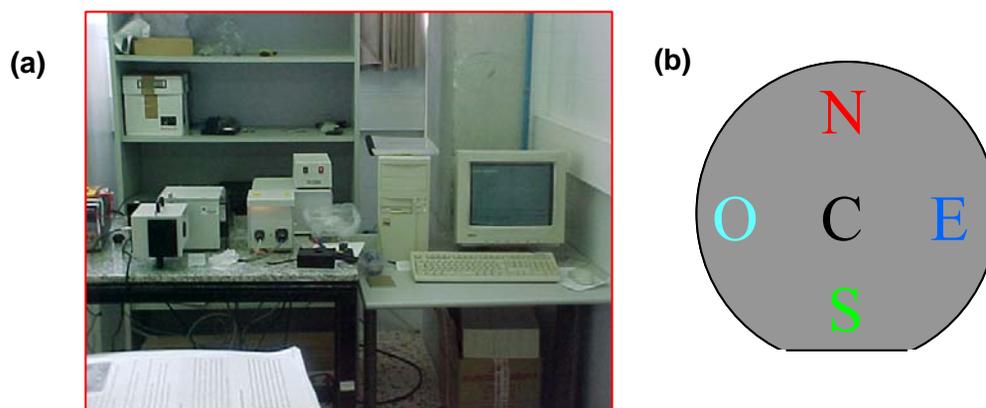


Fig. 49. (a) Sistema de medición espectral monocromador y (b) muestra de las diferentes zonas donde se incide la luz en la superficie macroporosa.

El coeficiente de la reflectividad normalizado para las estructuras macroporosas fue definido como la relación entre la reflectividad medida para cada muestra y la reflectividad medida para una oblea pulida de silicio, a una longitud de onda dada.

En la Figura 50 se presentan resultados en la fabricación de capas macroporosas como capas antireflectivas sobre obleas tipo - n, comparando las diferentes reflectividades normalizadas que se midieron para las muestras desde 1A (15 min.) hasta 5A (75 min.), las condiciones de fabricación se pueden observar en la Tabla V. Se puede observar que a tiempos muy cortos la reflectividad en las capas es muy alta y que empieza a disminuir cuando el tiempo de ataque se incrementa. También se observa que la superficie porosa no es uniforme puesto que la medida depende de la zona de la oblea iluminada.

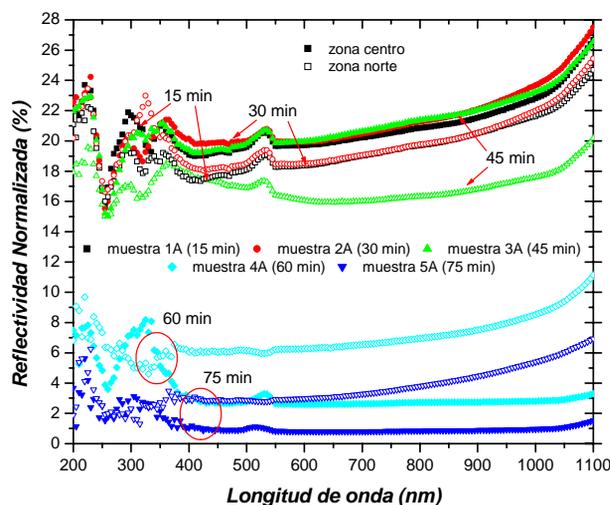


Fig. 50. Espectro de reflectividad normalizada de la estructura ma-PS/n-Si/Al para dos zonas de la oblea y para diferentes tiempo de ataque 15, 30, 45, 60, 75 min.

Se puede observar en la Figura 51 la relación existente entre el aumento del tiempo de ataque y la disminución de la reflectividad normalizada para cuatro

Caracterización óptica en superficies antireflejantes

muestras con diferentes tiempos de ataque con una solución acuosa de HF (2.5%) entre los 45 min. y 95 min. (Muestras 3C, 4C, 5C, 7A) tomadas para 5 zonas (centro, norte, sur, este y oeste). El resto de parámetros de fabricación son iguales como se puede observar en la Tabla V. Además se nota una mejora en la homogeneidad de las capas fabricadas a medida que aumenta el tiempo de ataque como se puede observar en la Figura 13 y 14. Estos resultados nos permitieron pensar en la fabricación de capas antireflectivas basadas en silicio macroporoso sobre silicio cristalino tipo - n.

