

## CARACTERIZACION Y APLICACIONES DE COMPUESTOS TERNARIOS

M. C. Osvaldo Vigil

Lic. Alberto Lima

Laboratorio de Investigaciones de la Electrónica del Estado Sólido (LIEES)

Facultad de Físico-Matemática

Universidad de La Habana

### ABSTRACT

In the last years, the  $ZnIn_2S_4$  ternary compound had had special interest for researcher because its possible applications as: - a photodetector device and as a photosensitive element in the ON-OFF circuits with a wide application in industry.

Besides, we show the preliminary results of the investigation in  $CuInSe_2$  and  $CuInS_2$  compounds, which are interesting semiconductors because their applications as absorber in solar cell.  $CdS/CuInSe_2$  solar cell with a 1% efficiency had been obtained putting thin film of  $CdS$  over a single crystal of  $CuInSe_2$ .

### RESUMEN

En los últimos años el compuesto ternario de  $ZnIn_2S_4$  ha resultado de especial interés para los investigadores, debido a su posible aplicación como: - dispositivo fotodetector y como un elemento fotosensitivo en el circuito ON-OFF con una amplia aplicación en la industria.

En este trabajo se muestran los resultados preliminares de la investigación en los compuestos  $CuInSe_2$  y  $CuInS_2$ , los que resultan ser semiconductores de interés, ya que pueden ser aplicados como absorbentes en celdas solares.

Celdas solares  $CdS/CuInSe_2$  con un 1% de eficiencia han sido obtenidas depositando capas delgadas de  $CdS$  sobre un cristal simple de  $CuInSe_2$ .

### INTRODUCCION

Desde hace varios años son objeto de estudio los compuestos semiconductores y en especial en las últimas décadas los compuestos ternarios, esto se debe al afán de los investigadores en la búsqueda de nuevos dispositivos que amplíen el rango de aplicaciones en la electrónica, y en particular en la opto-electrónica. La investigación sobre estos compuestos ha derivado en varios caminos y aplicaciones debido a sus propiedades electroluminiscentes, fotoconductoras, fotoluminiscentes y magnéticas, entre otras; todo lo que hace, tengan un amplio rango de utilización en la opto-electrónica, siendo claros ejemplos, los diodos emisores de luz, los láseres semiconductores, y las celdas solares entre las más

relevantes aplicaciones. Los compuestos ternarios que en la actualidad pasan de treinta conocidos, se agrupan en familias: I-III-VI<sub>2</sub>, II-IV-V<sub>2</sub>, II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> y algunos otros más recientes que no se han agrupado aún.

Entre estas familias hay características comunes y otras que los hacen diferir, y estas van desde su estructura cristalina, hasta la forma de obtención de los cristales o la energía de la banda prohibida o gap, que barre el espectro desde el visible (3,6 eV), hasta el infrarrojo (0,6 eV).

Concretamente en el trabajo se han tomado como elementos representativos de estas familias el ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, (II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>) y el CuInSe<sub>2</sub> y CuInS<sub>2</sub> (I-III-VI<sub>2</sub>).

La elección de estos compuestos no ha sido arbitraria. El ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ha sido estudiado con anterioridad en nuestros laboratorios como monocristal, (L. Hernández, O. Calzadilla, O. Vigil) pudiendo aplicarse directamente el compuesto, aprovechando sus propiedades fotoconductoras.

En el caso de los compuestos CuInSe<sub>2</sub> y CuInS<sub>2</sub>, hemos realizado el estudio de sus propiedades eléctricas y ópticas a los cristales obtenidos en nuestros laboratorios.

Cabe señalar que en la celda CdS/CuInSe<sub>2</sub> puede llegar a obtenerse una eficiencia de 12% (S. Wagner, H. M. Kasper, J. L. Shay, P.

Migliorato) y el lograr alta eficiencia en la conversión de energía habla por sí solo de la importancia que tiene para todos el estudio de estos compuestos semiconductores, en los que damos los primeros pasos.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL Y OBTENCION DE RESULTADOS

Los cristales de ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> se obtuvieron por el método de la fase vapor utilizando yodo (I<sub>2</sub>) como agente de transporte. Los contactos sobre las muestras se realizaron por el método de evaporación al vacío utilizando Indio (In) como metal, siendo estos óhmicos. La distancia promedio entre los contactos fue de unos 5 mm. (1,2,3,4). Primeramente se realizaron mediciones de fotoconductividad espectral en cristales de ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> por los métodos de C.D. y C.A. para conocer la respuesta espectral de las muestras con las cuales trabajamos, (5,6) los resultados se muestran en las figuras 1 y 2.

