

## BARRERAS DE SCHOTTKY EN COMPUESTOS I-III-VI<sub>2</sub>

O. Vigil , D. Seuret

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

Fac. Fís.-Matemática  
Universidad de la Habana

P. Leccabue  
Istituto MASPEC, C.N.R.  
Parma, Italia .

### RESUMEN

Barreras de Schottky han sido preparadas mediante la deposición al vacío de Ni y Al sobre monocristales de compuestos ternarios y cuaternarios tipo p. Los resultados preliminares y una discusión en base a los mismos es realizada.

## ABSTRACT

Schottky barriers have been prepared by vacuum deposition of Ni and Al on p-type single crystals ternary and quaternary compounds. The preliminary results are shown, and a discussion have been made according to these results.

"Schottky barriers on I - III - VI<sub>2</sub> compounds"

## INTRODUCCIÓN

Es conocido que los compuestos calcopiríticos del tipo  $Cu Ga_x In_{1-x} Se_2$  son materiales de gran interés en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (1) y electroluminiscentes (2).

En particular estos materiales son buenos candidatos como absorbentes en la construcción de heterouniones con compuestos II - VI y con el sistema  $ZnCdS$  (3)

Los diodos fabricados por barreras de Schottky son simples y económicos y han sido usados en particular con el Si en dispositivos fotovoltaicos.

En el caso de los componentes I - III - VI<sub>2</sub> varios metales han sido utilizados en la obtención de diodos Schottky (4,5)

La altura de la barrera es un parámetro a controlar el cual, en primera instancia, depende de la función trabajo del metal utilizado respecto a la conductividad del semiconductor, modificada en segunda instancia por la existen-

cia de estados superficiales.

## PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y CONTACTOS ÓHMICOS

Los materiales de partida en forma de policristales de  $CuInSe_2$  y  $CuGa_{0,7} In_{0,3} Se_2$  se prepararon mediante un enfriamiento lento de los elementos de pureza 99,999%, fundidos en proporción estequiométrica.

Los monocristales fueron crecidos por el método de fase de vapor mediante transporte químico en sistema cerrado usando  $I_2$  como agente transportador: 3gr. del policristal, se colocan en un ampulla de cuarzo ( $\phi$ , 16 mm, L:180mm) agregándose aproximadamente  $5mg/cm^3$  de  $I_2$  y se sella el ampulla a una presión de alrededor de  $10^{-5}$  Torr. Las temperaturas de crecimiento utilizadas son  $T_2 = 840^\circ C$ ,  $T_1 = 760^\circ C$ , mientras los gradientes de temperatura fueron de  $40-50^\circ C$  y el tiempo de crecimiento osciló entre 12 y 14 días. Los monocristales obtenidos tienen una dimensión entre 5 y 10 mm presentando una cara pulida en forma de lámina (6).

Las muestras de  $CuInS_2$  utilizadas en este trabajo fueron crecidas en los laboratorios del Instituto Maspec.(7)

Los contactos "óhmicos" fueron obtenidos mediante la evaporación de Au en alto vacío con un ulterior tratamiento térmico de 20 minutos a  $200^\circ C$ .

El tipo de conductividad fue determinado usando el método de la Termofem.

## BARRERAS DE SCHOTTKY

En la formación de las barreras fueron utilizados Ni y Al como contactos rectificantes. Los monocristales se pulieron con pasta diamante de 10,5 y 2 $\mu$ m y posteriormente atacadas las superficies con una solución 1:1 de ClH y NO<sub>3</sub>H, finalmente las muestras se lavaron en agua destilada y limpiadas con acetona. Las barreras se realizaron depositando los metales anteriormente señalados, sobre las superficies pulidas de los monocristales en un vacío de 10<sup>-6</sup> Torr. Los espesores de las capas depositadas oscilaron entre 1000 y 5000 Å, con un diámetro que varió entre 2 y 3 mm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra las características de los contactos "ómicos" para dos tipos de monocristales. En todos los casos se obtuvieron características análogas.