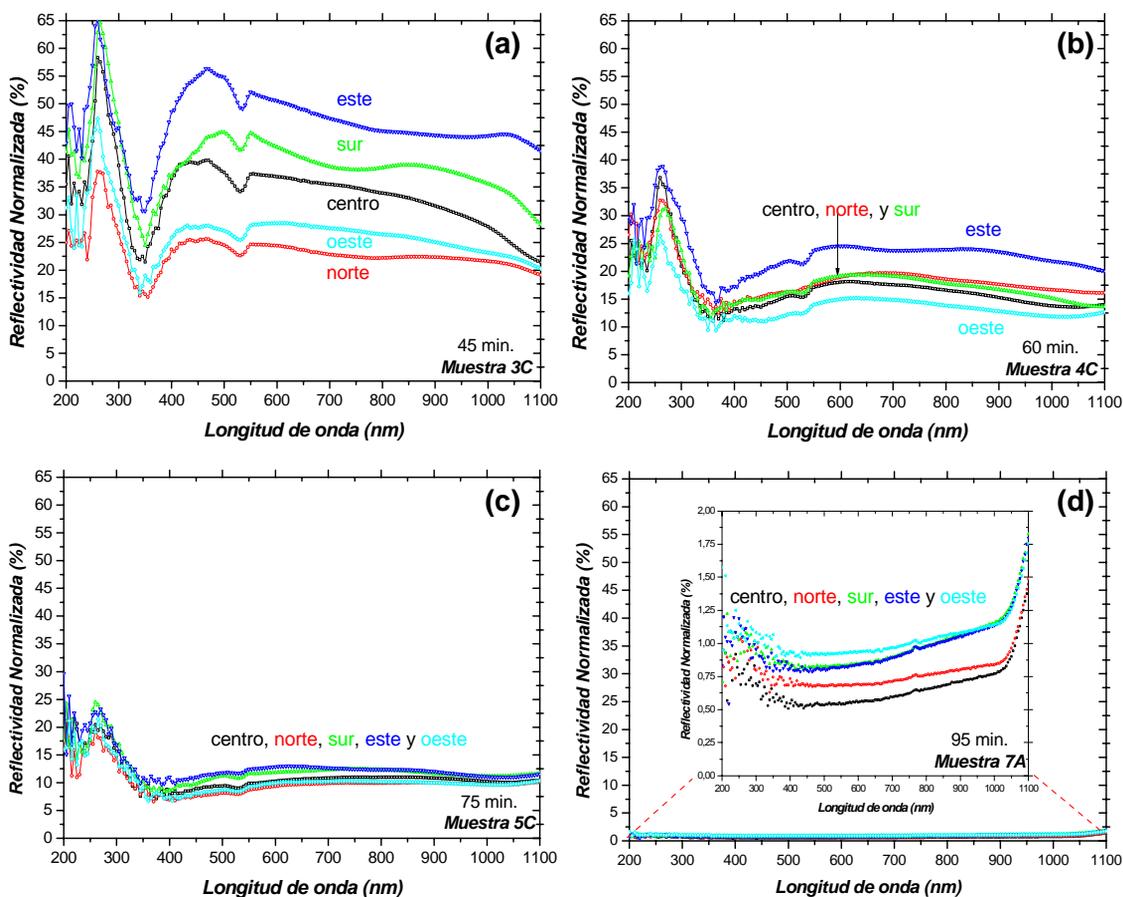


Fig. 51. Espectro de reflectividad normalizada de la estructura ma-PS/n-Si/Al para diferentes orientaciones de la oblea y para diferentes tiempo de ataque (a) 3C, (b) 4C, (c) 5C y (d) 7A.

En la Figura 51(a) observamos la reflectividad normalizada para la muestra 3C, con un tiempo de ataque de 45 min. En esta muestra se obtuvieron muy pequeños poros, como se muestran en las Figuras 13(a) y 14(a), debido a que el tiempo de ataque es el mínimo para que las condiciones del proceso electroquímico generen una capa de ma-PS. Debido a esto los valores de la reflectividad normalizada son relativamente grandes (en un rango de 20% hasta el 55%). Una gran dispersión en la reflectividad normalizada para las diferentes zonas indica una no homogeneidad relacionada con diferentes espesores del ma-PS en la oblea de silicio cristalino.

Cuando se incrementa el tiempo de ataque a 60 min., como se muestra en la Figura 52(b) se observa que la dispersión disminuye en las diferentes zonas de la estructura. Los valores de la reflectividad normalizada disminuyen y se encuentran por debajo del 25%. Esta disminución en la reflectividad y la dispersión muestra una mejor uniformidad en la formación del poro y una mejora de la profundidad del poro más que la muestra anterior, esto se observa en las Figuras 13(b) y 14(b).

Después de incrementar una vez más 15 min. el tiempo de ataque (75 min.) se incrementa la porosidad de la superficie en la capa macroporosa, la cual mejora la absorción de luz. Como se puede observar en la Figura 51(c), la reflectividad normalizada presenta una disminución, con valores por debajo del 10%. Además se observa una mejor homogeneidad y uniformidad de la capa porosa como se puede ver en las Figuras 13(c) y 14(c).

En la Figura 51(d) se observa la reflectividad normalizada de la capa macroporosa con un mayor espesor dado que se ha incrementando el tiempo de ataque a 95 min. Se mejora la absorción de luz y la uniformidad de la capa porosa

pero la superficie esta muy atacada y muchos poros se juntan debilitando la capa para los contactos como se puede ver en la Figura 13(d). Está disminución de la reflectividad esta relacionada con el hecho que la porosidad aumenta con el aumento del tiempo de ataque como ya se dijo en el capítulo 2 en el estudio de la morfología (superficie y espesor) de la capa porosa (Figura 13 y 14).

Esto indica que existe una profundidad crítica en la formación de los poros. Esto es debido a que los valores de la reflectividad normalizada no varían en las diferentes zonas, ya que la uniformidad se ha estabilizado en los poros formados en el diodo ma-PS/n-Si.

4.2.1.1. Capas antireflectivas ma-PS ARC

- Capas ARC comparadas tipo $-p^+/p$ y p^+/n .

La Figura 52(a) muestra una curva comparativa de la reflectividad normalizada de los dos procesos de fabricación para obleas tipo $-p$ poco dopada ($7 - 9 \Omega \text{ cm}$) con un tiempo de ataque de 15 min. y una solución acuosa de HF (25%) tanto para la muestra 10A y otra tipo $-p$ muy dopada ($0.075 - 0.125 \Omega \text{ cm}$) con un tiempo de ataque de 9 min. y una solución acuosa de HF (15%) como la muestra 12A, donde mejoramos la capa porosa. En donde se puede observar la gran dispersión y los valores altos de la reflectividad normalizada para la capa tipo p , mientras que para la capa tipo $-p^+$ con un tiempo de ataque menor se obtuvieron valores de reflectividad normalizada bajos y una mejor homogeneidad.

Para la muestra 12A se obtuvieron unos valores de reflectividad normalizada muy bajos con un tiempo de ataque de 9 min. y una solución acuosa de HF (15%)

comparados con la muestra 7A de tipo – n con un tiempo de ataque de 95 min. y una solución acuosa de HF (2.5%) como se muestra en la Figura 52(b) donde podemos observar la uniformidad de las capas en las diferentes zonas. Además los valores de reflectividad normalizada obtenidas para ambas están por debajo del 1%, de acuerdo con resultados publicados por otros grupos [119,120,147].

