

EFECTO DE LA OXIDACIÓN DE SILICIO NANOPOROSO SOBRE LA EMISION DE ELECTRONES SECUNDARIOS

OXIDATION EFFECT OVER SECONDARY ELECTRON EMISSION OF NANOPOROUS SILICON.

G.D. Ruano^{1*}, J. Ferrón^{1,2}, And R.R. Koropecki^{1,2}

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química-Universidad Nacional del Litoral - CONICET
Güemes 3450 (S3000GLN) Santa Fe, Argentina.

² Departamento de Materiales, Facultad de Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral
Santiago del Estero 2829 (S3000) Santa Fe, Argentina.
e-mail: gdruano@ceride.gov.ar

En este trabajo se presentan resultados de espectroscopia de emisión de electrones secundarios inducida por electrones, en muestras de silicio poroso nanoestructurado. Cuando se emplea un proceso adecuado de preparación del material, el bombardeo iónico modifica en forma reversible los espectros de emisión electrónica. Se estudia la respuesta temporal de esta modificación, tanto para muestras recién preparadas como para muestras sometidas a distintos tiempos de oxidación. Se presentan resultados para muestras tanto tipo p como n parcialmente oxidadas. Cuando se utiliza silicio tipo n y se somete a las muestras anodizadas a un proceso de oxidación por un tiempo suficientemente largo, las modificaciones inducidas por bombardeo iónico son completamente reversibles. Los resultados se interpretan en términos de un modelo que tiene en cuenta por un lado el comportamiento de la pérdida de energía de iones y electrones, que conduce a la formación de dipolos, y por otro lado el efecto del bombardeo electrónico en la composición química de la superficie de la nanoestructura

Palabras Claves: silicio poroso, emisión electrónica, nanoestructura.

Electron induced secondary electron emission spectroscopy results for nanostructured silicon samples are presented. When the material is appropriately prepared, the ionic bombardment modifies the electron emission spectra in a reversible way. We study the time response of the modifications, for freshly prepared samples as well as for samples oxidized during different times. Results for both n and p-type partially oxidized nanostructured porous silicon samples are presented. The modification is completely reversible for n-type based nanoporous silicon oxidized during a long enough time. The results can be understood in terms of a model which takes into account on one side the dipole formation due to the electron and ion kinetic energy loss behavior, and the electron bombardment effect on pores surface chemical composition on the other side.

Key Word: porous silicon, electronic emission, nanostructure

I. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento por parte de Canham ⁽¹⁾ de que el silicio poroso (PS) luminesce de manera eficiente, este material ha sido intensamente estudiado. El tamaño de los poros del PS puede ser prediseñado, en un rango que va desde los micrones hasta los nanómetros. Cuando la estructura es nanoscópica se presentan efectos cuánticos que confieren al material características especialmente interesantes. Adicionalmente, su elevada superficie específica y su biocompatibilidad lo vuelven un material de alto interés tecnológico.

Así, se ha demostrado ⁽²⁾ que los emisores de efecto de campo fabricados con silicio poroso tipo n y los dispositivos electroluminiscentes fabricados con PS operan como emisores superficiales de cátodo frío ⁽³⁾. Más aún, la generación de plasma en la estructura porosa ha sido reportada. Todas estas características son útiles para la fabricación de visores planos de plasma y de emisión de campo ⁽⁵⁾. Tanto para la comprensión de

la naturaleza de los fenómenos involucrados como para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas es necesaria una mejor comprensión de los procesos de generación y emisión de electrones secundarios (SEE). Si bien es cierto que la física de la SEE de películas delgadas dieléctricas ha sido ampliamente estudiada ⁽⁶⁻⁸⁾, los efectos de tamaño en las propiedades electrónicas del silicio nanoporoso introducen nuevas características que necesitan ser entendidas.

