EFECTO DE LA ADSORCION DE CO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRICO EN PELICULAS DELGADAS DE SILICIO POROSO

H. M. Martínez, J. Torres y L.D. López-Carreño*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 995-998

EFECTO DE LA ADSORCION DE CO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRICO EN PELICULAS DELGADAS DE SILICIO POROSO

*H. M. Martínez, J. Torres y L.D. López-Carreño**

Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas, GMAT.
Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia-Bogotá

** E-mail: ldlopezca@unal.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se estudio el comportamiento eléctrico de películas delgadas de silicio poroso. Las películas se prepararon usando la técnica de anodización electroquímica. Se midió la característica I-V de las películas y la variación de la conductancia como función de la temperatura. Se estudio también el efecto de la adsorción del CO sobre la conductancia de las películas. La temperatura se vario en el rango 120 K a 470 K y se observo un cambio de tres ordenes de magnitud en la conductancia. Los resultados se interpretaron asumiendo un mecanismo de conducción del tipo Pool-Frenkel. Las graficas tipo Arrhenius sugieren la existencia de al menos dos procesos de conducción diferentes.

Palabras Claves: *silicio poroso, adsorción de CO, conductividad eléctrica.*

Abstract

The electrical behavior of porous silicon thin films was studied in this work. The films were prepared by electrochemical anodizing method. Both, I-V characteristic curve and the variations on the conductance as a function of temperature were measured. The effect of CO adsorption on the conductance was also studied. A change of three magnitude orders on conductance was observed as temperature varied in the range 120 K to 470 K. Experimental results were analyzed assuming a Pool-Frenkel type conduction mechanism. Arrhenius plots suggest the existence of at least two different conduction processes.

Keywords*: porous silicon, CO adsorption, electrical conductivity.*

1. INTRODUCCION

El silicio poroso (SP) es un material de gran interés científico y tecnológico, a pesar de haber sido ampliamente estudiado cuenta con vastas perspectivas para ser incorporado como dispositivo opto-electrónico en circuitos integrados, además de presentar grandes posibilidades de aplicación, este material se ha estudiado en otros campos como: sensores de gas [1-3], biosensores [4-5], dieléctrico [6], aplicaciones fotovoltaicas [7], sensor de humedad [8] entre otros. En este trabajo se evalúa el comportamiento eléctrico de películas delgadas de silicio poroso en función de la temperatura y el cambio en la conductividad eléctrica del material después de exponerlo a una atmósfera controlada de CO, las películas fueron preparadas por el método de anodización electroquímica. La caracterización de la conductividad eléctrica con la temperatura se realizo inicialmente a presión del orden de 10^{-6} mbar. Finalmente, se evalúa el comportamiento de la conductividad de la película después de haber sido expuesta al CO.

2. DETALLES EXPERIMENTALES:

El silicio poroso fue obtenido a partir de silicio monocristalino tipo p (boro), mediante el método de anodización electroquímica. Como electrolito se utilizó una mezcla de acido flúor-hídrico (HF) al 10%, relación peso volumen y alcohol isopropilico. Las muestras se prepararon a un tiempo de anodización de 20 minutos utilizando una densidad de corriente de 11 mA/cm^2. Posterior a la anodización las muestras se enjuagaron tres veces, cada vez durante 10 segundos con alcohol isopropílico, después se realizó el mismo proceso de enjuague con agua desionizada, finalmente la

0255-6952 ©2009 Universidad Simón Bolívar (Venezuela)

muestra se secó mediante el paso sobre su superficie de una leve corriente de aire. La morfología de las películas se estudio mediante SEM y técnicas gravimetrícas.

Para estudiar la respuesta eléctrica de las películas y con el fin de aislar eléctricamente el silicio poroso del sustrato, se depositó sobre la muestra un anillo en película delgada de SiO_2, mediante la técnica de anodización catódica magnetrón rf. La deposición se realizó con un equipo de la marca Alcatel modelo HS 2000 el cual cuenta con de un equipo de alto vacío en el cual se alcanza una presión base del orden de 10^{-6} mbar, un contralor de presión y un controlador de flujos de gases. El anillo en película fue obtenido por el bombardeo de argón (99,99%) sobre el blanco de SiO_2 a una presión en la cámara de $7x10^{-3}$ mbar, un flujo de argón de 20 sscm y una potencia incidente en blanco de 350 W durante 30 minutos. Una vez aislado el silicio poroso del sustrato, se depositaron los electrodos de aluminio por evaporación térmica a una presión base de $2x10^{-5}$ mbar. La forma de los electrodos se muestra en la figura 1.