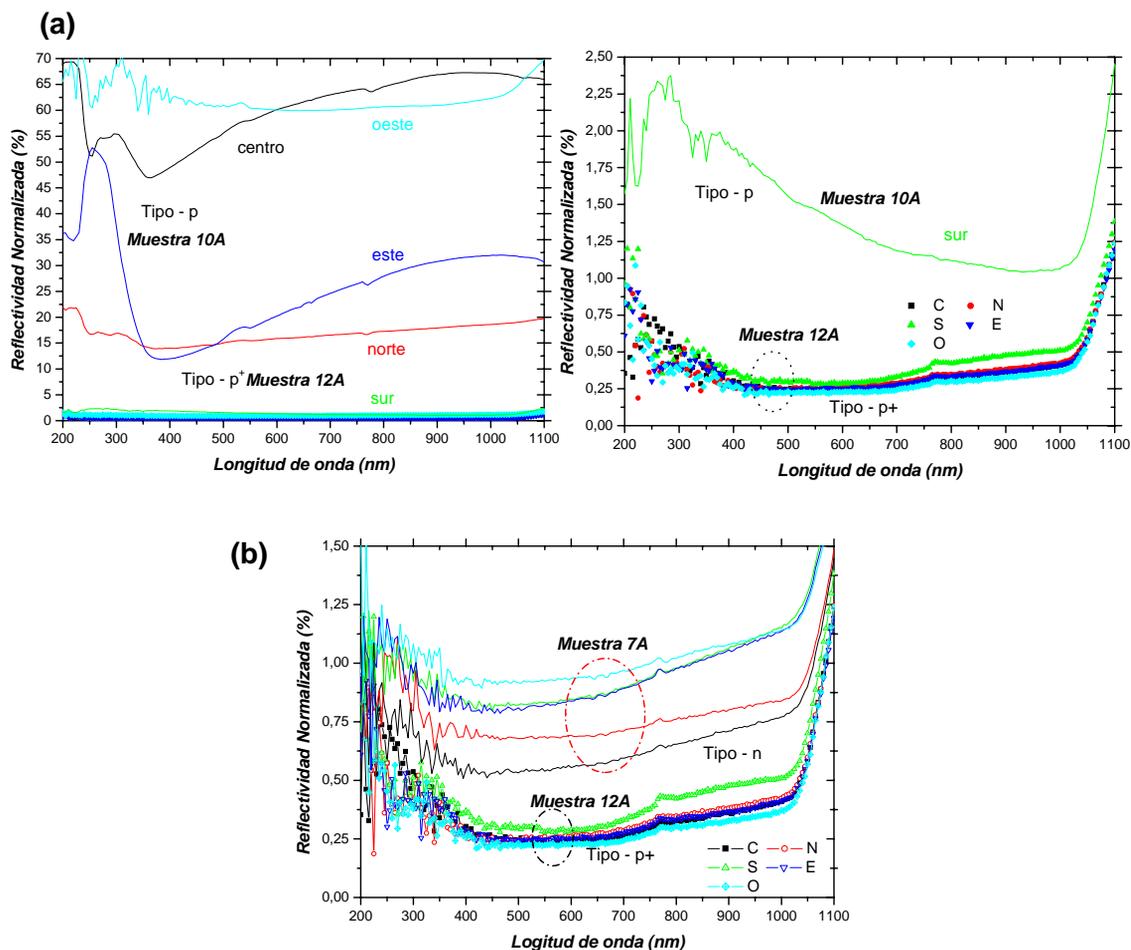


Fig. 52. Espectro de reflectividad normalizada de las estructuras ma-PS/c-Si/Al para diferentes orientaciones de la oblea: (a) comparando los dos procesos de fabricación del ma-PS sobre obleas tipo – p (10A y 12A) y (b) comparándola con los valores obtenidos para dos tipos de oblea distintos una tipo – n (7A) y otra tipo – p⁺ (12A) ambos con valores por debajo del 1%.

En la Figura 53 se puede observar una comparación entre las muestras fabricadas con los resultados publicados para diferentes texturizaciones con otros materiales. Se puede observar en la figura 54 dos muestras fabricadas sobre silicio cristalino tipo - n con una resistividad de (2 – 6 Ω cm) con tiempos de ataque de 75 min. (5C) y 5 min. (6A) con densidades de corriente de 10 y 13 mA/cm² y soluciones acuosas de HF de 2.5% y 10%, respectivamente (imagen comparativa SEM Figura 15), comparándolas con unas muestras fabricadas sobre emisores tipo - n en uniones n⁺-p con dos densidades de corriente entre 2.5 y 80 mA/cm² y solución HF:C₂H₅OH 1:2:1 durante 10 – 900 s y un ARC comercial de ZnS [147].

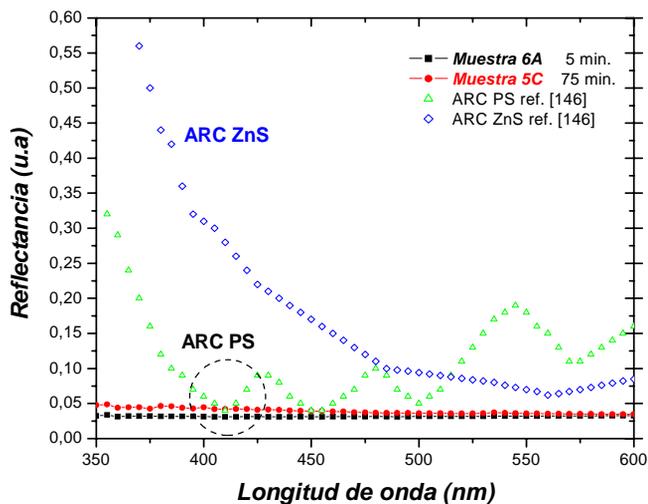


Fig. 53. Espectro de reflectividad normalizada de la estructura ma-PS/n-Si para diferentes tiempos de ataque, espectro comparativo para las muestras fabricadas 5C y 6A y para otras texturizaciones [147].

En la Figura 54 se puede observar la comparación entre dos muestras tipo p⁺-Si de las cuales se han obtenido valores de reflectancia bajos. La Figura 54(a) muestra las imágenes SEM de las muestras comparadas donde la morfología porosa es similar pero los espesores diferentes para muestra 12A es sobre 1 μ m mientras que la muestra reporta un espesor de 15.5 μ m [120]. Los resultados de reflectancia

obtenidos para la muestra 12A son comparados con los resultados reportados en la ref. [120] como se puede ver la Figura 54(b).