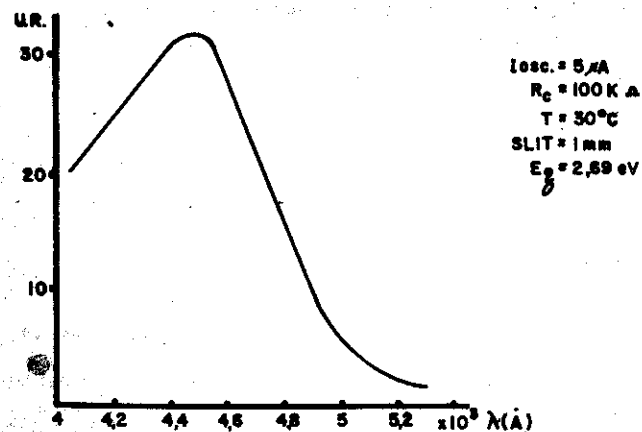


Fig. 1 Fotoconductividad espectral del ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> en régimen C.D.

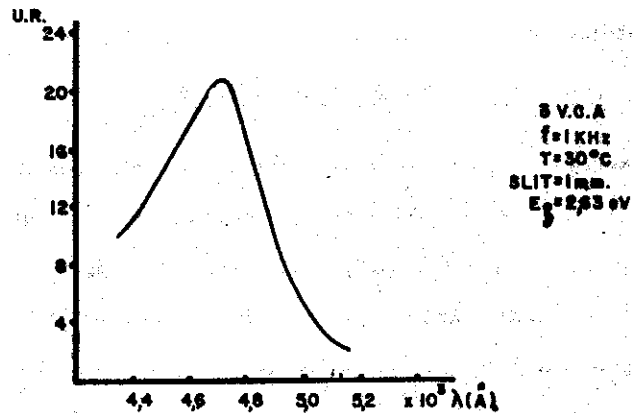


Fig. 2 Fotoconductividad espectral del  $ZnIn_2S_4$  en régimen C.A.

Fig. 2 Fotoconductividad espectral del  $ZnIn_2S_4$  en régimen C.A.

Partiendo de estos resultados, nos dimos a la tarea de evaluar algunas aplicaciones del compuesto.

a) Espectros de absorción en capas delgadas de CdS

En las figuras 3 y 4, se muestran los esquemas a bloque de la instrumentación utilizada, la cual constituye una forma tradicional de estas mediciones.

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| 1. FUENTE DE VOLTAJE | 7. FOTODETECTOR     |
| 2. LAMPARA           | 8. FUENTE DE C. D.  |
| 3, 6. LENTES         | 9. RESISTENCIA      |
| 4. MONOCROMADOR      | 10. MICROVOLTIMETRO |
| 5. CAPA DE CdS       |                     |

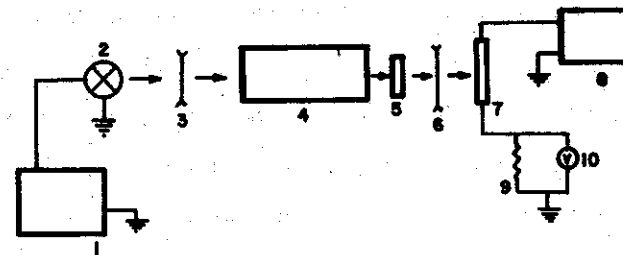


Fig. 3 Diagrama en bloque para la medición de absorción en capas delgadas de CdS (régimen de C.D.)

- |                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| 1. FUENTE DE VOLTAJE | 7. FOTODETECTOR           |
| 2. LAMPARA           | 8. OSCILADOR              |
| 3, 6. LENTES         | 9. DESFASADOR ELECTRONICO |
| 4. MONOCROMADOR      | 10. RESISTENCIA DE CARGA  |
| 5. CAPA DE CdS       | 11. MICROVOLTIMETRO       |

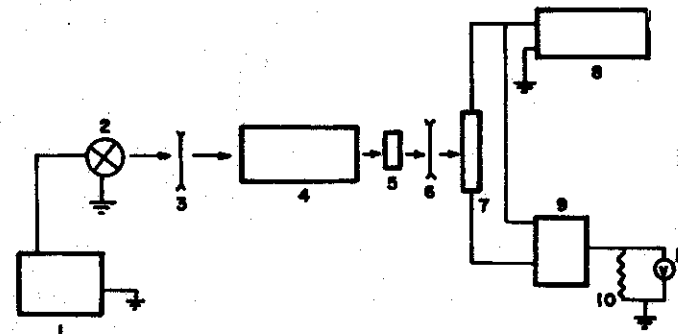


Fig. 4 Diagrama en bloque para la medición de absorción en capas delgadas de CdS (régimen de C.A.)