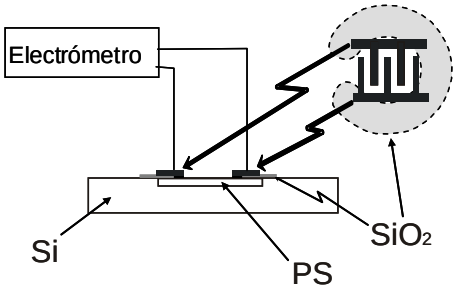


Figura 1. Arreglo de electrodos para la evaluación de la conductividad de la película.

La caracterización eléctrica de las películas se llevó a cabo en un sistema independiente de alto vacío en el cual se obtiene de manera rutinaria una presión de 10^{-6} mbar. En este sistema, la temperatura de las muestras se varió de manera controlada en el rango 120 K a 470 K y fue medida con un termopar de Pt-100. Las medidas de conductividad eléctrica se tomaron usando un multímetro automático Philips DM 2521 y una fuente estabilizada de poder. Se midió la conductividad eléctrica de las películas de PS en el rango de temperatura 120 K a 470 K y se estudió el efecto sobre estas medidas de la exposición previa de las películas al CO. Antes de cada conjunto de medidas las películas fueron sometidas a varios ciclos de calentamiento rápido desde temperatura ambiente hasta 700 K a fin de asegurar la desorción de posibles impurezas asociadas a la atmósfera residual en el sistema de alto vacío. Este proceso se realizó a una presión de $1x10^{-5}$ mbar. Luego de esto, se disminuyo la temperatura de las películas hasta los 120 K y se inicio el proceso de medición con incrementos en la temperatura del orden de 1 K/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes de SEM (no mostradas) de las películas preparadas a 20 minutos muestran la formación de poros con una estructura tipo esponja de tamaño variable. Los resultados del análisis gravimétrico indican que la porosidad de las muestras es del orden del 87 %.

Para estudiar el comportamiento eléctrico se midió la característica I-V de las películas a temperatura ambiente y en un rango de voltaje 0 a ±40 V. Adicionalmente se midió el cambio en la conductividad de las películas con la temperatura, en vacío y en una atmósfera enriquecida con CO.

En principio, en este tipo de materiales, diversos mecanismos pueden contribuir a la conducción eléctrica, en particular a la curva característica I-V. Entre estos cabe mencionar los mecanismos Schottky, Pool-Frenkel y Fowler-Nordheim, entre otros [9-11]. Por lo tanto, la curva I-V resulta ser la superposición ponderada de todos estos mecanismos. Sin embargo, solo uno de ellos suele ser dominante en un determinado rango de voltaje. Para cada uno de estos mecanismos existen modelos que permiten establecer una relación funcional, de tipo exponencial, entre la corriente I, la temperatura T de la muestra y la diferencia de potencial aplicado V.

En general se acepta que el SP es un conjunto de estructuras granulares de Si policristalino de dimensiones reducidas, del orden de 3-5 nm dispuestas de manera aleatoria y conectadas entre si por regiones mas o menos aislantes. Estos granos pueden ser estructuras muy angostas en las cuales los átomos se encuentran altamente confinados. En este contexto, no seria razonable la aplicación convencional de los modelos de Schottky y Pool-Frenkel para explicar los mecanismos de conducción eléctrica [9]. La existencia de este problema ha sido corroborada en la interpretación de medidas de conductividad eléctrica en otro tipo de materiales desordenados, por ejemplo el Si amorfo. Sin embargo, D.M. Pai [12], propuso un modelo que incorpora los efectos propios del desorden característico en estos sistemas. Los resultados

obtenidos por D.M. Pai muestran esencialmente que la conductividad eléctrica en sistemas desordenados tiene la misma dependencia con la temperatura y una dependencia similar con el potencial que aquella predicha en el modelo de conducción de Pool-Frenkel.

