

## Materiales semiconductores sinterizados

O. Vigil, D. Seuret, J. Vidal y V. Venegas. Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba

### RESUMEN

---

En este trabajo se presentan los resultados más característicos de las propiedades eléctricas y morfológicas de varios materiales semiconductores preparados a partir de las técnicas de sinterización. Con adecuadas condiciones para la inclusión de impurezas y sinterización es posible obtener materiales semiconductores del tipo  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ , así como soluciones sólidas ternarias y cuaternarias, con posibilidades concretas de aplicación en dispositivos opto-electrónicos. Se muestra aquí un panorama general de esta tecnología.

### ABSTRACT

---

This paper deals with the characterization of electrical and morphological properties of semiconductors materials prepared for sinterization techniques. With adequate conditions of added impurities is possible to obtain semiconductors materials such  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  and ternary and quaternary solid solutions with realy possibilities of applications in opto-electronics devices. We show in this paper the general possibilities of this technology.

En el campo de los dispositivos opto-electrónicos discretos, gran énfasis se ha hecho en el desarrollo de tecnologías que proporcionen dispositivos relativamente baratos y con características adecuadas para sus aplicaciones. Los materiales semiconductores policristalinos han sido estudiados ampliamente como tecnología alternativa de los monocristales en ciertas aplicaciones. Métodos de deposición baratos han constituido una interesante tecnología para la producción de dispositivos a capas delgadas. Desafortunadamente las capas delgadas obtenidas por estas técnicas tienen tamaño de granos relativamente pequeños, lo cual contribuye a la degradación de los parámetros eléctricos respecto a los monocristales debido a las barreras creadas en la frontera de granos. En otros casos las *colas* de materiales desechables en la industria electrónica pueden ser recuperadas para la fabricación de dispositivos con tecnologías menos sofisticadas y que pueden dar respuesta a ciertas aplicaciones.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de los trabajos realizados por nosotros en los procesos de sinterización de materiales semiconductores tales como el  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  y algunas soluciones sólidas. En particular, las propiedades electro-ópticas de dispositivos del tipo barrera de Schottky, fotorresistores y heterojunturas, son analizados, sobre la base de algunos de estos materiales.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES: ( $\text{CuInSe}_2$ )

---

El  $\text{CuInSe}_2$  es un miembro de la familia Calcopirítica I-III-VI<sub>2</sub>. Este material ha recibido notable atención por sus posibilidades como material absorbente en celdas solares a heterojunturas. La combinación del  $\text{CuInSe}_2$  con el  $\text{CdS}$  y el  $\text{CdZnS}$  es muy adecuada para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Celdas solares del tipo  $\text{CuInSe}_2/\text{CdZnS}$  con eficiencia del 11% con un  $\text{cm}^2$  de área han sido obtenidas [1]. En formas de capas delgadas varios dispositivos opto-electrónicos han sido fabricados a partir del  $\text{CuInSe}_2$  [2-5]. El método de sinterización nos ha permitido obtener policristales con tamaño de grano muy superior a los obtenidos por técnicas de evaporación al vacío.

El  $\text{CuInSe}_2$  en forma policristalina se obtiene a partir de la fusión de los elementos constituyentes (Cu: 99.999 %, In y Se: 99,9999 %) pesados en proporción estequiométrica [6]. Después del proceso de fundido, el material es triturado y prensado a una presión entre 3 y 7  $\text{ton/cm}^2$ . A partir del prensado se obtienen tabletas de 10 mm de diámetro y espesores entre 1.5 y 2 mm. Las tabletas así obtenidas son sinterizadas a una temperatura de 780 °C en diferentes períodos de tiempo. La densidad de estas tabletas oscila entre 85 y 90 % del valor teórico reportado. A partir de microfotografía

grafías obtenidas por técnicas de microscopía electrónica de barrido, se ha podido medir tamaños de granos de unas 600  $\mu\text{m}$ . En la Figura 1 se muestra el tamaño de grano de una muestra típica sinterizada de  $\text{CuInSe}_2$ . De las mediciones eléctricas se ha determinado que la movilidad, conductividad y concentración de portadores, presentan una dependencia exponencial con la temperatura, típica de materiales policristalinos del tipo:

$$\mu \propto \exp(-q\phi/KT) \quad n \propto \exp(-E_n/KT) \quad \sigma \propto \exp(-E_\sigma/KT)$$

con valores de  $q\phi$ ,  $E_n$  y  $E_\sigma$  de 11, 65 y 77 meV respectivamente. Las muestras después del tratamiento térmico presentan conductividad tipo n; sin embargo a partir de esto, muestras con conductividad tipo p pueden ser obtenidas en condiciones de un segundo tratamiento bajo una máxima presión de Se. Valores de resistividad, movilidad y concentración de portadores determinados por mediciones de Efecto Hall para muestras tipo n y p se muestran en la Tabla I. Otros detalles de las características morfológicas y eléctricas pueden ser consultados en la referencia [6]. Dispositivos fotosensibles como diodos Schottky y heterojunturas fotovoltaicas han sido construidos por nosotros a partir del  $\text{CuInSe}_2$  sinterizado. Para el diodo Schottky un sustrato con  $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $\rho = 50 \Omega \text{ cm}$  fue utilizado mientras que en la fabricación de la heterojuntura fue utilizado un sustrato con  $p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $\rho = 1.2 \Omega \text{ cm}$ . Los diodos Schottky se fabricaron a partir de la deposición de una capa de Au de 200 Å, con un área efectiva de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ , mientras que la heterojuntura fue fabricada mediante la deposición de una capa delgada de CdS resistiva de  $6 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$  de espesor, seguida de otra capa de CdS de baja resistividad de  $2 \mu\text{m}$  de espesor. Los detalles de la fabricación de ambos dispositivos son reportados en las referencias [7,8]. En las Figuras 2 y 3 se dan las características I-V y respuesta espectral de ambos dispositivos respectivamente. En el caso de la heterojuntura  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  se obtuvo una eficiencia de 6.9 % con  $V_{oc} = 300 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 34 \text{ mA/cm}^2$  y  $FF = 44 \%$ , bajo una intensidad de iluminación de  $60 \text{ mW/cm}^2$ . Para el diodo Schottky, la eficiencia de conversión fue baja ( $\sim 2\%$ ) debido a la existencia de un gran número de estados en la interfase que limitaron la corriente de corto-circuito.