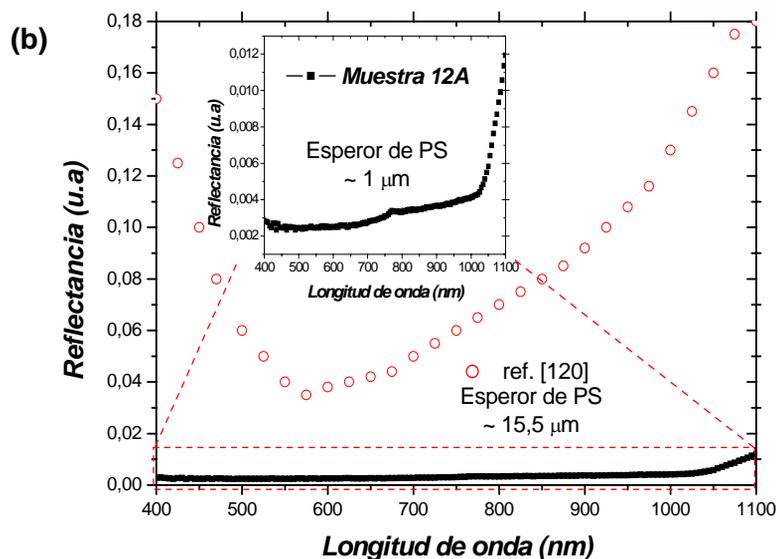
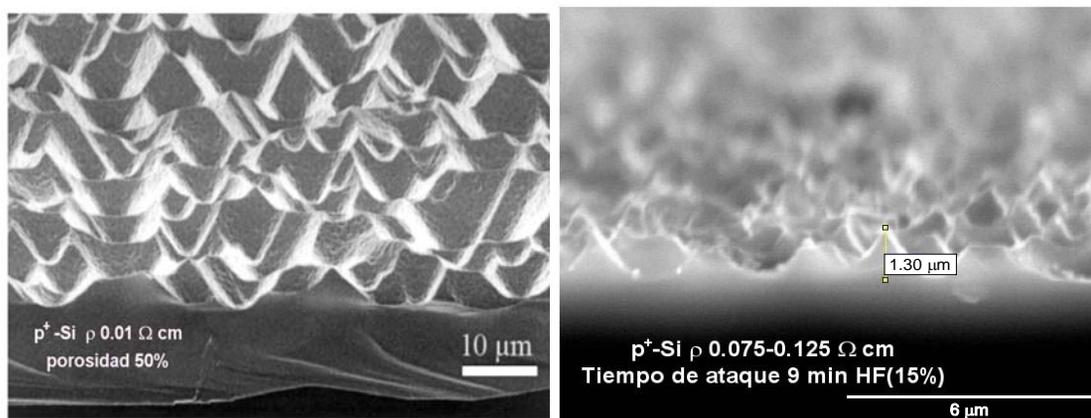


Fig. 54. Capa antireflectiva de estructura ma-PS/ p^+ -Si para diferentes orientaciones de la oblea, (a) imágenes SEM de las muestras comparadas y (b) espectro de reflectividad normalizada comparativo para las dos texturizaciones [120].

Se realizó una comparación con una muestra de capa antireflectiva texturizada por TMAH donde se formaron pirámides por medio de TMAH con Iso-

Caracterización óptica en superficies antireflejantes

propanol (IPA), en una concentración de 2:1, con una temperatura de 80 °C y un tiempo de 50 min. Se puede observar en la Figura 55(a) las imágenes SEM para las muestras fabricadas sobre obleas tipo - n con 10% TMAH-5% IPA y una solución acuosa de HF (2.5%) en 95 min. (muestra 7A). Los resultados de reflectancia de ambas texturizaciones son comparados en la Figura 55(b) en la cual se obtuvieron valores por debajo del 1%.