En este trabajo se presentan resultados sobre los efectos del bombardeo iónico en la emisión de electrones secundarios de películas de silicio nanoporoso (con estructuras de 2-5 nm), mesoporoso (con estructuras del orden de 10-20 nm) y macroporoso (con poros de aproximadamente un micrómetro y paredes del mismo orden). También se estudia el efecto producido por la oxidación parcial de las muestras.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

II. DETALLES EXPERIMENTALES

Las muestras de silicio nanoporoso fueron preparadas por anodizado de sustratos de silicio cristalino tanto tipo-p (7-17 Ω cm) como tipo-n (1-10 Ω cm) utilizando una mezcla 1:2 de ácido fluorhídrico (50%) y alcohol etílico. La una densidad de corriente utilizada fue de 20mA/cm². Las muestras tipo-p fueron preparadas a oscuras y las tipo-n lo fueron bajo iluminación, con una intensidad de alrededor de 140 mW/cm² provista por una lámpara dicróica. Para la preparación de silicio mesoporoso se usaron obleas tipo-p (1-4 m Ω cm) con el mismo electrolito y densidad de corriente que en el caso anterior. La muestra de silicio macroporoso se obtuvo a partir de silicio tipo-p (7-17 Ω cm) con un electrolito compuesto por una solución 1:9 de HF (50%) y Dimetilformamida. La densidad de corriente utilizada fue en este caso 3mA/cm². Las muestras fueron enjuagadas con alcohol etílico después de la preparación y secadas bajo flujo de N₂. Los espesores se estimaron entre 1 μ m y 30 μ m. Las muestras nanoporosas más gruesas presentaron quebraduras aunque de aspecto uniforme en la escala de las decenas de micrometros.

Las porosidades de las muestras nanoporosas fueron medidas por un método gravimétrico, resultando de 0.94. El mismo método permitió evaluar los espesores. Las porosidades de las muestras mesoporosas fueron estimadas a partir del ajuste de los espectros de reflectancia de películas delgadas utilizando la aproximación de Looyenga-Landau resultando valores de entre 0.5 y 0.9. El mismo ajuste permitió evaluar los espesores. Los espesores de las muestras macroporosas se midieron por microscopía electrónica de barrido, así como los tamaños de poro que resultaron en este caso del orden de un micrómetro. Los espectros de SEE se midieron en un espectrómetro de electrones Auger, Perkin Elmer mod 590A. La presión base fue de 2.7 x10⁻⁸ Pa alcanzando 1.3 x10⁻⁷ Pa durante la operación del cañón de iones.

A fin de evaluar el efecto de oxidación en los fenómenos estudiados algunas muestras tipo p se dividieron en partes, que fueron sometidas a recocidos en aire a 200 °C por diferentes intervalos hasta un máximo de 480 minutos.

El portamuestras fue polarizado con una tensión de -6V con el fin de adquirir la totalidad del espectro, para suprimir la dependencia con la diferencia de función trabajo entre la muestra y el analizador

Los espectros de SEE fueron adquiridos en el modo integrado en un rango de energías de entre 0 y 100 eV, utilizando un analizador de espejo cilíndrico. Se utilizó un haz de electrones de 400 eV y 90 nA, barrido sobre un área de 0,4x0,3 mm².

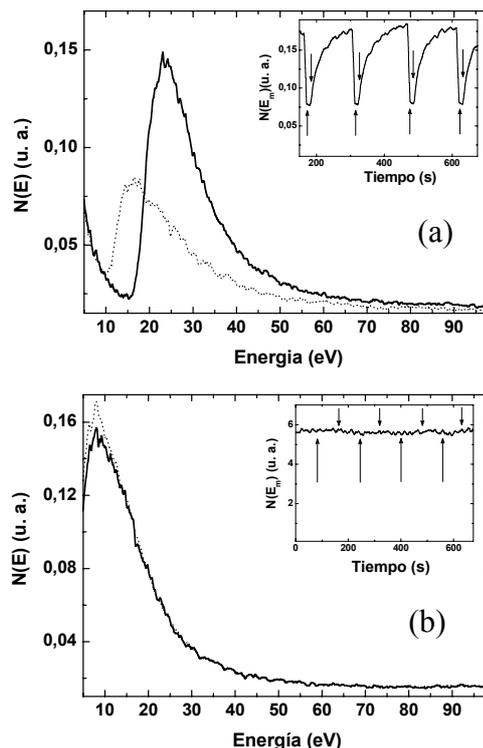


Figura 1: Espectros de emisión de electrones secundarios de una muestra gruesa de silicio nanoporoso (a), y otra de silicio mesoporoso (b). Las líneas llenas corresponden a la SEE producida por el bombardeo electrónico, y las punteadas para el caso de bombardeo simultáneo con iones y electrones. En los insertos se observa la evolución temporal del efecto. Las flechas hacia arriba (abajo) indican encendido (apagado) del cañón iónico

Para determinar el efecto del bombardeo iónico, se relevaron espectros de SEE con la superficie de la muestra alternativamente irradiada sólo con el haz de electrones, o bajo la acción conjunta de éste y un haz de iones. El haz de iones utilizado fue Ar⁺ a 4 keV y con una corriente de 9 nA barrido sobre un área de 1 mm². En estas condiciones, la emisión de electrones inducida por impacto iónico resultó despreciable.