## SOLUCIONES SÓLIDAS DEL TIPO $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Soluciones sólidas policristalinas fueron preparadas a partir del fundido de los elementos constituyentes (pesados en proporción estequiométrica) en un ampulla cerrada. Alambre de Cu de 99.999 %, barras de In y Ga, Se granulado y polvos de Te (purificado en atmósfera de  $\text{H}_2$ ) de 99.9999 % de pureza fueron utilizados como elementos de partida. El proceso de sinterización fue el siguiente: granos entre 20-30  $\mu\text{m}$  fueron prensados entre 2.5 y 10 ton/cm<sup>2</sup>. Las tabletas fueron tratadas térmicamente en un rango de tempera-

tura entre 680 y 800 °C, de 5-10 horas en ámpulas de cuarzo. Análisis de fluorescencia de rayos-x indican poca pérdida de Se en las tabletas.

La dependencia de la resistividad en función del tiempo de sinterización de  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ , dopado con Cd es mostrado en la Figura 4. En la Figura 5 se muestra la dependencia de la resistividad en función de la composición para el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Se observa un incremento de la resistividad cuando cambia la composición del  $\text{CuInSe}_2$  al  $\text{CuGaSe}_2$ . Este experimento fue hecho empleando Cd como elemento dopante. La variación de la resistividad con la composición observada concuerda con la estudiada en materiales monocristalinos. Estudios más detallados [9] demuestran que el tratamiento térmico en atmósfera controlada da la posibilidad de cambiar el tipo de conductividad y los valores de resistividad.

## COMPUESTOS II - VI

Compuestos del tipo CdS y CdSe han sido sinterizados por nosotros y evaluados como fotorresistores. Soluciones sólidas del tipo  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  han sido obtenidas y evaluadas como fotorresistores [10,11]. Estas soluciones sólidas pueden ser obtenidas como materiales sinterizados a partir de polvos, mediante la fusión de los compuestos componentes, de compuestos y elementos o de elementos, en proporción estequiométrica. Para la fabricación de los fotorresistores de CdS y CdSe, se partió de polvos de CdS y CdSe (99.999 %). Los polvos fueron dopados con impurezas de Cl y Cu mediante la disolución acuosa de sales de  $\text{CuSO}_4$  y NaCl en proporciones diversas (los mejores resultados correspondieron a concentraciones de Cu y Cl de  $5 \cdot 10^{-4}$  g y  $10^{-2}$  g por 1 g de CdS y CdSe). La solución es secada a 80 °C durante 8-10 horas y posteriormente los polvos son sometidos a un tratamiento térmico a 800 °C durante una hora en atmósfera de Ar. Los polvos son triturados en un mortero de ágata y pasados por un tamiz de 69  $\mu\text{m}$  con el objetivo de seleccionar los granos.

Los materiales fueron identificados por mediciones de difracción de rayos x, ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ ), obteniéndose una fase simple correspondiente a la estructura hexagonal. En la Figura 6 se muestra un patrón de difracción para los polvos de CdS. Las tabletas son obtenidas (prensando los polvos a 3 ton/cm<sup>2</sup>) con un espesor de 1 mm y 10 mm de diámetro. Las mediciones de densidad correspondieron al 80 - 85 % y 90 - 93 % del valor teórico para las tabletas de CdS y CdSe respectivamente. Estas tabletas son posteriormente sinterizadas a 950 °C durante una hora en Ar. Un tratamiento adicional en atmósfera de O<sub>2</sub> es realizado a 600 °C durante 40 minutos con el objeto de mejorar las características fotorresistores. Electrodo de In y Sn han sido utilizados por método de deposición al vacío ( $5 \cdot 10^{-6}$  Torr). La resisti-

vidad de las tabletas (medidas por el método de Van der Pauw) varía entre  $10^4$ - $10^6 \Omega$ -cm, dependiendo del material y de las impurezas añadidas. Las muestras seleccionadas correspondieron a  $\rho = 10^6 \Omega$ -cm.

Tabletas de composición variable fueron preparadas a partir de CdSe sinterizado mediante la deposición térmica al vacío de una capa de CdS. La temperatura del sustrato fue mantenida a  $200^\circ\text{C}$ , mientras que el espesor de la capa fue de unas  $5 \mu\text{m}$ . Las tabletas fueron tratadas térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  por dos horas. En la Figura 7 se muestra la dependencia espectral de la fotoconductividad para la composición variable CdS-CdSe y en la Figura 8 la dependencia espectral para el CdS y el CdSe.

Los parámetros fotorresistores de las tabletas obtenidas se muestran en la Tabla II.

## CONCLUSIONES

---

Materiales semiconductores sinterizados pueden ser preparados con características competitivas con otros métodos de obtención de materiales policristalinos. Materiales del tipo  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , CdS y CdSe han sido sinterizados y estudiadas sus propiedades eléctricas y electro-ópticas. En particular con estos materiales semiconductores se han preparados algunos dispositivos opto-electrónicos adecuados en la aplicación de detectores de radiación.