En la figura 2, se muestran las características I-V a temperatura ambiente de las barreras de Schottky para el Cu Ga<sub>0,7</sub> In<sub>0,3</sub> Se<sub>2</sub> y el Cu In Se<sub>2</sub> realizadas mediante la evaporación de Al, mientras que en la fig. 3a se muestran los resultados para el caso de CuInS<sub>2</sub> con contacto de Ni.

De estas figuras se observa un rápido aumento de la corriente para valores bajos del voltaje en directa con bajos valores del factor del diodo n dado por la expres-

ión  $I = I_0 \left( \exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right)$ .

El valor de n aumenta en todos los casos cuando el voltaje aumenta.

El aumento de n al aumentar el voltaje se justifica por un cambio en el mecanismo de transporte que tiene lugar en la región de empobrecimiento, es decir un aumento en el voltaje determina un aumento en la energía promedio de los portadores de carga lo cual favorece un proceso de "tune-laje" seguido por una recombinación, la que está determinada por la existencia de estados superficiales y de una zona de "interface". Estos factores determinan que la corriente sea limitada.

Estos efectos son más influyentes en el caso del Cu Ga<sub>0,7</sub> In<sub>0,3</sub> Se<sub>2</sub> en el cual se observó un valor n grande incluso para bajos voltajes, lo que evidencia que la corriente de difusión es rápidamente solapada por los efectos antes mencionados.

La existencia de una densidad elevada de estados superficiales se corresponde con los valores de la altura de las barreras calculadas a través de la expresión

$$q\phi_b = kT \ln \left( \frac{AI^2}{I_0} \right) \text{ dado por Sze (8)}$$

En las figuras 3b y 4b se muestran efectos de un tratamiento térmico en las barreras para el CuInS<sub>2</sub> y el CuInSe<sub>2</sub> respectivamente. En ambos casos "n" aumenta res-

pecto a las figuras 3a y 4a observándose un aumento ulterior de la limitación en corriente de los dispositivos. Este hecho puede ser justificado por la influencia de un aumento del proceso de recombinación a través de una capa "interface" determinada por la difusión de Ni y Al, o por vacancias de S y Se respectivamente como consecuencia del calentamiento de las muestras.

En la figura 5 se muestra las características I-V en función de la temperatura para el  $\text{CuInS}_2$ . La independencia de la pendiente con la temperatura al aumentar el voltaje evidencia el mecanismo de la corriente limitada por efecto tunel.

En la tabla I se resumen los valores de los parámetros típicos de las barreras de Schottky.

#### CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos por nosotros confirman las ideas preliminares desarrolladas por Robinson y Wilson (4) acerca de las características de las barreras de Schottky en los compuestos calcopirítricos tipo p. En estas barreras la existencia de una capa delgada de "interface" y de estados superficiales en la misma restringe el flujo de los portadores mayoritarios.

Estas estructuras MIS pueden ser utilizadas como dispositivos fotovoltaicos con un adecuado control de la capa "interfacial".

#### BIBLIOGRAFÍA

- (1) A.G. Milines and D.L. Feucht "Heterojunction and Metal-Semiconductors Functions". Pergamon Press. Chap.5 (1975)
- (2) S.Wagner en "Electroluminescence" Topics in Appl. Phys. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, pag. 171 (1977)
- (3) N.Romeo, Japanese Journal of Appl. Phys. 19 suplemento 19-3 pag. 5 (1980)
- (4) R. Robinson and J. Wilson, Inst. Phys Conf. Ser. No. 35 229 (1977)
- (5) J. Stankiewicz and W. Giriat. Appl. Phys. Set1 35 (1) 70 (1979)
- (6) F.Leccabus, O. Vigil, D. Seuret (en preparación)
- (7) C. Paorici and L. Zamott. Laboratorio Jaspec. C.N.R. Parma Italy
- (8) S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices New York, Wiley Interscience, pag. 645 (1969)