La cantidad de oxígeno relativa se determinó a través de la relación entre la magnitud de la señal Auger producida por las transiciones LVV del SiO₂ y del Si.. Adicionalmente se tomaron espectros de transmisión mediante un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) marca Perkin Elmer modelo Spectrum RX-FTIR.

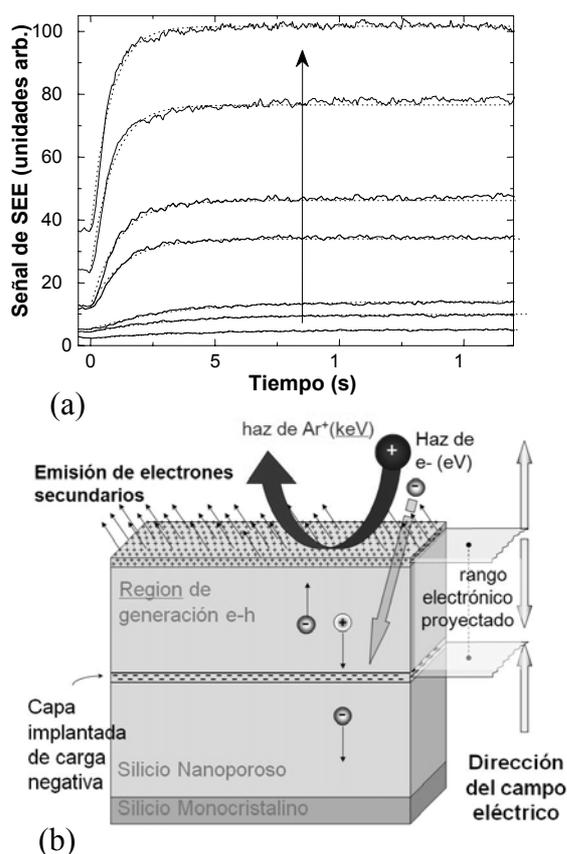


Figura 2: (a) Líneas llenas: evolución de la señal de SEE para distintas corrientes del haz primario de electrones después de apagar el canon de iones. Líneas punteadas: resultado del ajuste con la ecuación (1). La flecha indica el sentido de crecimiento de la corriente del haz de electrones. (b) representación esquemática del proceso de carga durante la exposición a los haces iónicos y electrónicos.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se observan los espectros de SEE de muestras expuestas solamente al haz de electrones y al bombardeo simultáneo de iones y electrones para una muestra de Si nanoporoso tipo n oxidada a 100 °C durante 30 minutos (a) y otra de mesoporoso(b), igualmente oxidada. También se realizaron mediciones con muestras macroporosas y de Si cristalino que no se muestran.

Solamente en el caso de las muestras nanoporosas se observa un decrecimiento de la emisión de SEE y un desplazamiento en energía cuando se enciende el cañón de iones.

En los insertos de la figura 1 se muestra la evolución temporal de la señal de SEE para una energía constante correspondiente a la máxima señal SEE obtenida por excitación con electrones en el estado de equilibrio.

. Las flechas hacia arriba (abajo) muestran el instante en que el haz de iones está encendido (apagado). Puede observarse que el efecto de reducción de la SEE es reversible. A efectos de reducir el desplazamiento en energía para el caso de las muestras nanoporosas se prepararon películas más delgadas (con espesores de aproximadamente 1 μm). La evolución de los máximos de los espectros de SEE para una de estas películas se muestra en la figura 2 (a). En la misma se grafican las evoluciones para diferentes corrientes del haz primario. Cuando el haz de iones se apaga, la señal de SEE evoluciona hasta alcanzar la condición previa de emisión secundaria inducida por electrones. Tanto el valor inicial como el final de la corriente de emisión dependen de la corriente del haz principal. Las curvas fueron ajustadas (línea de puntos en figura. 2(a)) con la función:

$$I_s = I_o \left[1 - A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (1)$$

Modelo.