En el mecanismo de Pool-Frenkel, la conductancia *G* toma la forma [9,10]:

$$G = G_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\exp\left(\beta\sqrt{V}\right) \qquad (1)$$

Donde E_a, *k y T* representan la energía de activación del proceso de conducción, la constante de Boltzmann y la temperatura de la muestra. El coeficiente β depende la constante dieléctrica efectiva ε_{eff} del material y del espesor de la película.

$$\beta = \frac{e}{kT}\sqrt{\frac{e}{\pi\varepsilon_{eff}d}} \qquad (2)$$

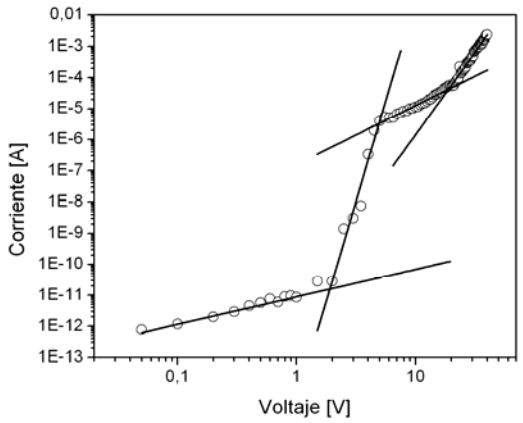


Figura 2. Característica I-V de la película de SP.

La figura 2 muestra la característica I-V para la película de SP preparada en las condiciones descritas. Se puede observar con claridad que existen al menos tres regiones en las cuales hay una relación lineal entre *log I* y *log V*. Sin embargo, solo para aquella en la cual 0<V<2 voltios, la pendiente de la recta que ajusta los datos experimentales es muy cercana a la unidad (~0.98) lo cual sugiere el predominio de un comportamiento óhmico en esa región.

La figura 3 muestra la dependencia de la conductancia G de las películas de SP con el voltaje aplicado, medida a temperatura ambiente, en condiciones de alto vacío y luego de realizar sobre la muestra varios ciclos de calentamiento hasta los 700 K. Se observa que la conductancia depende exponencialmente con $\sqrt{V}$ en un amplio rango de voltaje.

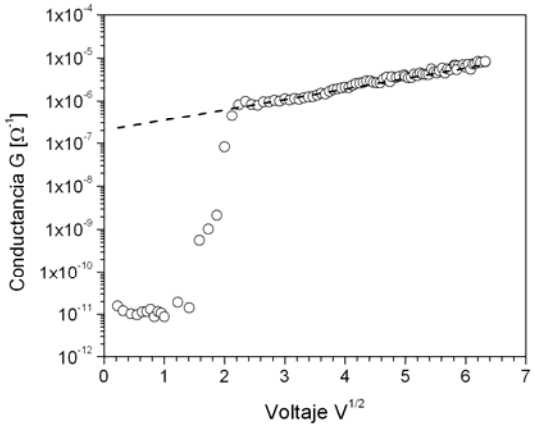


Figura 3. La conductancia G vs la raíz cuadrada del voltaje aplicado para una película de SP.

Es notoria también, la existencia de una contribución adicional debido al comportamiento ohmico la cual resulta ser prácticamente independiente del voltaje. La diferencia entre la intersección de la recta (línea punteada) producto de la extrapolación de la contribución del mecanismo de Pool-Frenkel a potenciales cercanos a cero y el valor medido par G en la misma condición, define el valor de la contribución ohmica a la conductancia de las películas de SP la cual resulta ser de ~$2x10^{-7}$ Ω^{-1}. A partir de los resultados de este ajuste lineal se obtuvo un valor para el coeficiente β y usando la ecuación 2 se tiene que la permitividad dieléctrica relativa, efectiva del medio es $\varepsilon_{eff,r}$ ~1.4. Este resultado es similar a los obtenidos por otros autores [9,11]. Para este calculo se tomo como espesor de la película de SP un valor de ~ 5 μm la cual fue medida con un perfilómetro.

La figura 4 muestra la dependencia de la conductancia de las películas de SP con la temperatura y el efecto de la exposición previa a diferentes atmósferas. La temperatura de la muestra se vario en el rango 120 K a 470 K. En el primer caso, con la muestra en vacío a una presión residual de ~$3x10^{-6}$ mbar los resultados indican que la conductancia de las películas es prácticamente invariante en el rango de temperatura 120 K a 210 K y toma un valor de ~$2x10^{-7}$ Ω^{-1}. A partir de este valor de temperatura, la conductancia crece rápidamente hasta alcanzar un valor de ~10^{-4} Ω^{-1} a 470 K. En el rango de temperatura 250 K a 340 K,

el crecimiento abrupto en G esta dominado por un proceso que requiere de una energía de activación de ~0.52 eV, según se estimo de un análisis tipo Arrhenius.