Recibido 18-1-82

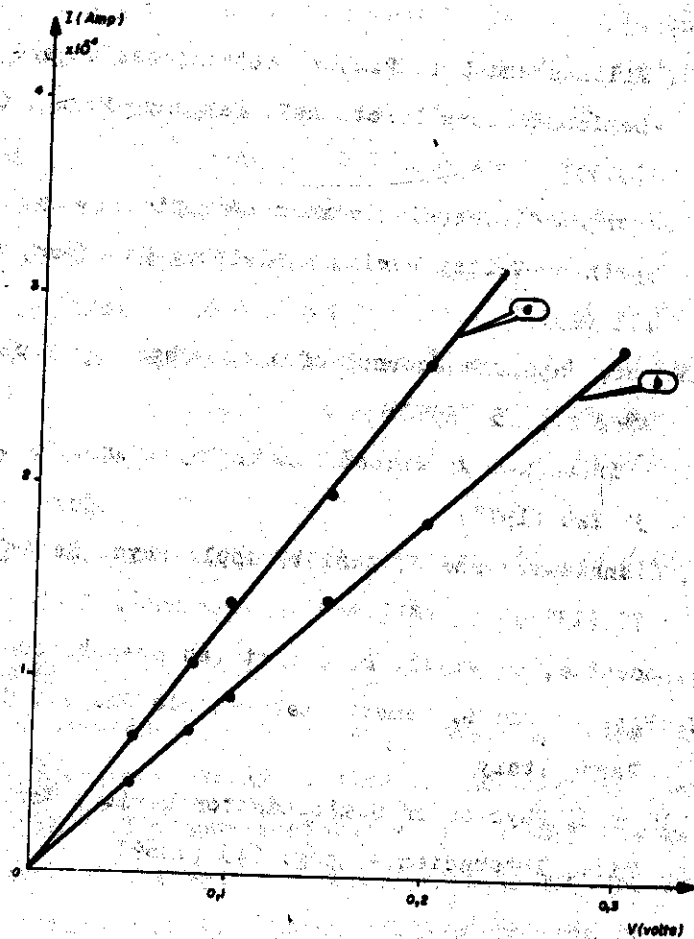


Fig. 1 Característica I-V para los contactos de Au (óhmicos)  
 (a) Cu In Se<sub>2</sub>  
 (b) CuGa<sub>0,3</sub> In<sub>0,7</sub> Se<sub>2</sub>

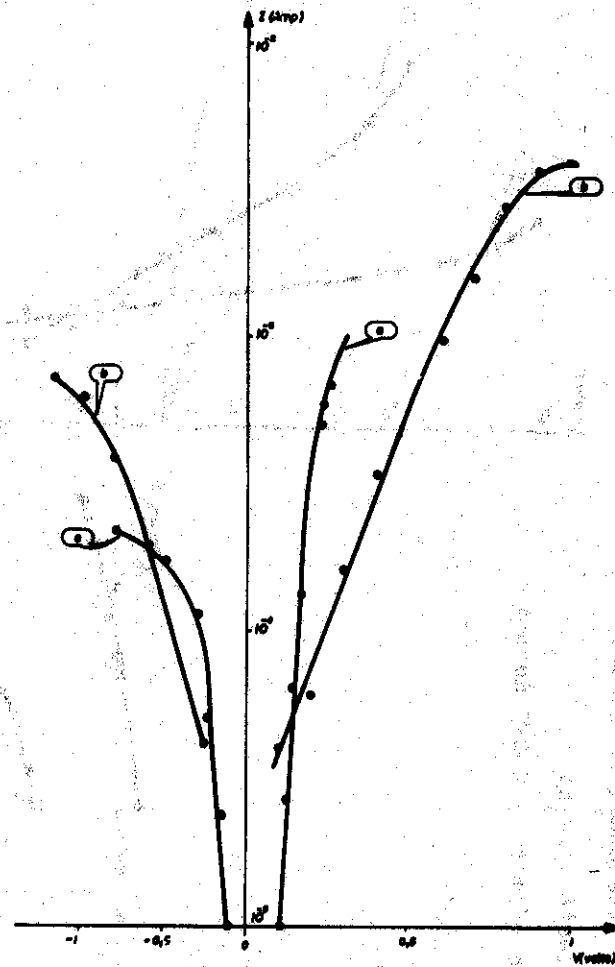


Fig. 2 - Característica I-V a temperatura ambiente en los contactos de Al. para:  
 (a) p-CuGa<sub>0,7</sub> In<sub>0,3</sub> Se<sub>2</sub>  
 (b) p-CuInSe<sub>2</sub>