Un nuevo tipo de celda solar sinterizada  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  con una eficiencia de conversión del 6.9 % ha sido obtenida, así como fotorresistores sobre la base de CdS y CdSe y mezclas compuestas de CdS-CdSe. Resultados preliminares en la obtención de materiales sinterizados a partir de soluciones sólidas de compuestos calcopiríticos han sido presentados, demostrando la universalidad de este método. En trabajos futuros se presentarán los resultados preliminares en la obtención de silicio policristalino sinterizado y la evaluación de estructuras MIS opto-electrónica con estos materiales.

TABLA I: Valores a temperatura ambiente de las concentraciones de portadores, su movilidad y resistividad a diferentes tiempos de sinterización y segundo tratamiento térmico del CuInSe<sub>2</sub>.

Muestra	Tiempo (h)	n (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> -V <sup>-1</sup> -s <sup>-1</sup> )	$\rho$ ( $\Omega$ -cm)	Tiempo (h)	P (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> -V <sup>-1</sup> -s <sup>-1</sup> )	$\rho$ ( $\Omega$ -cm)
1	5	4,7.10 <sup>15</sup>	187	7,09	5	1,5.10 <sup>17</sup>	7	7,71
2	10	2,0.10 <sup>15</sup>	196	15,33	5	1,40.10 <sup>17</sup>	13	3,30
3	15	1,7.10 <sup>15</sup>	200	18,41	5	1,30.10 <sup>17</sup>	10,7	4,37

TABLA II: Valores de sensibilidad espectral (S), variación relativa de resistencia a 1000 lux y oscuridad ( $\Delta R/R_{osc}$ ), tiempo de respuesta ( $\tau_{sub}$  y  $\tau_{baj}$ ) y pico de la fotocorriente ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ), típicos de las muestras estudiadas.

Muestra	S ( $\mu A \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$\tau_{sub}$ (ms)	$\tau_{baj}$ (ms)	$\frac{\Delta R}{R_{osc}}$ (%) ( $\Delta R = R_{osc} - R_{1000lux}$ )	Pico fotocorriente ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) (nm)
CdS	10 <sup>-2</sup> -6.10 <sup>-3</sup>	75	710	82	540
CdSe	5.10 <sup>-3</sup> -9.10 <sup>-5</sup>	50	350	85	760
CdS-CdSe	2.10 <sup>-1</sup>	60	125	88	520-780



Figura 1. Microscopía electrónica de barrido de una muestra policristalina sinterizada de  $\text{CuInSe}_2$ .

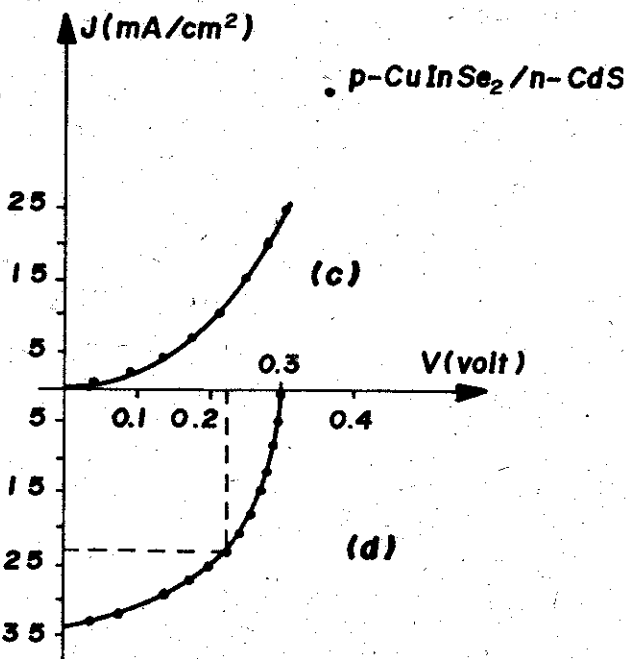
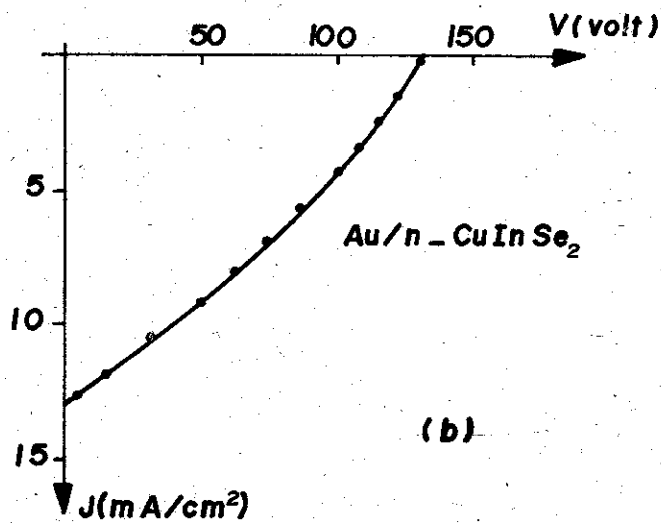
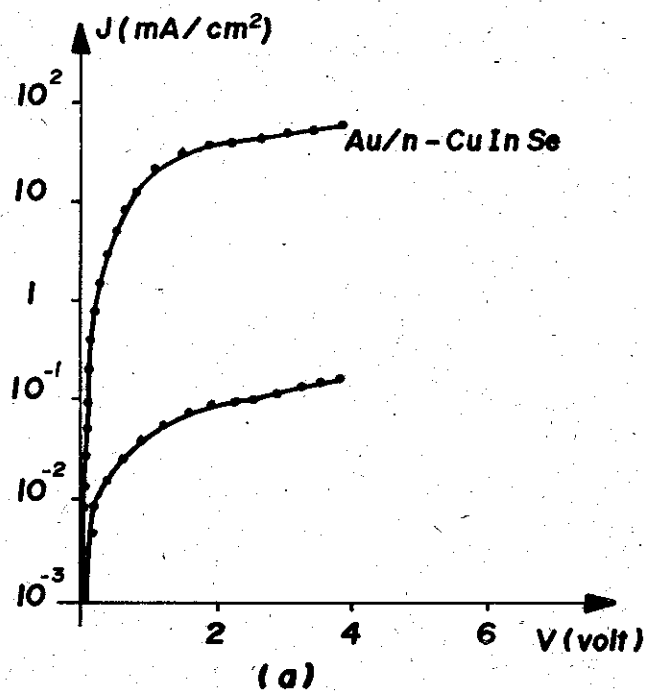
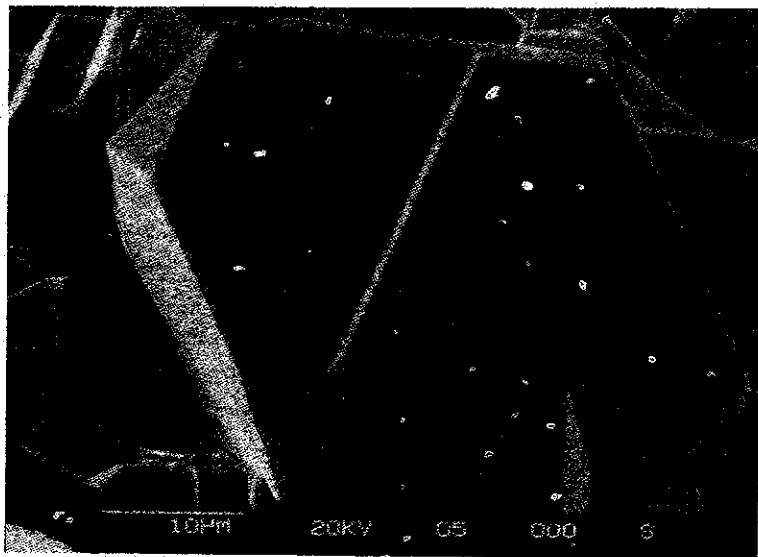