En el caso del método de medición de C. A. haremos una breve descripción por constituir un aporte novedoso en este tipo de mediciones. La posibilidad que nos brinda el hecho de compensar la fase y amplitud entre la señal proveniente de la muestra y la referencia, permite eliminar en gran parte o en su totalidad el ruido propio de estas mediciones, (corriente de oscuridad) y como resultado obtener mejores valores de la energía del gap de las capas de CdS, que es nuestro objetivo con el experimento.

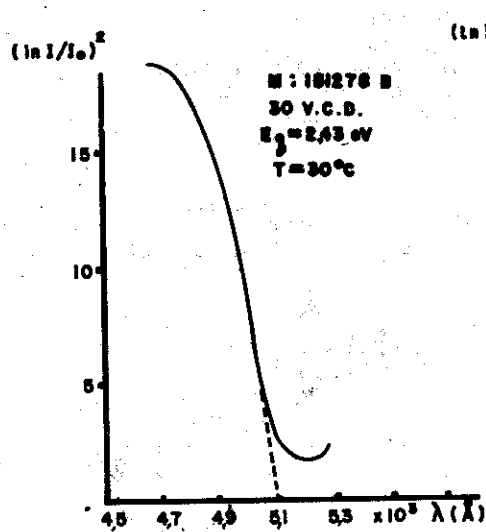


Fig. 5 Espectro de absorción en CdS (régimen de C.D.)

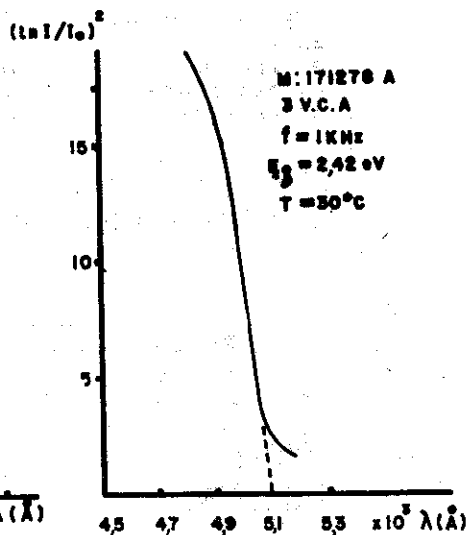
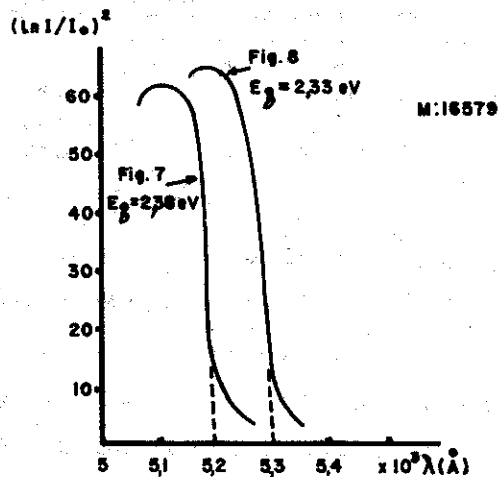


Fig. 6 Espectro de absorción en CdS (régimen de C.A.)



Figs. 7 y 8 Espectros de absorción en CdS, caracterizado con:  $ZnIn_2S_4$  como fotodetector (Fig. 7).

Fotomultiplicador 56AVP (Fig. 8).

Curvas típicas realizadas por ambos métodos, se muestran en las figuras 5 y 6, mientras que en las figuras 7 y 8, se muestran los espectros de absorción realizados usando un cristal de  $ZnIn_2S_4$  como fotodetector y un fotomultiplicador 56AVP (método convencional), sobre la misma muestra. Aunque es bueno aclarar que en todos los casos, a las muestras se les realizó el espectro de absorción por el método convencional y los resultados comparativos se muestran en la tabla 1.