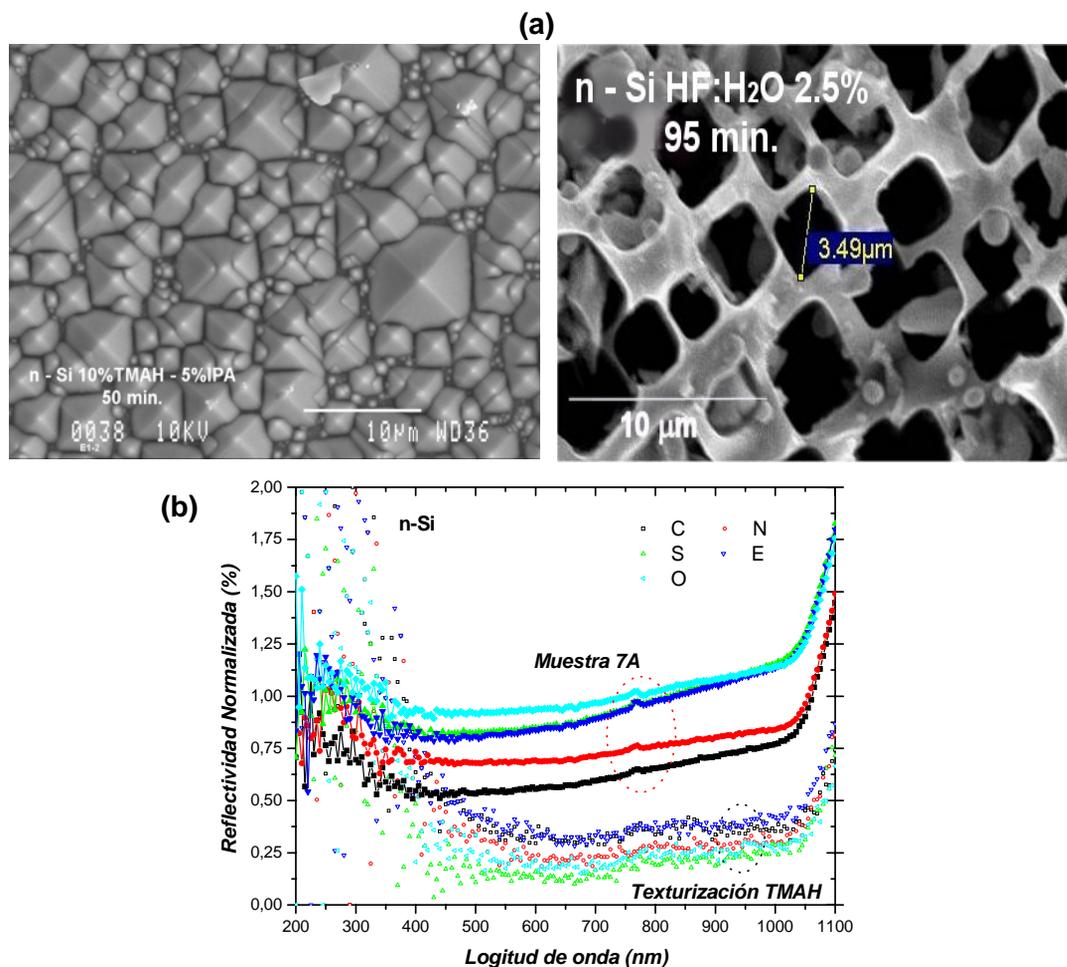


Fig. 55. Capa antireflectiva de estructura ma-PS/n-Si para diferentes orientaciones de la oblea, (a) imágenes SEM de las muestras comparadas y (b) reflectividad normalizada comparativo para las dos texturizaciones.

4.2.2. Caracterización óptica en superficies fotodetectoras

Las características corriente – voltaje de los dispositivos PS/p-Si fueron medidas usando un analizador de parámetros HP 4145B (Figura 56). Las características de los fotoconductores (FC) MSM y fotodiodos (FD) fueron obtenidas en estructuras Au/PS/Au y Au/PS/p-Si/Al, respectivamente.

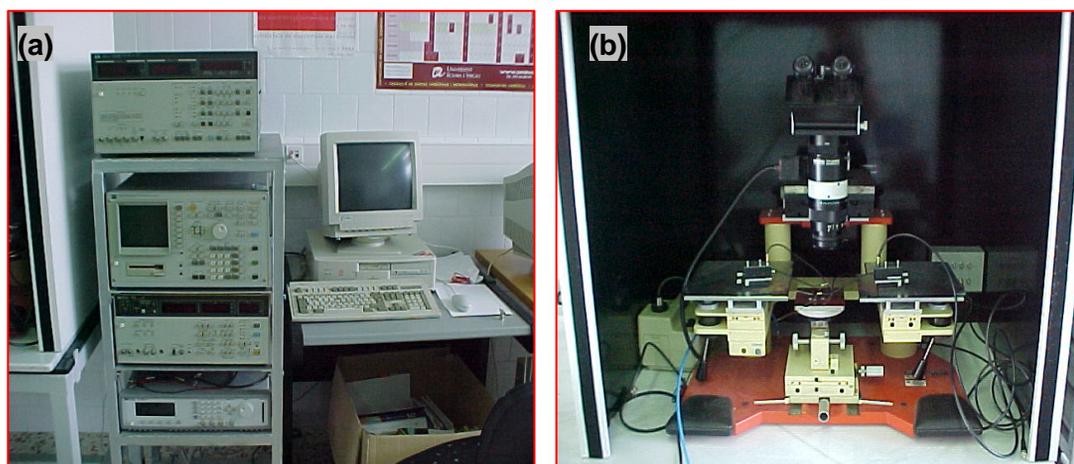


Fig. 56. (a) Analizador de parámetros HP 4145B y (b) equipo de tres puntas con microscopio electrónico utilizado para las medidas I-V en oscuridad y con iluminación.

Se utilizó una lámpara fría de luz blanca con un filtro de IR como fuente de iluminación. La máxima potencia de salida de la fuente fue de $746 \mu\text{W}$, determinada por las características en la puesta a punta del experimento. Finalmente, para estimar una aproximación a la respuesta espectral de los fotodetectores la muestra 20A fue iluminada con dos LEDs uno de 465 nm y otro de 945 nm . La potencia de salida de la fuente y la frecuencia de los pulsos ópticos fueron limitadas a 2.0 mW y 20 Hz , respectivamente debido a las características de los equipos utilizados. El diámetro de los spot utilizados como contactos fue de 0.75 mm y una separación de 2.5 mm , como se observa en la Figura 32 del capítulo tres

4.2.2.1. Fotoconductores

Las características corriente – voltaje de los fotoconductores (FC) basados en la estructura planar Au/PS/Au para las muestras 20A y 19A se muestran en la Figura 57(a) y 57(b), con tiempos de ataque de 1.3 min. y 3 min., respectivamente. Los detalles del proceso de fabricación se pueden ver en la Tabla VI. Se puede observar la respuesta en oscuridad y en iluminación con la lámpara fría de luz blanca acoplada con un filtro IR, en un rango de ± 10 V a temperatura ambiente.

La característica en oscuridad de los dispositivos Au/PS/Au no es simétrica, probablemente es por la rugosidad no uniforme de la superficie PS. Por esta razón, la configuración plana FC es usualmente estudiada como dos uniones Schottky (polarizados de forma opuesta) [24,26,128,129]. Sin embargo, la relación de rectificación es baja (4.4 para la muestra 19A y 2.0 para la muestra 20A, ambos a ± 10 V).

Para la configuración FC, las medidas de corriente fueron mayores para la muestra con mayor tiempo de ataque (muestra 19A), lo cual es de suponer por la menor resistencia asociada a la capa de PS más gruesa. La resistencia en oscuridad a 10 V es de 5 M Ω y 250 M Ω para la muestra 19A y 20A, respectivamente.

La corriente en oscuridad es una de las mayores causas de las pérdidas para este tipo de fotoconductor, y debería ser minimizada. Para a muestra 20A, las corrientes de fuga son 40 nA a +10 V y 78 nA a - 10 V, la cual está en acuerdo con lo reportado en otros estudios [9]. Para la muestra 19A, las corrientes de fuga son dos ordenes de magnitud mayores, 7.6 μ A a +10 V y 1.7 μ A a -10 V.