Figura 2. Características I-V en oscuridad y bajo iluminación para dispositivos fabricados con  $\text{CuInSe}_2$  sinterizado.  
 $n\text{-CuInSe}_2/\text{Au}$

(a) en oscuridad  
 (b) iluminada.

$p\text{-CuInSe}_2/n\text{-CdS}$

(c) en oscuridad,  
 (d) iluminada.

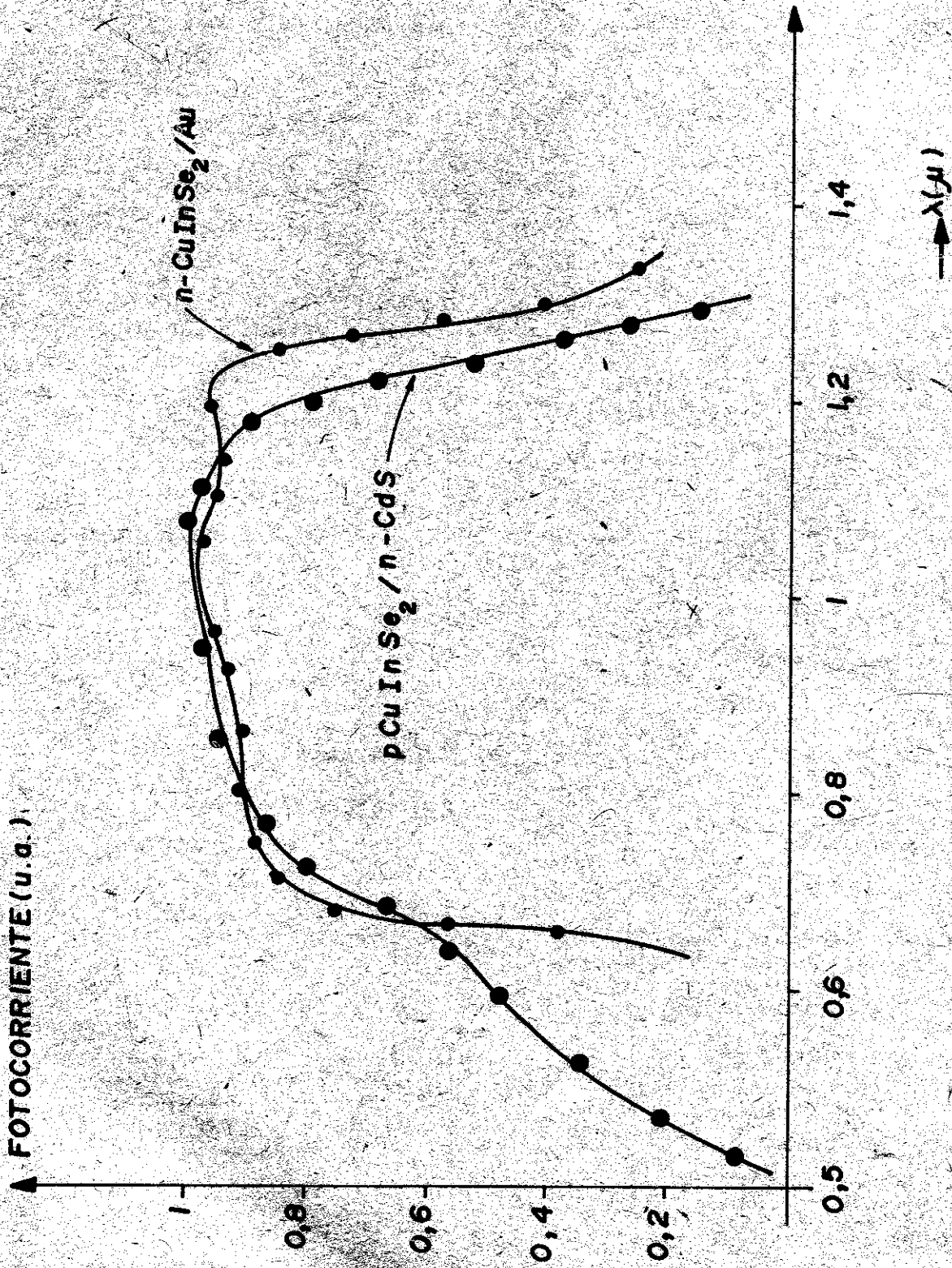