MUESTRAS DE CdS	E <sub>g</sub> PARA EL CdS MEDIDO CON FOTOMUL	E <sub>g</sub> PARA EL CdS MEDIDO CON ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	
		C.A.	C.D.
		171278 A	2,43 eV
171278 A	2,43 eV		2,40 eV
151278 B	2,41 eV		2,43 eV
16579	2,38 eV		2,35 eV

Los espectros de absorción mostrados en las figuras 5, 6 y 7; evidencian la reproducibilidad de los mismos, con la utilización de compuestos ternarios como fotodetector, y la comparación con los resultados obtenidos con mediciones realizadas con fotomultiplicador. Es bueno señalar que en el caso de capas delgadas de más de 5nm no fue posible obtener espectros utilizando el ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> como detector, debido a que los niveles de iluminación sobre el ternario fueron débiles, determinando esto por la fuerte absorción de la muestra (capa delgada de CdS).

#### b) Interruptores electro-ópticos

Basados en una serie de características conocidas del compuesto semiconductor ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, decidimos aplicar el mismo en un circuito SI-NO (ON-OFF), siendo el cristal del ternario el elemento fotosensible.

El circuito en cuestión se muestra en la figura 9, asegurándose con el mismo el correcto funcionamiento del sistema de disparo (7).

Se comprobó la selectividad de la respuesta de la muestra ante la radiación luminosa, y su sensibilidad dentro del espectro visible, (4930-5430 Å, aunque pruebas realizadas con un laser He-Ne,

6328 Å y de 1 mW de potencia mostraron que el cristal es sensible a esta radiación funcionando el circuito satisfactoriamente).

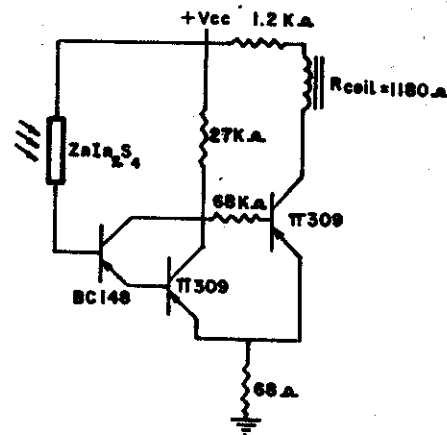


Fig. 9. Esquema eléctrico de la aplicación de cristales de ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> en circuitos de SI-NO (ON-OFF)

#### e) Memorias electro-ópticas

De acuerdo con los resultados obtenidos de la bibliografía (2,-8), se ha evidenciado el efecto memoria en este compuesto. El mismo consiste en un almacenamiento de cargas por parte del cristal de ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Si iluminamos este con una radiación de energía igual a E<sub>gap</sub>, la resistividad del cristal debe disminuir; ahora bien, el estado de alta conductividad persistirá ya que la recombinación no es posible debido a la presencia de un centro repulsivo a 1,77 eV de la banda de valencia (2). Esta repulsión puede controlarse por medio de un agente externo que puede ser la luz, la temperatura o el campo eléctrico, o sea el almacenamiento de cargas puede contro-

luz. Partiendo de estos resultados, quisimos hacer una evaluación de las características de cristales crecidos año y medio atrás en nuestro laboratorio.

Los resultados mostrados en la figura 10, se obtuvieron iluminando con radiación de energía igual a la E-gap, el cristal de  $ZnIn_2S_4$  a la temperatura del nitrógeno líquido, manteniéndose en oscuridad posteriormente.

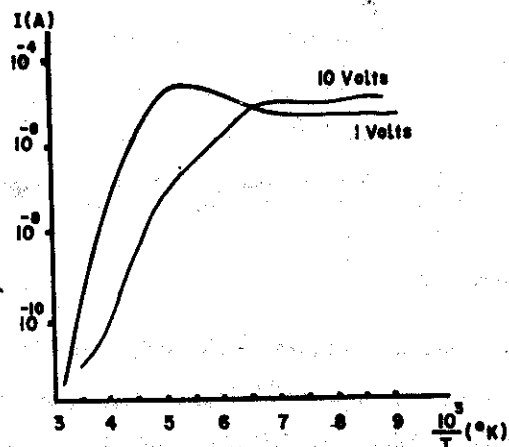


Fig. 10 Variación de la corriente con la temperatura

Como se observa en la figura, después de los 140°K la corriente se mantiene constante con la variación de la temperatura, cayendo bruscamente por encima de los 200°K.

Hemos mostrado el efecto comparativo en cristales recientemente crecidos y en cristales crecidos año y medio atrás. Los resulta-

dos muestran la influencia del efecto memoria con el tiempo, haciéndose evidente que el mismo permanece.

Otras experiencias que evidencian el efecto es la fotoconductividad cinética, que se realizó a temperatura ambiente, excitando la muestra con un pulso de luz de 60 s. de duración y de energía igual a la E-gap.