Bajo iluminación, el efecto no lineal del contacto Au/PS y la no simetría de la característica I-V son más importantes. La relación de rectificación depende de fuertemente del voltaje aplicado. Por ejemplo, a ± 10 V y bajo 0.746 mW de iluminación, los valores calculados son de 6.7 para la muestra 19A y 39.2 para la muestra 20A. Dos regiones diferentes pueden definirse en la curva I-V. La primera curva es para los valores bajos de voltajes, donde la corriente no cambia con la potencia de iluminación. En esta región, la característica se describe como la típica del diodo: una resistencia en paralelo (fugas) y una exponencial (diodo). Los factores de idealidad fueron altos ($\eta \sim 15$ para la muestra 20A), de acuerdo con la literatura [5,7,8]. La segunda región es para valores altos de voltaje, donde la corriente es casi independiente del voltaje y cambia drásticamente con la potencia de iluminación. Esta saturación es debida al número limitado de pares electrón – hueco foto generados para cada potencia óptica. La corriente se incrementa tres ordenes de magnitud para la muestra 20A a 10V cuando es iluminada a 0.746 mW, el cual muestra la buena sensibilidad de este dispositivo.

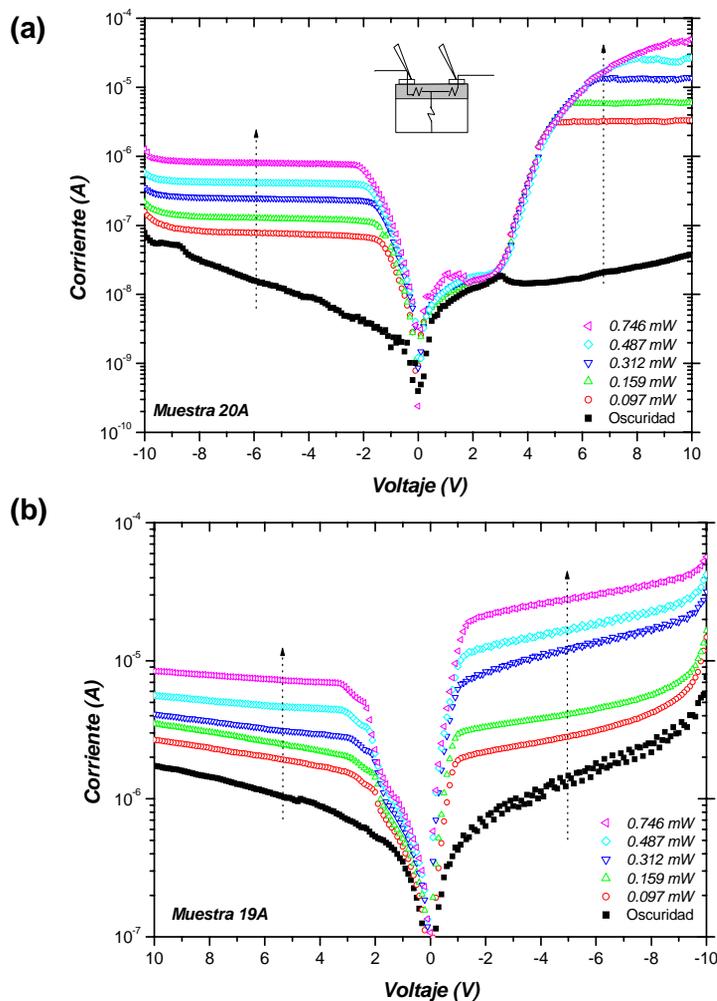


Fig. 57. Característica corriente –voltaje de los fotoconductores (FC) Au/PS/Au para las muestras 20A (a) y 19A (b), en oscuridad y bajo iluminación de una lámpara fría de luz blanca con un filtro IR.

4.2.2.2. Fotodiodos

En la Figura 58(a) y 58(b) se muestran las características de los fotodiodos (FD) basados en la estructura Au/PS/p-Si/Al para las muestras 20A y 19A, respectivamente, bajo las mismas condiciones que para la Figura 57. El voltaje fue aplicado entre el contacto de arriba (Au) y el de abajo (Al).

En este modo de mediciones, las curvas en oscuridad y en iluminación pueden ser divididas en dos regiones. La primera es cuando a los dispositivos se le aplica un voltaje grande en directa (alrededor de 2 V para ambas muestras). Las características son muy similares a las mostradas en los dispositivos FC, i) casi la misma resistencia en oscuridad a 10 V (en este caso 5 M Ω y 600 M Ω para las muestras 19A y 20A, respectivamente; ii) la misma región exponencial bajo iluminación a medio voltaje aplicado donde la corriente no cambia con la potencia de iluminación (en este caso $\eta \sim 15$ para la muestra 20A); y iii) la región de saturación a altos voltajes en directa. Esto permite asumir que en esta primera región la corriente del fotodiodo es limitada por el contacto Au/PS y la capa PS, como se describe para los dispositivos MSM. La segunda región es cuando a los dispositivos se le aplica un voltaje en inversa o en directa con valores menores a 2 V. En este caso, para ambos diodos la corriente no cambia bajo iluminación. Además el dispositivo con capa de PS de menor espesor (muestra 20A) tiene una resistencia paralela mayor que el dispositivo con capa de PS de mayor espesor (muestra 19A). Esto indica que en esta región la corriente no esta limitada por las propiedades del contacto Au/PS o la capa PS sino por la unión PS/p-Si la cual bloquea la foto generación de los pares electrón – hueco.

El mejor incremento de corriente medida es de dos órdenes de magnitud cuando la muestra 20A se ilumina con una potencia de 0.746 mW y se polariza a un voltaje de 10 V. Este incremento es un orden de magnitud menor que el obtenido por el modo fotoconductor, mientras que la corriente en oscuridad es casi la misma. Pero, en el modo fotodiodo la corriente se satura a voltajes más bajos en directa que en el modo FC. Las medidas de corriente en inversa no varían cuando se iluminan las muestras. Esto fue medido a 20 nA y 100 nA a -10 V para las muestras 20A y 19A respectivamente (mayor para la muestra con mayor tiempo de ataque).