Figura 3. Respuesta espectral en los dispositivos p-CuInSe<sub>2</sub>/n-CdS y n-CuInSe<sub>2</sub>/Au a temperatura ambiente. Las curvas fueron obtenidas sin aplicación de voltaje.



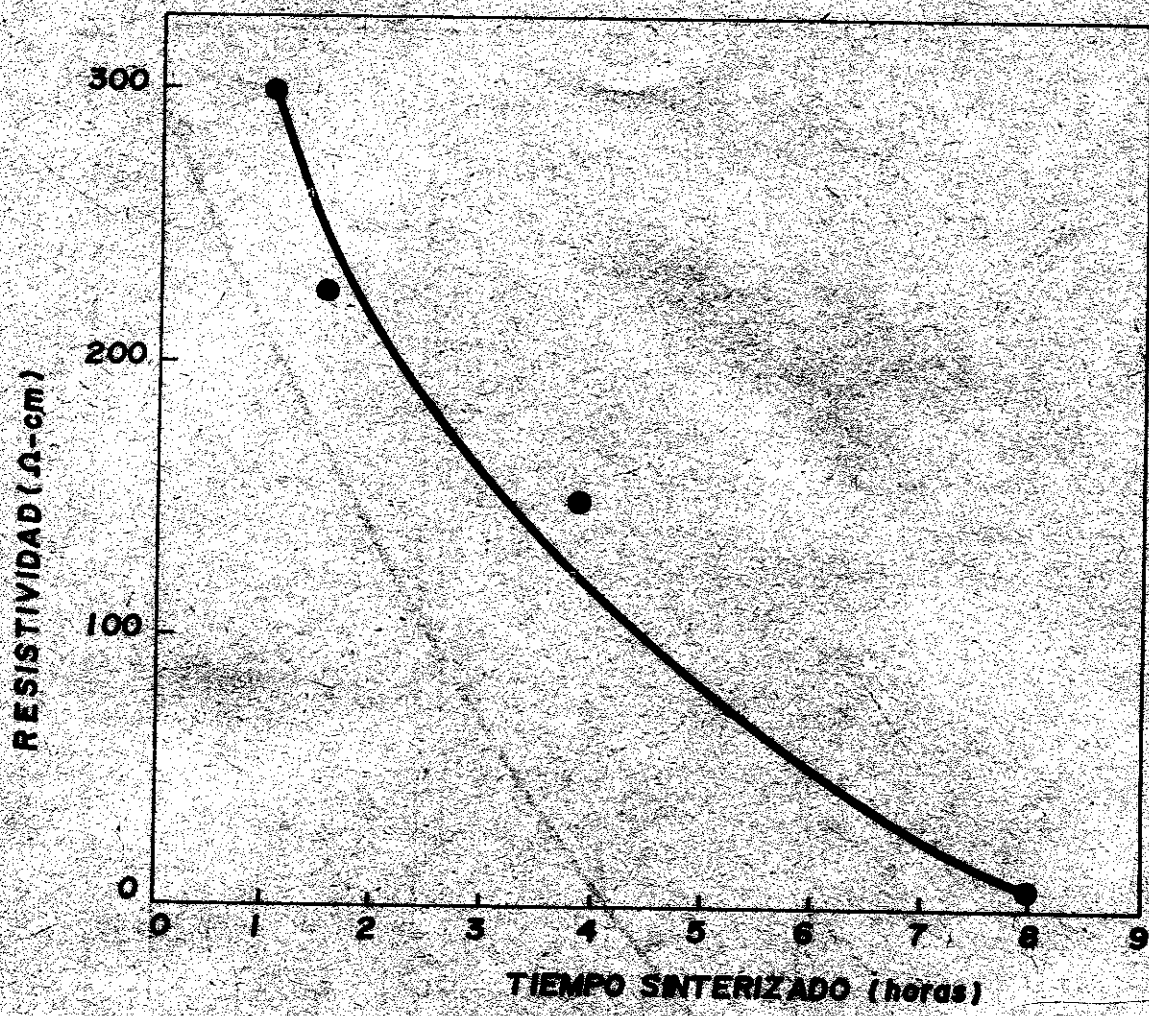


Figura 4. Resistividad en función del tiempo de sinterización para la solución sólida  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ .

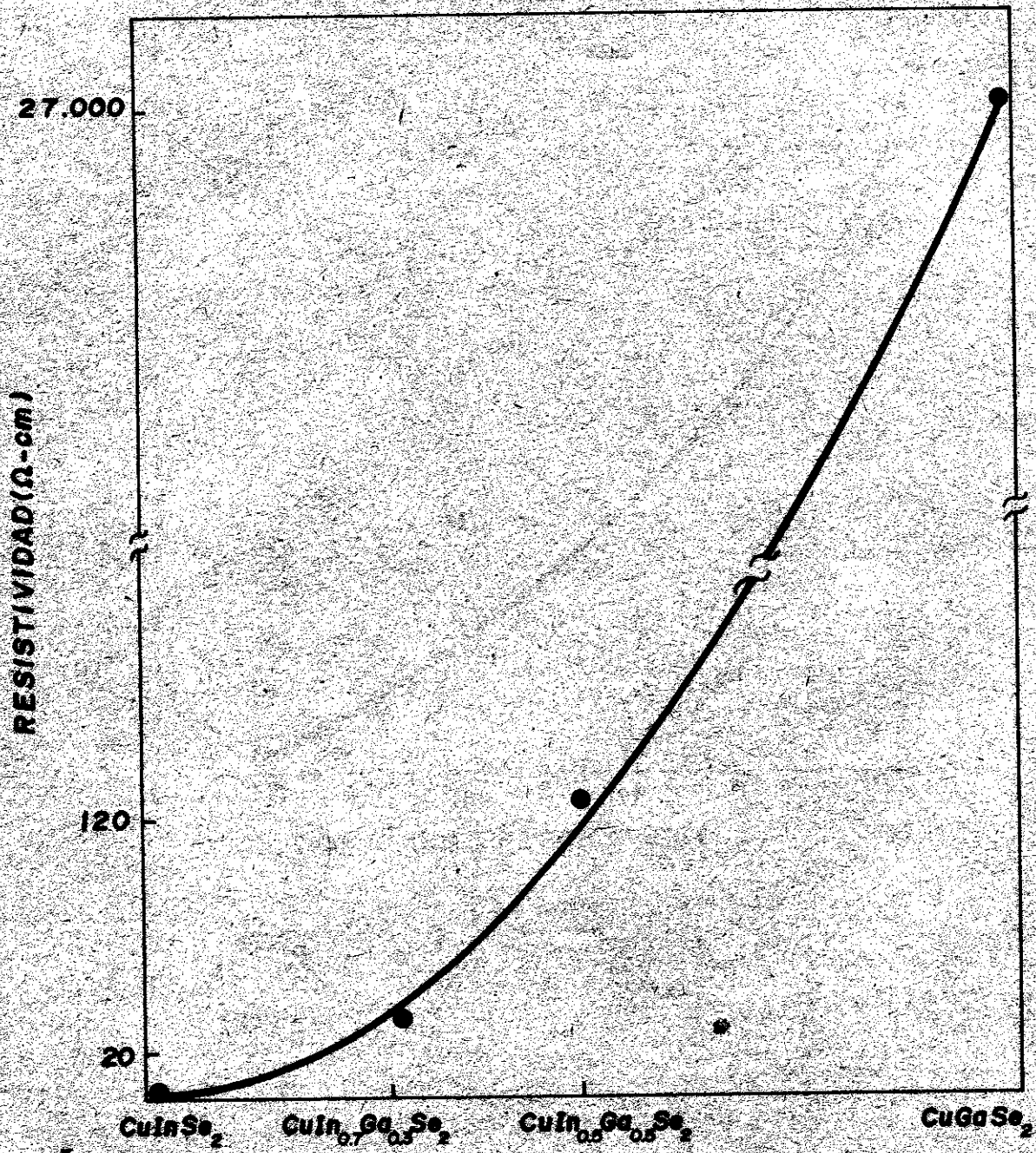
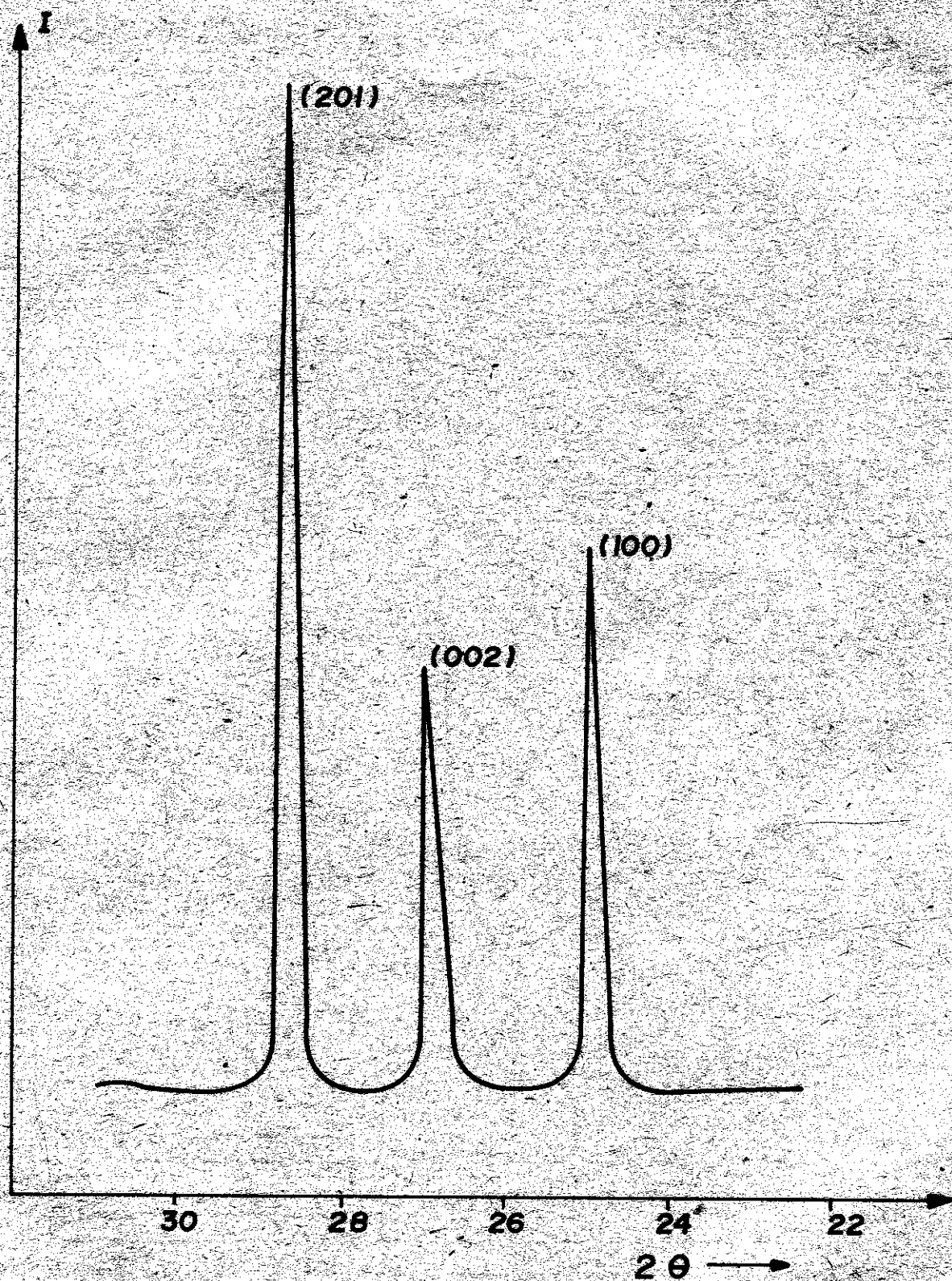