Fig. 3 -

Característica I-V para el dispositivo

p-CuInS<sub>2</sub> - Ni a temperatura ambiente:

(a) Sin tratamiento térmico

(b) Tratamiento térmico : 200°C durante

30 minutos

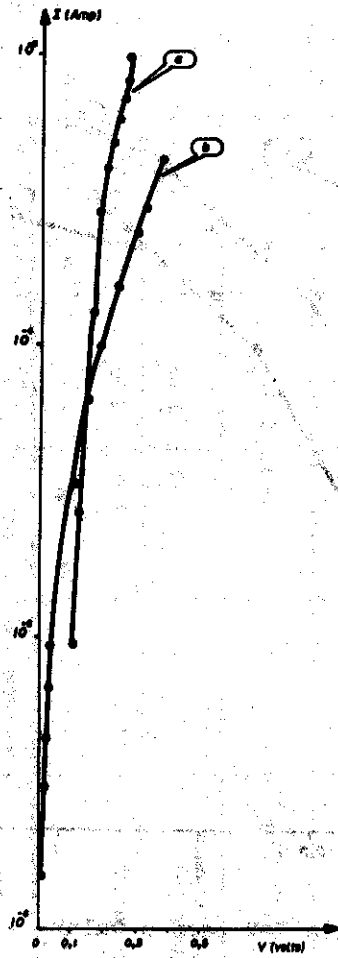
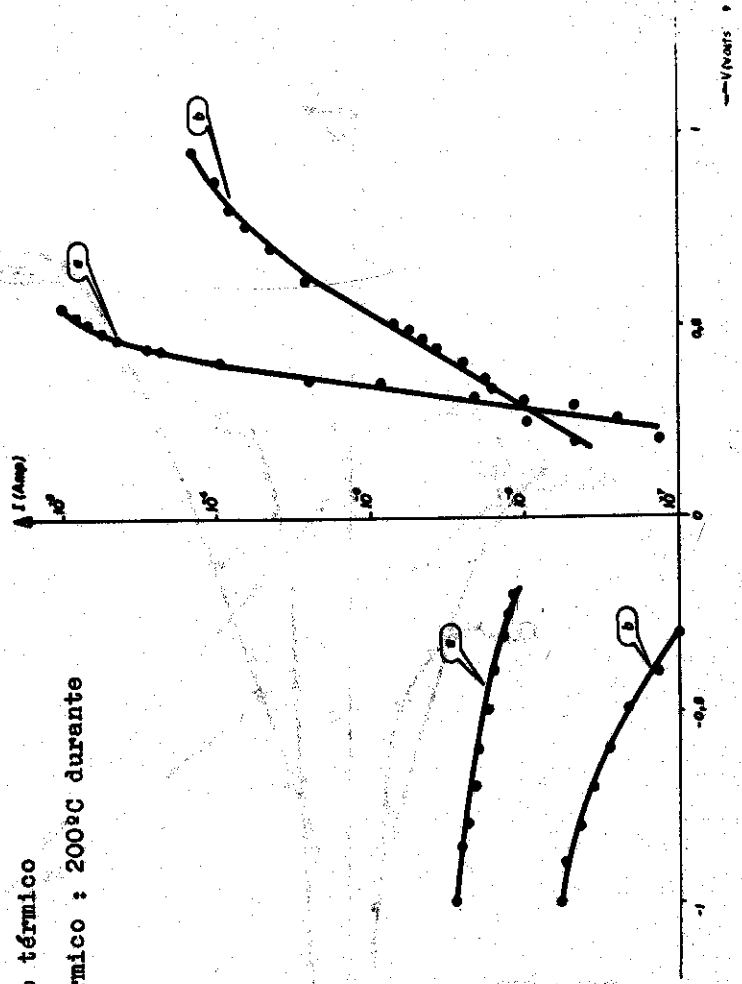