En la figura 11, se muestran los resultados obtenidos donde se destacan dos partes, la primera caracterizada por la subida de la fotocorriente con el tiempo, y la segunda en la que no se alcanza el estado estacionario, sino una caída de la fotocorriente. Efecto que varía con el campo eléctrico aplicado.

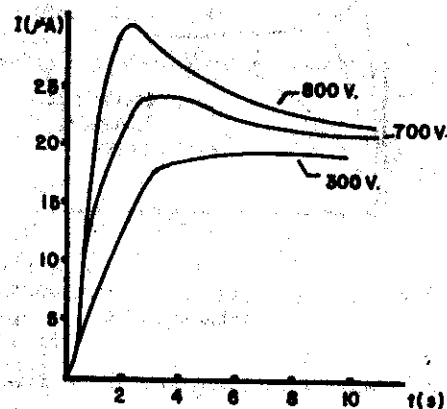


Fig. 11 Variación de la fotocorriente con el tiempo, para diversos valores de voltaje

luzes. Partiendo de estos resultados, quisimos hacer una evaluación de las características de cristales crecidos año y medio atrás en nuestro laboratorio.

Los resultados mostrados en la figura 10, se obtuvieron iluminando con radiación de energía igual a la E-gap, el cristal de  $ZnIn_2S_4$  a la temperatura del nitrógeno líquido, manteniéndose en oscuridad posteriormente.

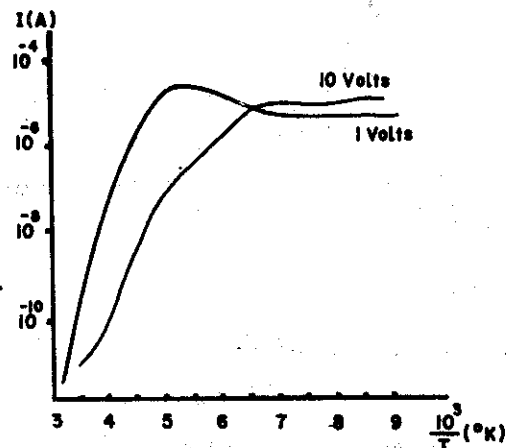


Fig. 10 Variación de la corriente con la temperatura

Como se observa en la figura, después de los  $110^{\circ}K$  la corriente se mantiene constante con la variación de la temperatura, cayendo bruscamente por encima de los  $200^{\circ}K$ .

Hemos mostrado el efecto comparativo en cristales recientemente crecidos y en cristales crecidos año y medio atrás. Los resulta-

dos muestran la influencia del efecto memoria con el tiempo, haciéndose evidente que el mismo permanece.

Otras experiencias que evidencian el efecto es la fotoconductividad cinética, que se realizó a temperatura ambiente, excitando la muestra con un pulso de luz de 60  $\mu$ s. de duración y de energía igual a la E-gap.

En la figura 11, se muestran los resultados obtenidos donde se destacan dos partes, la primera caracterizada por la subida de la fotocorriente con el tiempo, y la segunda en la que no se alcanza el estado estacionario, sino una caída de la fotocorriente. Efecto que varía con el campo eléctrico aplicado.

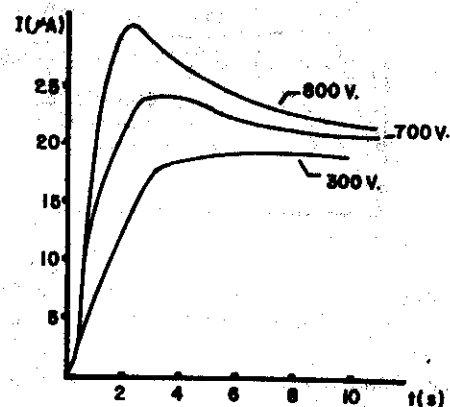


Fig. 11 Variación de la fotocorriente con el tiempo, para diversos valores de voltaje

Este resultado podemos explicarlo como sigue, al aumentar el campo eléctrico se altera la recombinación del centro repulsivo a 1,77 eV, ya que el campo eléctrico suministra la energía a los electrones para vencer la barrera de potencial que ofrece este nivel, debe esperarse una caída más definida a medida que aumente el campo eléctrico, manteniendo la intensidad de la luz constante.

Otro de los agentes que regulan el efecto es la intensidad de la luz, para comprobar esto, hemos alimentado el cristal con un voltaje donde se observa la caída de la fotocorriente, y se ha variado la intensidad luminosa que incide sobre la misma. Los resultados se muestran en la figura 12.