La cinética de la señal de SEE luego de la conmutación del haz de iones puede ser interpretada en términos de un efecto capacitivo, en donde τ es una constante de tiempo. La profundidad de penetración de los electrones (rango) está principalmente determinada por su energía y la densidad del sólido. Mientras más pequeña es la densidad del PS, mayor resulta el rango electrónico. Suponiendo una dependencia lineal podemos estimar dicho rango en 200 nm para electrones de 0.5 keV de energía cinética. Dado que la escala de tamaños de la nanoestructura es del orden de los pocos nm la aproximación de medio continuo es válida. En esta aproximación la carga electrónica se deposita preferentemente en una lámina que se encuentra a una profundidad comparable al rango de los electrones. Simultáneamente se produce una región de carga espacial positiva en una lámina de pequeño espesor (del orden de la profundidad de escape), debido a la emisión de electrones secundarios.

La carga de los iones Ar⁺ a 4 keV se transfiere al material principalmente por un proceso de neutralización Auger, que ocurre antes que el ion impacte en la superficie, por lo que queda distribuida en una capa delgada muy superficial.

Si solo el haz de electrones está operando se crea un dipolo interno debido al vaciamiento superficial de electrones y a la carga negativa acumulada a una profundidad definida por los electrones incidentes. Este proceso ocurre para todos los dieléctricos expuestos a haces electrónicos energéticos⁽⁹⁾. Es por esto que se crea una capa superficial de carga positiva y otra profunda de carga negativa tal como se muestra en el esquema de la figura 2 (b). Por otra parte, la totalidad de la energía del haz primario de electrones se deposita en la región limitada por ambas capas creando pares electrón-hueco, lo que aumenta la conductividad eléctrica. El estado estacionario en la distribución de cargas resulta del balance entre generación de pares y

recombinación de portadores luego del transporte de los mismos impulsado por el campo eléctrico del dipolo. Eventualmente algunas cargas quedan atrapadas. Un mecanismo adicional de relajación de carga ocurre entre la zona de carga negativa implantada y el sustrato de silicio monocristalino. Esta relajación tiene lugar de manera más lenta debido a la gran resistividad del PS en esta región, en la que no se generan pares, y que posee un gap de confinamiento mayor que el del silicio de volumen. El momento dipolar resulta entonces de un balance dinámico entre los procesos de carga y relajación, en una distribución de cargas que semeja un capacitor cargado (figura 2b).

Cuando el haz de iones impacta sobre la muestra, habiendo sido encendido previamente el haz de electrones, la región de carga superficial positiva aumenta intensificando el valor del momento dipolar. Debe notarse que el bombardeo iónico no genera pares electrón hueco en la región intermedia del dipolo, y que su carga se deposita en una capa muy superficial. Dado que el campo eléctrico cerca de la capa superficial se opone a la emisión electrónica, la señal de SEE decae, como se observa en figura 1(a).

Considerando la distribución de cargas superficiales como un capacitor cargado, cuando se apaga el cañón de iones, la carga implantada decae exponencialmente con el tiempo ⁽⁹⁾ de modo que la SEE aumenta siguiendo una ley que contiene una exponencial hasta recuperar el valor correspondiente a la condición de solo irradiación electrónica, como se observa en figura 2 (a) donde las curvas fueron ajustadas mediante la expresión de Ec. (1).

La constante de tiempo τ propia de la relajación decrece, como se infiere de la figura 2(a), cuando aumenta la corriente del haz primario de electrones. En efecto, la resistividad del material entre las capas de distinta carga depende de la corriente del haz de electrones a causa de la generación de pares electrón-hueco, de modo que el modelo predice cualitativamente el decrecimiento observado de τ cuando aumenta la intensidad del haz de electrones.

Efecto de la estructura

Debido a la naturaleza fractal de la nanoestructura del PS, las características de la superficie permanecen esencialmente iguales luego del bombardeo iónico. Es por esto que para tiempos de bombardeo suficientemente breves como para no remover toda la película, no hay cambios permanentes en la SEE después de apagar el cañón de iones.

Las muestras meso y macroporosas poseen mayores conductividades eléctricas que las de silicio nanoporoso, lo que posibilita un acomodamiento de cargas más rápido con la consecuente neutralización del efecto de los iones. Consecuentemente el dipolo inducido prácticamente desaparece. De acuerdo con esto el modelo predice que la reducción de la SEE inducida por iones debe ser observable para el silicio nanoporoso pero no para muestras meso y macroporosas como de hecho se observa en estos experimentos (ver figuras. 1(a) y (b)).

Efecto de la oxidación

La oxidación produce cambios en el tamaño efectivo de la nanoestructura del silicio nanoporoso,⁽¹⁰⁾ En efecto, la oxidación capa a capa con nucleación de los nanoalambres que conforman la estructura induce la reducción de la sección transversal efectiva en los mismos.

