

P.- 43.913

376060

PHN 3833

Spain

Va/AP



**Memoria descriptiva**

SECCION INTERNACIONAL  
CLASIFICACION N.º C.  
CLASE H01  
SUBCLASE 1

para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE FABRICAR UN DISPOSITIVO SEMICONDUCTOR"  
(Clase Internacional Bolj Holl)

20.2.1970



La presente invención se refiere a un método para manufacturar un dispositivo semiconductor, en el que un cuerpo consistente, al menos en un lado, al menos parcialmente, en un primer compuesto del tipo II-VI (uno de los llamados compuestos II-VI), es provisto de un segundo compuesto de al menos uno de los metales Cu, Ag y Au, y al menos uno de los metaloides de dicho compuesto II-VI, formando una hetero-unión o unión heterogénea con el compuesto II-VI; a un dispositivo semiconductor así manufacturado; y a una batería solar que comprende al menos uno de tales dispositivos semiconductores. En tanto que con una homo-unión o unión homogénea en un semiconductor el material de cualquier lado de la unión es de la misma sustancia química, teniendo la misma estructura cristalina (aunque con diferentes contaminantes), el material de cualquier lado de una unión heterogénea es esencialmente diferente, ya sea en naturaleza química, o en estructura cristalina, o en ambas.

Tales uniones heterogéneas, con tal de que su estructura esté bien definida, pueden tener propiedades eléctricas interesantes, de manera que se pueden emplear para una inyección o extracción eficaz de soportes de carga, particularmente en semiconductores en los que sólo se pueden disponer uniones homogéneas satisfactorias con dificultad. Además, debido a que las propiedades ópticas de los materiales semiconductores en cualquier lado de la interfase de la unión heterogénea pueden ser muy diferentes, la unión heterogénea proporciona a menudo más posibilidades que una unión homogénea, en dispositivos en los que se ha de obtener una excitación

20 FEB.



o emisión de luz eficaz. Son ejemplos de ello los usos de uniones heterogéneas en baterías solares o dispositivos electroluminiscentes basados en compuestos II-VI.

5 Sin embargo, hasta ahora la eficacia de dichos dispositivos no era óptima, debido a que los métodos existentes para aplicar las uniones heterogéneas no producían una construcción adecuadamente definida. Por ejemplo, es conocido el tratamiento de un cuerpo de CdS con una solución de  $\text{CuSO}_4$ , el intercambio de iones Cd y Cu  
10 proporcionando una capa de  $\text{Cu}_2\text{S}$  sobre el CdS, que forma una unión heterogénea con él. En otros métodos empleados hasta ahora, se aplica Cu, Ag o Au metálicos, galvánicamente o a partir de la fase vapor a un compuesto II-VI, tras lo cual, por calentamiento en una atmósfera dada, mediante una reacción química, también se puede formar una  
15 unión heterogénea entre el calcogenuro resultante del metal y aplicado y el cuerpo del compuesto (II-VI). Estos métodos conocidos tienen las siguientes desventajas: la capa del material que forma la unión heterogénea solo puede ser contaminada con dificultad, y tras los tratamientos  
20 térmicos requeridos su estructura y espesor no son uniformes, mientras que en el área de la unión una densidad grande, insuficientemente controlada, de niveles superficiales, tiene en general un efecto adverso sobre el funcionamiento de la unión.  
25

Según la invención, estas desventajas se evitan aplicando, en un método de la clase expuesta en el preámbulo, una capa de un tercer compuesto, que es un compuesto de halógeno de al menos uno de dichos metales Cu,  
30 Ag y Au, al cuerpo del semiconductor, tras lo cual, por

20.2.1970

- 3 -

376060

26 FEB 1970

calentamiento, una reacción en estado sólido, entre el haluro (tercer compuesto) y el compuesto II-VI, produce el segundo compuesto que forma la unión heterogénea, tras lo cual el (los) cuarto(s) compuesto(s) resultante(s) del (de los) metal(es) del compuesto II-VI y al menos uno del halógeno es (son) eliminado(s) por disolución del (de los) mismo(s).

Se prefiere aplicar compuestos de halógeno monovalente de los metales de que se trate, particularmente para obtener un efecto fotovoltaico satisfactorio. Para obtener una hetero-unión o unión heterogénea lisa, a profundidad uniforme por debajo de la superficie, particularmente a una profundidad muy pequeña, la capa del compuesto de halógeno se aplica preferiblemente por evaporación.

La invención se describirá a continuación de forma más completa a título de ejemplo, y con referencia al dibujo adjunto.

La figura 1 muestra, a título de ejemplo, vistas en sección vertical de tres diferentes formas de partida de miembros semiconductores para la manufactura de dispositivos semiconductores con uniones heterogéneas. Todos estos cuerpos comprenden compuestos II-VI, por ejemplo calcogenuros de los metales bivalentes Zn, Cd o Hg.

La figura 2 muestra una sección recta vertical de un dispositivo semiconductor preparado por el método según la invención.

La figura 3 es un gráfico que muestra las características de corriente-voltaje del dispositivo que

26 FEB



se muestra en la figura 2.