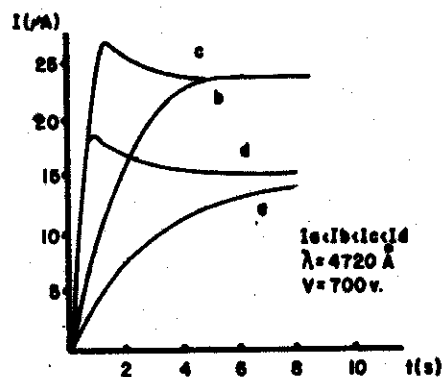


Fig. 12 Respuesta del cristal en función de la intensidad de la luz

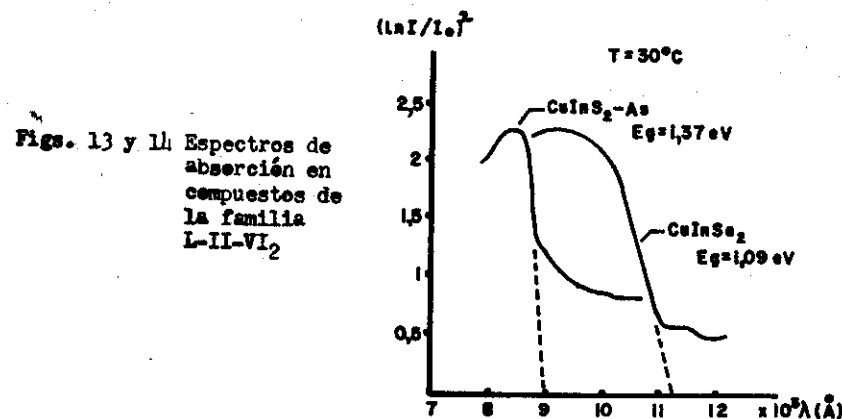
A medida que disminuye la intensidad de la luz incidente, lo hace también la caída de la fotocorriente, hasta que desaparece, y la respuesta del cristal se hace más lenta. O sea, al disminuir la intensidad de la luz habrán menos huecos capturados por el cen-

tro, lo que implica un aumento de la barrera de potencial (2).

#### CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE LA FAMILIA I-III-VI<sub>2</sub>

Los cristales correspondientes a esta familia, con los cuales trabajamos se obtuvieron por el método de la fase vapor, utilizando Iodo (I<sub>2</sub>) como agente de transporte. Las muestras son de tipo p, comprobado por el método de la termofem, y los contactos sobre los mismos se hicieron tanto por el método de evaporación al vacío, como por electrólisis, utilizando Au y AuCl como metal y electrolito respectivamente (12).

Entre las mediciones realizadas están las de absorción de la luz en cristales de CuInSe<sub>2</sub> y CuInS<sub>2</sub>-As, por el método tradicional usando un fotomultiplicador FEU-62 y cuyos resultados se muestran en las figuras 13 y 14, donde obtuvimos los valores de la energía del gap correspondiente, y que son respectivamente 1,09 eV para el CuInSe<sub>2</sub> y 1,37 eV para el CuInS<sub>2</sub>-As.

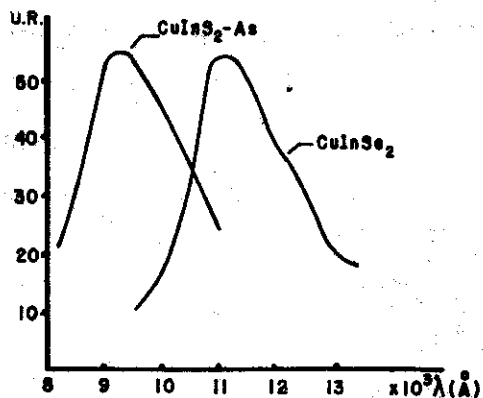


Figs. 13 y 14 Espectros de absorción en compuestos de la familia I-III-VI<sub>2</sub>



Estos resultados comparados con la literatura consultada (9, 10, 11) podemos considerarlos como buenos, aunque destacando que las muestras de  $\text{CuInS}_2\text{-As}$  no pudo compararse con la literatura, por no encontrarse en la bibliografía consultada resultados con este dopante. Se observan colas de absorción características de estos compuestos. Además la presencia de solamente una zona lineal bien definida denota la no existencia de otras fases en el cristal, o al menos si existen su efecto es despreciable.