La oxidación del PS afecta su conductancia de dos maneras, por una parte la conductancia macroscópica del material disminuye debido a la formación de una fase de óxido aislante a expensas del silicio. Por otra parte el gap de confinamiento aumenta durante la oxidación como consecuencia de la reducción mencionada del tamaño efectivo de la nanoestructura. Este cambio induce también una disminución de la conductividad ya que se reduce la densidad de portadores.

Se ensayaron muestras de Si monocristalino cubiertas por un film de óxido nativo de pocos nm de espesor. Estas muestras revelan un pequeño efecto de reducción de la SEE y la supresión total de dicho efecto al eliminarse la película de óxido por decapado iónico. Este comportamiento es coherente con el modelo propuesto para el fenómeno ya que la conductancia de una capa superficial delgada de óxido es suficientemente baja como para permitir la aparición de dipolos sostenidos por bombardeo iónico. Una película de óxido de espesor mayor produce efectos de carga demasiado importantes como para que se alcance una situación estacionaria estable

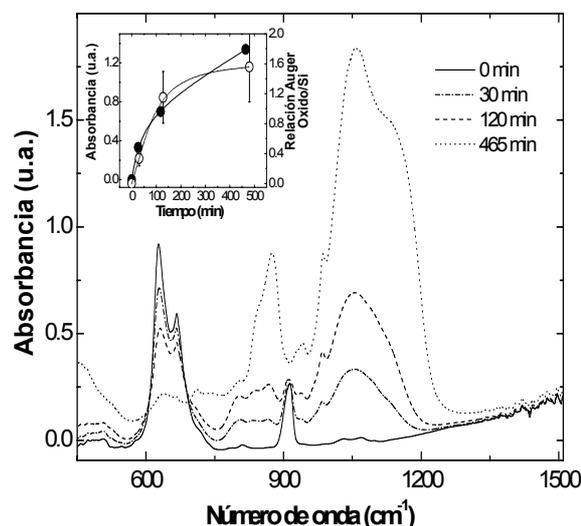


Figura 3: Evolución de los espectros FT-IR de una muestra de silicio nanoporoso tipo-p recocido a 200°C. Inserto: líneas y círculos llenos: Absorbancia IR del O en la muestra; línea de puntos y círculos vacíos: relación de señales Auger óxido de silicio/silicio.

Los efectos de oxidación, se estudiaron más detalladamente mediante análisis del espectro de SEE inducida por electrones con y sin iones en muestras de silicio nanoporoso tipo-p oxidado térmicamente a 200°C en aire. Dado que la reactividad de este tipo de silicio es menor que la del tipo-n, se utilizó este tipo de sustratos para ganar mayor control sobre el grado de oxidación. De hecho, se sabe que las muestras tipo n no intencionalmente oxidadas contienen una cantidad indeterminada – pero no despreciable – de óxido incorporado en el corto tiempo entre preparación y carga en el espectrómetro debido a la rápida oxidación a temperatura ambiente.

Para los experimentos de oxidación se fragmentó una de las muestras, realizando recocidos isotérmicos de distinta duración sobre cada uno de los fragmentos. Uno de los mismos fue introducido sin recocer en el espectrómetro, mientras que para los otros se escogieron tiempos de oxidación de hasta 480 minutos.

La evolución de la composición química del silicio nanoporoso por efecto de los recocidos en aire fue seguida mediante espectroscopía FT-IR en la región de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . Algunos de los espectros se muestran en la figura 3. Se distinguen estructuras correspondientes a los modos vibracionales de enlaces Si-O y el Si-H presentes en la estructura nanoporosa. Puede observarse un decrecimiento de las señales de 625 cm^{-1} y 667 cm^{-1} correspondientes a modos *wagging* de H-Si en mono y di-hidruro respectivamente y en 910 cm^{-1} correspondiente a modos *scissors* de SiH₂. Estas bandas decrecen a expensas del crecimiento de picos de 450 cm^{-1} y 1060 cm^{-1} correspondientes a modos *bending* y *stretching* de puentes siloxano Si-O-Si respectivamente. También crecen bandas alrededor de 870 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de enlaces no puenteantes Si-O.