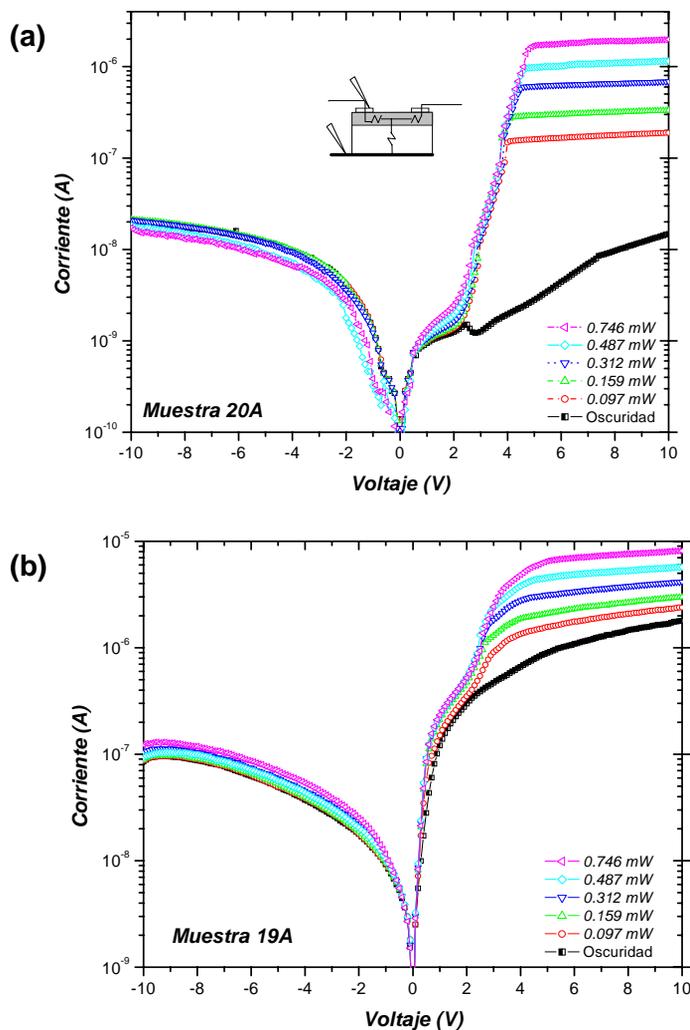


Fig. 58. Característica corriente –voltaje de los fotodiodos (FD) Au/PS/Au para las muestras 20A (a) y 19A (b), en oscuridad y bajo iluminación de una lámpara fría de luz blanca con un filtro IR.

En la Figura 59 muestra la fotocorriente, I_{ph} , vs. la potencia óptica, P_{opt} , para las estructuras Au/PS/p-Si/Al (fotodiodo, FD) a 10 V y Au/PS/Au (fotoconductor, FC) a ± 10 V. La fotocorriente se calcula para cada potencia óptica como la diferencia entre la corriente medida y la corriente en oscuridad. La fotocorriente tiene

una dependencia con la potencia óptica del tipo, $I_{ph} = \rho P_{opt}^m$. Los valores ajustados del parámetro m son casi ideal ($m = 1.0$) en todas las estructuras. Para ambas muestras, la fotocorriente fue más grande cuando las mediciones fueron realizadas en el modo fotoconductor y a voltaje en directa. La máxima fotocorriente medida fue $50 \mu\text{A}$, obtenida para ambas muestras en el modo fotoconductor a 10 V y 0.746 mW . En este caso la sensibilidad calculada por la relación: $S = \frac{I_{ph}}{P_{opt}}$, es 67 mA/W , de acuerdo con lo reportado en la ref. [84].

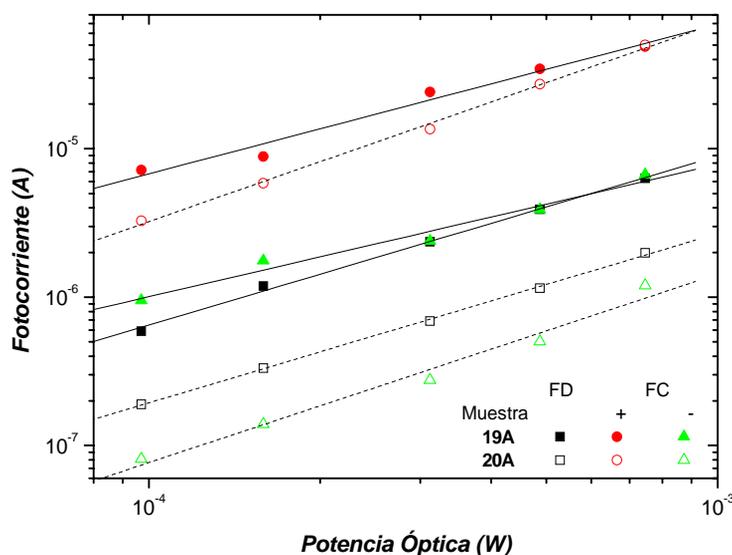


Fig. 59. La fotocorriente de la muestra 20A (símbolos vacíos) y la muestra 19A (símbolos llenos) bajo iluminación con una lámpara fría de luz blanca con un filtro IR, medidas como fotodiodo a 10 V (cuadrados), fotoconductor a 10 V (círculos) y fotoconductor a -10 V (triángulos).

Los dispositivos con menor espesor de la capa de PS (muestra 20A) tiene una baja corriente de oscuridad (menor corriente de perdida) y las corrientes son incrementadas cuando es iluminada. De otra mano, el dispositivo mas grueso (muestra 19A) posee una mayor fotocorriente (mayor sensibilidad) para las configuraciones dadas. Finalmente, el modo fotoconductor las corrientes más altas se

incrementan para una potencia de iluminación dada pero alcanzan una región de saturación a altos voltajes aplicados.