También se realizaron mediciones de la fotoconductividad espectral, cuyos resultados se muestran en las figuras 15 y 16, y del máximo valor para la fotocorriente podemos estimar la energía del gap, cuyos valores son 1,12 para el  $\text{CuInSe}_2$  y 1,39 para el  $\text{CuInS}_2\text{-As}$ , lo que nos permite afirmar que el valor de la energía del gap para el  $\text{CuInSe}_2$  obtenido en nuestro laboratorio es de 1,1 eV, y para el  $\text{CuInS}_2\text{-As}$  es de 1,38 eV.



Figs. 15 y 16 Fotoconductividad espectral en compuestos de la familia I-III-VI

2

Se realizaron las características voltaje-corriente para ambos compuestos cuyos resultados se muestran en las figuras 17 y 18, y acorde con las dimensiones de los cristales obtuvimos el valor de la resistividad de los mismos. Estos son:  $0,3 \Omega\text{-cm}$  para el  $\text{CuInSe}_2$ , que se comparó con resultados obtenidos por B. Tell (9) y por otros autores (13,14), para el caso del  $\text{CuInS}_2\text{-As}$  el resultado es de  $0,06 \Omega\text{-cm}$ . Estimamos que los valores obtenidos para la resistividad son buenos, este parámetro, así como el valor de la  $E_{\text{gap}}$  ( $1,1 \Omega\text{-cm}$  y  $E_{\text{gap}} 1 \text{ eV}$ ) evidencian la posibilidad de usar estos cristales como materiales absorbentes en la construcción de celdas solares.

T	30°C
I <sub>esc</sub>	0,7 μA
R <sub>e</sub>	100 KΩ
SLIT	1,5 mm
E <sub>gap</sub>	1,1 eV
	CuInSe <sub>2</sub>

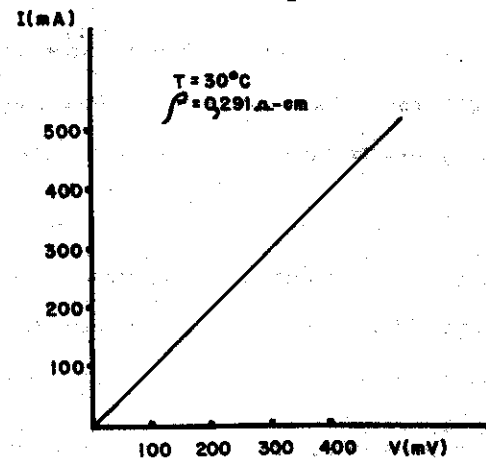


Fig. 17 I vs V en  $\text{CuInSe}_2$

2

T  
I<sub>esc</sub>  
R<sub>e</sub>  
SLIT  
E<sub>gap</sub>

CuInS<sub>2</sub>-As  
30°C  
0,26 mA  
100 K.A  
1mm  
1,39 eV

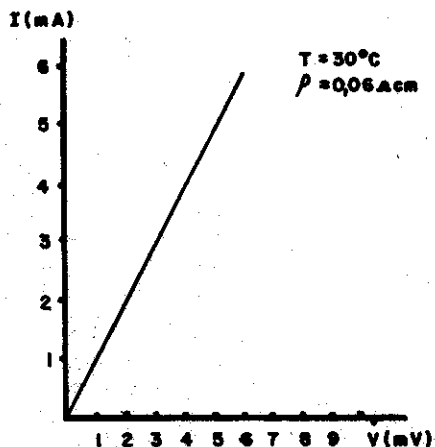


Fig. 18 vs V en CuInS<sub>2</sub>-As

#### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realizaron mediciones de fotoconductividad espectral en los cristales de ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> por los métodos de C.A. y C.D., obteniéndose la información necesaria para la aplicación de estos.

El método de corriente alterna demostró ser eficiente, ya que en casos de bajo nivel de iluminación y una relación señal-ruido pequeña, la posibilidad de compensar hace que pueda obtenerse un mejor resultado.

Se aplicó por primera vez el compuesto semiconductor ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> como fotodetector en caracterización de capas delgadas de CdS

(espectros de absorción), las que se realizaron por los métodos de C.D. y C.A. reportando la segunda buenos resultados debido a la posibilidad de realizar una compensación. Debe tenerse en cuenta el espesor de las capas.

Se aplicó por primera vez el compuesto semiconductor ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> en circuitos de SI-NO (ON-OFF) lo que brinda una amplia aplicación de estos cristales en la industria y la investigación, las cuales pueden ser concretamente en :

apagado y encendido de luces

operación de abrir y cerrar puertas

regulación automática de pesadas de materiales

conteo automático de un flujo de producción continuo, y otras

aplicaciones que pueden derivarse de esta idea primaria, como

el caso del control automático de señales marinas utilizadas en nuestra plataforma.