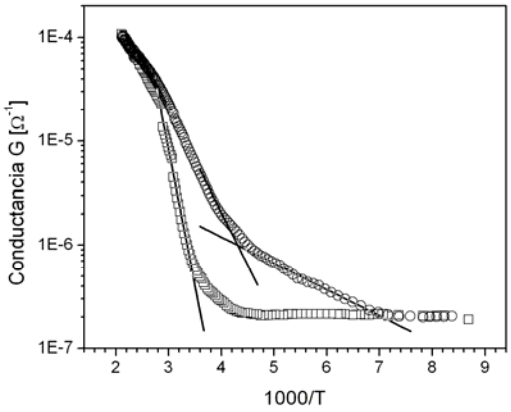


Figura 4. Conductancia G de las películas de SP en función de la temperatura de la muestra en diferentes atmósferas: (□) Presión base de ~$3x10^{-6}$ mbar. (○) Luego de una exposición a 10^6 L de CO.

En la figura 4 también se observa el cambio en la conductancia de las películas previa exposición al CO. Existen dos intervalos de temperatura 120 K a 210 K y 330 K a 470 K en los cuales no se aprecia una diferencia significativa en los valores de la conductancia en los casos estudiados; sin CO y con CO. Sin embargo, a partir de los 210 K y hasta los 330 K la conductancia de las películas de SP previamente expuestas al CO es mayor en hasta un orden de magnitud en relación a aquellas que no fueron expuestas al CO. El incremento máximo en G se alcanza en ~240 K. En este caso, las graficas tipo Arrhenius muestran claramente dos regiones de dependencia lineal que pueden ser asociadas a dos procesos distintos, cada uno de ellos con una energía de activación de 0.05 eV en el intervalo de temperatura 140 K a 210 K y 0.2 eV en el intervalo 230 K a 390 K. Estos cambios pueden asociarse a la desorción molecular de CO, proceso que puede ocurrir desde dos centros de adsorción diferentes.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon películas de SP por medio del método de anodizacion electroquímica. La característica I-V de las películas a temperatura ambiente muestra la contribución de diferentes mecanismos de conducción siendo el más significativo el de Pool-Frenkel. Se estimo una permitividad efectiva relativa de la película en un valor cercano a aquellos reportados en la literatura. Se encontró que la conductancia de las películas depende de la temperatura y que la exposición previa de ellas al CO incrementa significativamente estos valores. Este incremento se asocio a la desorción molecular del CO proveniente de dos centros distintos.

5. AGRADECIMIENTOS

- Los autores agradecen el apoyo económico de COLCIENCIAS y de la DIB de la Universidad Nacional de Colombia.

6. REFERENCIAS

[1] N.K. Ali, M.R. Hashim, A. Abdul Aziz. *Solid-State Electronics*, 2008; **52**, (7): 1071-1074.

[2] R. Prabakaran, L. Silva, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *2008; 354, 2610-2614*.

[3] H.M. Martínez, N.E. Rincon, J. Torres, J.E. Alfonso. *Microelectronics Journal*, In Press, Available online 6 March 2008.

[4] Guoguang Rong, Ali Najmaie, John E. Sipe, Sharon M. Weiss. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008; **23**, 1572-1576.

[5] Andrea M. Rossi, Lili Wang, Vytas Reipa, Thomas E. Murphy. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007; **23**, 741-745

[6] Priyanka, Shailesh N. Sharma, Samsher Salam, Mushahid Husain, Mohan Lal Santana OO. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 2007; **91**, 1510-1514.

[7] A. Adamyan, Z. Adamian, V. Aroutiounian. *Physic E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *2007; **38**, 164-167.*

[8] G. Di Francia, A. Castaldo, E. Massera, I. Nasti, L. Quercia, I. Rea. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005; **111-112**, 135-139.

[9] M. Ben-Chorin, F. Möller y F. Koch. *Physical Review B*, 1994; **49(4)**, 2981-2984.

[10] V. Mikhaelashvili, Y. Betzer, I. Prudnikov, M. Orenstein, D. Ritter, y G. Eisenstein. *Journal of Applied Physics*, 1998; **84(12)**, 6747-6752.

[11] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat y T.I. Kamins. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1981; **28(10)**, 1163-1170.

[12] D.M. Pai. *Journal of Applied Physics*, 1975; **46**, 5122-5128.