Como ejemplo de la respuesta transitoria de los dispositivos fabricados, en la Figura 60 se muestra la respuesta transitoria para la muestra 20A con una resolución en la medida de 1s. La corriente es medida a 10 V, usando el modo fotodiodo, y una lámpara fría de luz blanca con un filtro IR es alternativamente cambiando el interruptor on/off a diferentes niveles de iluminación. Se puede comprobar que el FD responde perfectamente a los cambios de iluminación.

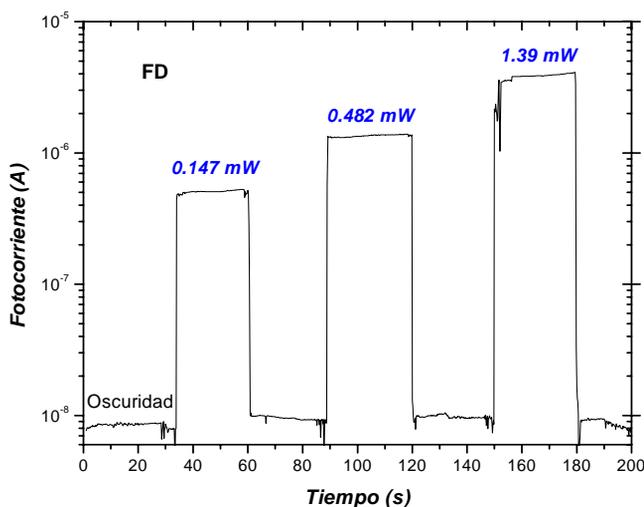


Fig. 60. Respuesta transitoria de la muestra 20A, usando la configuración fotodiodo, bajo iluminación con una lámpara fría de luz blanca con un filtro IR medido a 10V a temperatura ambiente.

La Figura 61 muestra la característica lineal corriente – voltaje cuando la muestra 20A es iluminada con un LED de 465 nm o con uno de 945 nm, usando el modo fotodiodo. La corriente en oscuridad es además descrita con el propósito de comparación. La curva I-V es similar a la obtenida cuando la muestra es iluminada

con una lámpara fría de luz blanca con filtro IR: rectificación en inversa y a bajos voltajes, la dependencia exponencial en la región media en directa y saturación a altos voltajes. Para una potencia particular, la medida de corriente para el LED IR es más grande que la corriente para el LED azul, de acuerdo con lo reportado en la literatura [26,31,94,145].

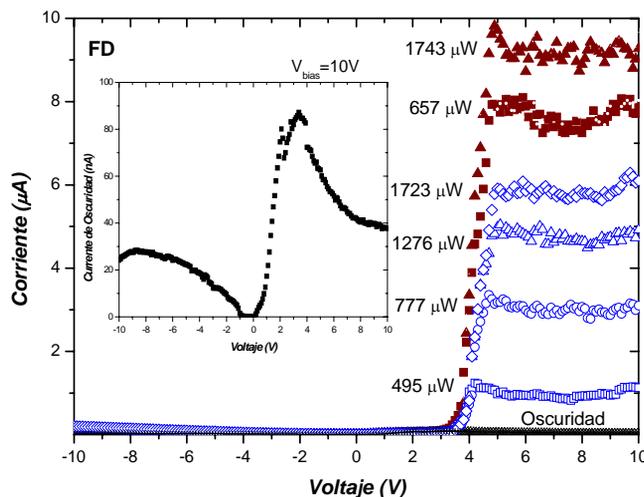


Fig. 61. Características del fotodiodo (FD) fabricado de la muestra 20A, corriente – voltaje en oscuridad y bajo iluminación monocromática. La corriente en oscuridad también es mostrada dentro. La luz monocromática utilizada fueron LEDs de 465 nm (símbolos abiertos) y 945 nm (símbolos cerrados).

Las mejores sensibilidades son 3.5 mA/W a 465 nm y 5.1 mA/W a 945 nm, medidas a 10 V y a las mayores potencias de iluminación. Y la eficiencia cuántica calculada por la relación: $QE = \frac{1240}{\lambda(nm)} \times S$, es de 0.92% para el LED de 465 nm y 0.67% para el LED de 945 nm. Los valores de la sensibilidad y de la eficiencia cuánticas medidas son menores que los reportados en la literatura [31,84,130,146]. Para mejorar estos valores es necesario usar contactos tipo electrodos interdigitados sobre los poros [26] y utilizar capas oxidadas [146].

La Figura 62 muestra la respuesta transitoria de la muestra 20A, a 10 V en una configuración fotodiodo, iluminada con una potencia óptica de $430 \mu\text{W}$ a una frecuencia de 1 Hz y usando dos tipos de LEDs: 465 nm y 945 nm. La corriente en oscuridad es de 40 nA a 10 V. La corriente fotogenerada se incrementa sobre un orden de magnitud para 465 nm y sobre dos órdenes de magnitud para 945 nm. La respuesta transitoria es buena hasta los 25 Hz, el máximo permitido por el equipo experimental de medida HP 4145B.

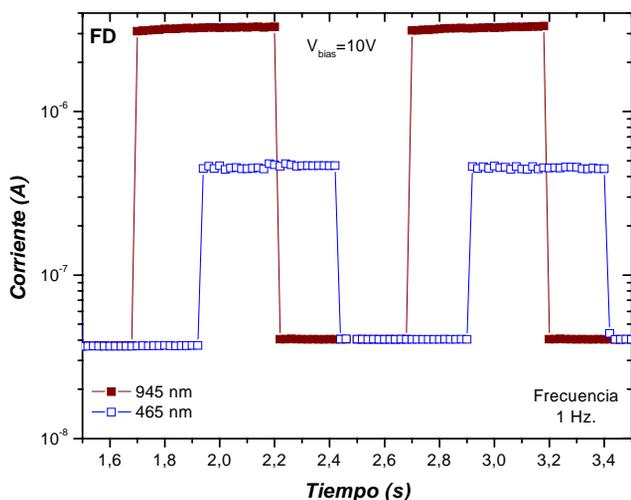


Fig. 62. Respuesta transitoria a 10 V, bajo iluminación monocromática a una frecuencia de 1 Hz, la potencia óptica es $430 \mu\text{W}$. La luz monocromática utilizada fueron LEDs de 465 nm (símbolos abiertos) y 945 nm (símbolos cerrados).