Para tiempos largos aparece un hombro en la banda correspondiente al *stretching* de puentes siloxano, en aproximadamente 1130 cm^{-1} , que se encuentra asociado a la presencia de modos superficiales (modos de Fröhlich). La incorporación de oxígeno durante la oxidación desplaza hidrógeno originalmente ligado a la superficie de los poros. Se ha reportado que este desplazamiento ocurre preferencialmente en sitios en que el hidrógeno está ligado como dihidruro⁽¹¹⁾. En el inserto de la figura 3 se muestran en círculos llenos los valores que surgen de integrar las señales FT-IR asociadas al modo *stretching* de enlaces Si-O-Si, que es proporcional a la cantidad total de oxígeno ligado en la muestra. En la misma figura, en círculos abiertos, se graficó la relación entre las señales AES del silicio oxidado (76eV) y el silicio no reaccionado (92eV). La espectrometría FTIR analiza el total del material mientras que la espectrometría Auger solo lo hace para una capa superficial con un espesor del orden de la profundidad de escape de los electrones Auger. Como se ve en el inserto de figura 3 la cinética de incorporación de oxígeno sigue una evolución similar en ambos casos. Por tanto puede inferirse que el oxígeno se incorpora uniformemente en toda la capa porosa.

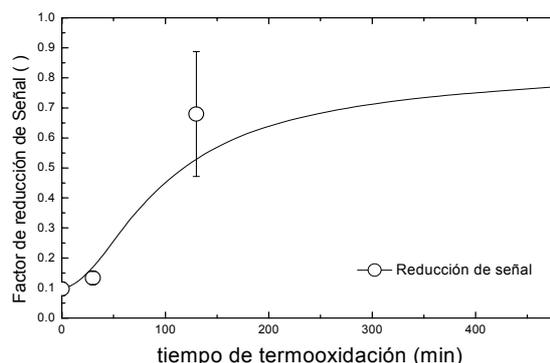


Figura 4: Dependencia del coeficiente de reducción de la señal de SEE por bombardeo iónico en función del tiempo de oxidación de las muestras nanoporosas.

En figura 4 se observa al aumentar el grado de oxidación se produce un incremento en el coeficiente de reducción de SEE (definido como el cociente entre la señal producida por el bombardeo iónico y el valor correspondiente al bombardeo con electrones solamente). Este resultado es consistente con el modelo propuesto.

IV. CONCLUSIÓN

En muestras de silicio nanoporoso existe una reducción reversible inducida por impacto iónico de la emisión de electrones secundarios. Esta reducción puede ser entendida como el resultado de la modificación de los dipolos estacionarios resultantes del balance entre generación y recombinación de portadores por parte del bombardeo de partículas cargadas. La diferencia entre los rangos de iones y electrones tiene un rol importante en la cinética de variación de la SEE.

El efecto de reducción de emisión es más importante para muestras oxidadas, y es reversible merced al carácter fractal de la estructura nanoporosa.

Agradecimientos

Este trabajo financiado mediante fondos del CAI+D 002-011 (2005) (UNL), PIP 5730 / 5277 (CONICET), y PICTs 05 32515/ 03 14730 (SECyT)

Referencias

- 1 - L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, (1990). 1046
- 2 - M. Takai, M. Yamashita, H. Wille, S. Yura, S. Horibata, and M. Ototake; Appl. Phys. Lett. 66 (4), (1995).
- 3 -N. Koshida, X. Sheng, and T. Komoda; Applied Surface Science, 146, (1999) 371.
- 4 - H. L. Tam, E. W. Kung, X. X. Zhangb, M. L. Gongb and K. W. Cheah; Optoelectronics, Proceedings of the Sixth Chinese Symposium, (2003) .120.
- 5 - I. Kleps, D. Nicolaescu, C. Lungu, G. Musa, C. Bostan, and F. Caccavale; Applied Surface Science, 111, (1997) 228
- 6 - H.-J. Fitting, N. Cornet, M. Touzin, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Tréheux, J. of the Eur. Cer. Soc. 27, (2007). 3977

- 7 - Xue-Chun Li, You-Nian Wang, Thin Solid Films 506–507, (2006). 307
- 8 - R.A.Baragiola, Radiation Effects 61, (1982). 47
- 9 -B. L. Thiel, M. Toth, J. Appl. Phys, 97, (2005). 051101
- 10 - R. R. Koropecski, R. D. Arce, and J.A. Schmidt Phys. Rev. B 69, (2004) 205317
- 11 - R. R. Koropecski, R. D. Arce, and J.A. Schmidt J. Non-cryst. Solids 338-340 (2004) 338