Figura 5. Resistividad contra composición para el  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ .  
 (T = 800°C, t = 8 horas bajo presión de cd)





**FIG. 6**

Figura 6. Patrón de difracción de rayos-x para polvos tratados térmicamente de CdS.

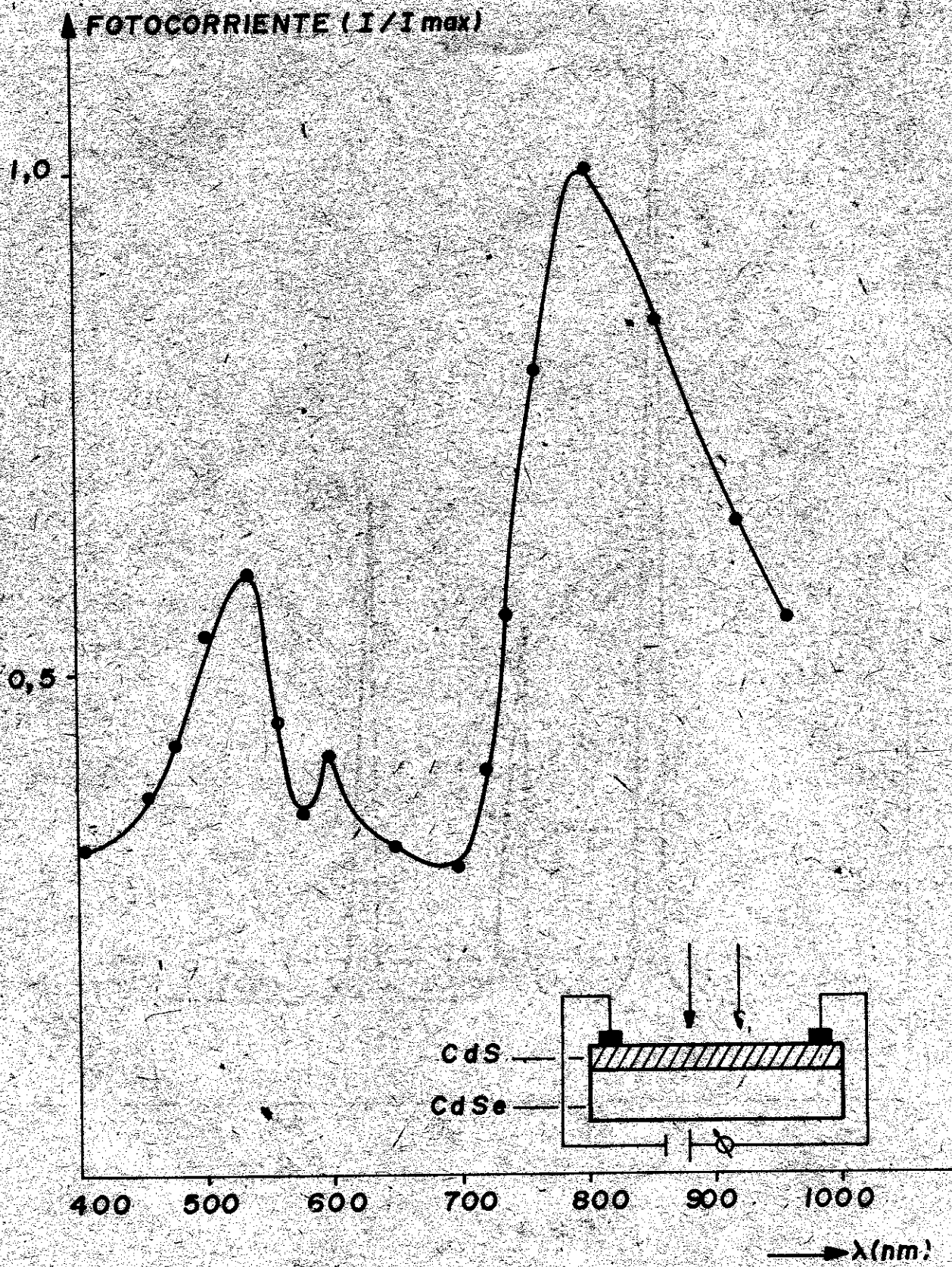


Figura 7. Respuesta espectral de la fotoconductividad para el sistema CdS - CdSe.