Fig. 4 - Idem a la Fig. 3 para el caso de p-CuInSe<sub>2</sub> - Al

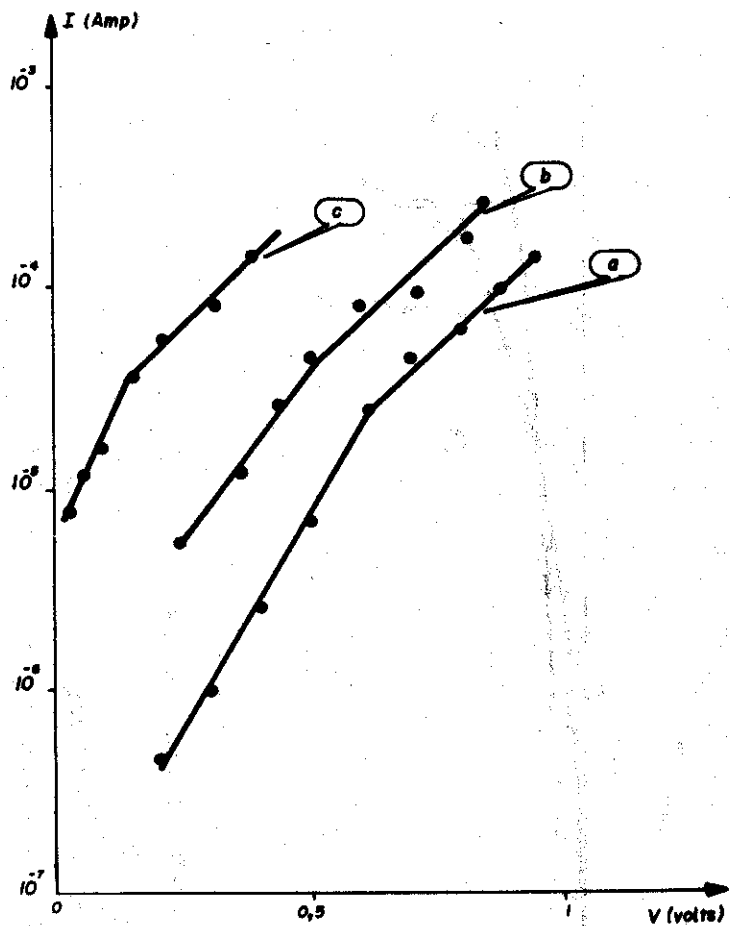


Fig. 5 - Característica I-V para p-CuInS<sub>2</sub> - Ni con variación de la temperatura.

- (a) Temp. ambiente
- (b) 453 K
- (c) 489 K

Tabla I - Resultados obtenidos para los diodos estudiados

MUESTRA	BANDA PROHIBIDA (eV)	φ <sub>B</sub> (eV)	I <sub>g</sub> (V=0) (amp.)	r	
				PARA BAJA INYECCION	PARA ALTA INYECCION
Cu In S <sub>2</sub>		Ni AL		r <sub>Ni</sub>	r <sub>Al</sub>
Cu In S <sub>2</sub> (TRAT. TERMICO)	1,01	0,69	2,5 · 10 <sup>-7</sup>	1,05	4,3
Cu 60 <sub>0</sub> In <sub>40</sub> S <sub>2</sub>	1,36	0,63	3 · 10 <sup>-8</sup>	1,80	
Cu In S <sub>2</sub>	1,60	0,60	2 · 10 <sup>-9</sup>	3,00	
Cu In S <sub>2</sub> (TRAT. TERMICO)		0,87	2,5 · 10 <sup>-11</sup>	1,02	4,9
		0,61	6,5 · 10 <sup>-8</sup>	4,30	