Se realizaron experiencias que ratifican la existencia de un centro repulsivo a 1,77 eV de la banda de valencia y se mostró que los cristales de ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> exhiben el efecto memoria o almacenamiento de cargas, y que puede controlarse por medio de la temperatura, el campo eléctrico o la intensidad de la luz.

Se caracterizaron cristales de la familia I-III-VI<sub>2</sub> con el objetivo de posteriores aplicaciones en celdas solares, siendo los

resultados obtenidos prometedores. Este trabajo constituye el primero que se realiza en nuestra área con el fin de caracterizar estos compuestos.

#### AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a los compañeros del grupo de Desarrollo que trabajaron en la calibración de algunos equipos electrónicos, y por sus consideraciones prácticas sobre el empleo y forma óptima de trabajo con los mismos.

Al compañero Lic. R. Romero, por su trabajo en el método electro-lítico.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1.- J. A. Beun, R. Htshe J. Phys. Solids 17, 163; 1960
- 2.- O. Vigil "Estudio, caracterización y aplicaciones del compuesto ternario del tipo  $ZnIn_2S_4$ "  
Tesis para el grado de G.D.  
Phys. Status Sol. (a) 36, 33; 1976
- 3.- L. Hernández, O. Vigil F. González
- 4.- J. E. Vasco, O. Vigil, R. Pérez Reporte de Ciencias Num. 8; 1972. U. de La Habana
- 5.- A. Serpi J. Appl. Phys. 2, 1881; 1972

- 6.- O. Vigil, L. Hernández Reporte de Ciencias, Num. 7 1972. U. de La Habana
- 7.- O. Vigil, A. Lima "Utilización de compuestos ternarios del tipo  $ZnIn_2S_4$  como fotodetectores"  
II Evento Científico de la U. de La Habana
- 8.- C. Paorici, N. Romeo Proc. V. Internac. Confer. Solid State Device, Tokyo. 1973.
- 9.- L. Shay, J. H. Wernick "Ternary Chalcopyrite Semiconductors" Pergamon Press, 1975
- 10.- J. P. Zhuze, V. M. Sergerva, Fiz. Tekh. Pol. 28, 2093; 1958  
E. L. Shtrum.
- 11.- B. Tell, J. L. Shay Phys. Review B 4, 8, 2463; 1971
- 12.- T. Erie, S. Endo S. Kimura Jap. J. Appl. Phys. 18, 1303; 1979
- 13.- P. Migliorato, J. L. Shay J. Appl. Phys. 46, 4, 1777; 1975  
K. M. Kasper, S. Wagner
- 14.- J. Parkes, R. D. Tomlinson M. J. Hampshire Solid State Electronics 16, 773; 1973

## PROCESO DE DIFUSION PARA LA OBTENCION DE DIODOS EMISORES DE LUZ (DEL) CON EMISION EN EL RANGO VISIBLE DEL ESPECTRO

Elena Vigil y Domingo Jacob

Laboratorio de Investigaciones de Electrónica del Estado Sólido (LIEES), U.H.

### ABSTRACT

Great interest exists at the present time in the technology of light emitting p-n junctions due to their application in optoelectronic devices.

The obtention of red and orange light emitting junctions for the first time in Cuba is described in this paper. These were obtained by Zn diffusions in  $GaAs_xP_{1-x}$  and GaP respectively.

Diffusion parameters and their incidence in the characteristics of the diffused samples are analyzed. Particular attention is paid

to junction depth which is of great importance in surface emitting light emitting diodes (L.E.D.). The dependence of junction depth on diffusion temperature and time is determined. This allows its control in the diffusion process.

The electrical and optical characteristics of the obtained devices are given.

### RESUMEN

La tecnología de la obtención de junturas p-n emisoras de luz en el visible presenta gran interés actualmente debido a la creciente utilización de dispositivos optoelectrónicos que se basan en las mismas.

En el presente trabajo se describe la obtención por primera vez en Cuba de junturas p-n que emiten luz roja y naranja. Estas han sido obtenidas mediante la difusión de Zn en  $GaAs_xP_{1-x}$  y GaP respectivamente.

Se analizan los distintos parámetros de la difusión y su incidencia en las características de las muestras difundidas, en particular la profundidad de la juntura, parámetro de suma importancia para los diodos emisores de luz (DEL) que emiten por la superficie. Para las condiciones de difusión utilizadas se determina la dependencia de esta profundidad con el tiempo y la temperatura, lo que permite el control de la misma en el proceso.

Se presentan las características eléctricas y ópticas de los dispositivos obtenidos.