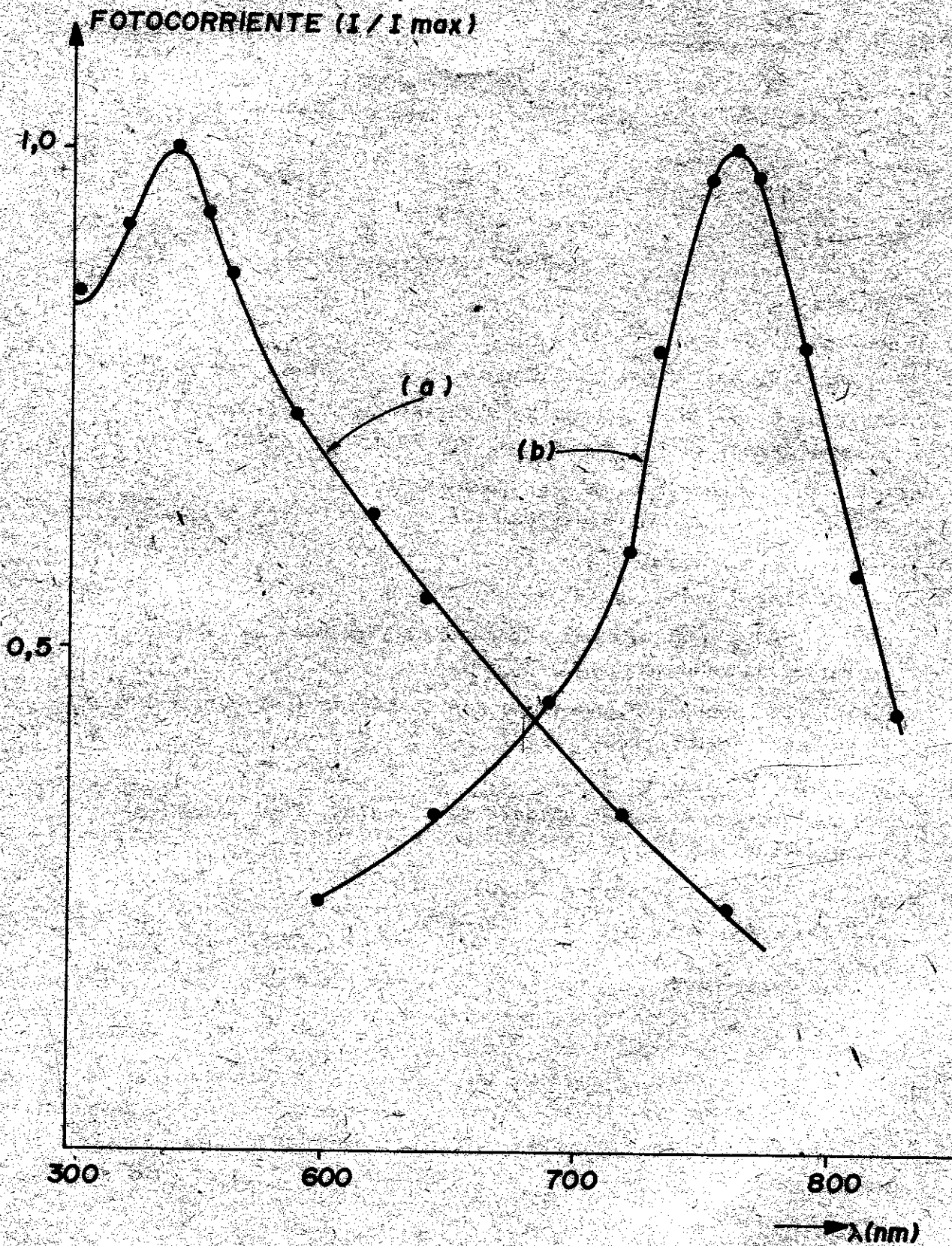


Figura 8. Respuesta espectral fotoconductiva para las tabletas sintetizadas de CdS (a) y CdSe (b).



## BIBLIOGRAFÍA

---

- 1 Mickelsen, R. A., W. S. Chen, Y. R. Hsiao and V. E. Lowe  
IEEE Photovoltaic Specialist Conference (1981) p 800.
- 2 Haupt, H. and K. Hess.  
Inst. Phys. Conf. Ser. 35 (1977) 5.
- 3 Kasmerski, L. L.  
5<sup>th</sup> Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Cagliari  
1982.
- 4 Romeo, N.  
Japan J. Appl. Phys. 19, Suppl. 19-3 (1980) 5.
- 5 Mickelsen, R. A., W. S. Chen, Y. R. Hsiao and V. E. Lowe  
IEEE Trans. Electron Device. ED - 31 (1984) 542.
- 6 Gombia, E., F. Leccabue, C. Salviati and D. Seuret  
J of Cryst. Growth 65 (1983) 270.
- 7 Leccabue, F., D. Seuret and O. Vigil  
App. Phys. Lett. 46 (9) (1985) 853.
- 8 Vigil, O., D. Seuret, F. Leccabue and L. Hernández  
Materials Letters 6, (3) (1987) 85.
- 9 Vidal, J., D. Seuret, F. Leccabue and C. Pelosi (por publicar)  
en Materials Letters (1988).
- 10 Nikolov, P., A. Ivanov  
Complementos Academia Búlgara de Ciencias, Tomo 21, No. 2,  
(1968) 103.
- 11 Mochizuki, K., H. Onodera, K. Iwaki  
Phys. Stat. Sol. (a) 89 (1985) 673.