Según la figura 1a, el miembro de partida es un cristal 1 único en forma de placa, de un compuesto II-VI, por ejemplo CdS.

5 Según la figura 1b, el miembro de partida es una llamada copa de monograno, en la que los granos 3 cristalinos de un compuesto II-VI están incrustados, en la manera que se muestra, en un película 5 de una resina sintética, por ejemplo poliuretano, estando algunas partes 10 superficiales de los granos 3 libres de la resina, a ambos lados de la capa de monograno.

Según la figura 1c, el miembro de partida es una capa 6 policristalina de material II-VI, aplicada a un substrato 8 de, por ejemplo, vidrio, por deposición 15 de vapor.

En una primera operación del método según la invención, tal cuerpo está provisto de una capa delgada (2, 4 y 9 de las figuras 1a, 1b y 1c, respectivamente) de un haluro de Cu, Ag y/o Au, por ejemplo CuCl, 20 por evaporación bajo vacío, estando el cuerpo II-VI sustancialmente a temperatura ambiente. La temperatura de la fuente de vaporización se ajusta de manera que se obtenga un flujo constante de vapor. En el caso del CuCl, el recipiente de vaporización fué calentado a 600°C durante 25 unos pocos minutos. Tal capa de CuCl depositada puede tener un espesor preferido entre 0,05 y 2 micras, por ejemplo 0,2 micras. El material de capa prácticamente no reacciona con el substrato II-VI (que puede consistir en CdS) durante el procedimiento de deposición con vapor. La capa así proporcionada tiene una geometría 30

20.2.1969

376060

ZUFER



bien definida, por ejemplo tiene espesor uniforme.

El miembro provisto de la capa de  $\text{CuCl}$  es sometido luego a un procedimiento de calentamiento, preferiblemente entre  $100$  y  $400^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente durante de  $1$  a  $30$  min, por ejemplo  $3$  min, manteniéndose la temperatura, por ejemplo, a  $150^{\circ}\text{C}$ . Se puede usar una atmósfera reductora, por ejemplo de hidrógeno, pero también se puede emplear una atmósfera neutra, por ejemplo de nitrógeno o un gas raro, al mismo tiempo que un pequeño contenido de oxígeno o hidrógeno es permisible. Se halla que bajo estas condiciones tiene lugar una reacción en estado sólido, en la que el cobre penetra hasta una profundidad bien definida en el  $\text{CdS}$ , y forma sulfuro cuproso, mientras que al mismo tiempo el cadmio emigra a través del mismo espesor de capa en el que tiene lugar dicha reacción, formando una capa de cloruro de cadmio que ocupa aproximadamente el mismo espacio que el cloruro de cobre inicialmente depositado por vapor. Esta capa de  $\text{CdCl}_2$  es eliminada subsiguientemente mediante un disolvente adecuado, por ejemplo un alcohol o agua. Se halla que la superficie así expuesta ha conservado la estructura original de la superficie II-VI; esto es resultado del hecho de que en dicha reacción en estado sólido no han cambiado apreciablemente de lugar los iones de metaloide que forman una estructura compacta en la estructura cristalina del cuerpo II-VI.

Tal conjunto de sulfuro cuproso y  $\text{CdS}$  ya actúa como unión heterogénea. El plano formado por la unión, es decir, la interfase entre las dos sustancias diferentes, puede ser definido experimentalmente disol-



viendo selectivamente el sulfuro cuproso en una solución de KCN. Esta interfase parece tener una estructura muy bien definida, con como máximo unas pocas desigualdades. Está situada a una profundidad por debajo de la superficie II-VI inicial que es ligeramente menor (de 5 a 10%) que el espesor de la capa de haluro depositado por vapor; y el plano de la unión se extiende con sustancial exactitud paralelo a la superficie II-VI inicial. Estas particularidades son ya prueba de las especiales ventajas del método según la invención, en comparación con los métodos conocidos antes mencionados, mediante los cuales es prácticamente imposible obtener una unión heterogénea de estructura tan bien definida. Por tanto, para evitar subsiguientes cortocircuitos, en los métodos hasta ahora usados se ha tenido que usar al principio un cuerpo II-VI considerablemente más grueso de lo que se requiere en el nuevo método.

Las propiedades eléctricas de la heterounión o unión heterogénea antes descrita pueden estar considerablemente influenciadas por un tratamiento térmico posterior. El rendimiento del efecto fotovoltaico en tal unión puede ser reforzado más sometiendo el conjunto, después de la disolución del haluro formado, a un tratamiento de revenido a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C, preferiblemente durante al menos 1 min, por ejemplo unos pocos minutos a 180°C. Se prefiere usar atmósfera neutra, por ejemplo consistente en este caso en nitrógeno al que se añaden trazas de O<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O (por ejemplo en concentración de aproximadamente 1%). Para la manufactura de uniones que tengan propiedades óptimas de rectificación sin

20.2.1970

- 7 - 376060

26 FEB.



iluminación, se puede usar un tratamiento térmico poste-  
rior ligeramente diferente. El calentamiento se puede  
efectuar, por ejemplo, durante 1 min a 100°C en vapor  
de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , de manera que la composición de la capa de  
5 sulfuro cuproso se desplace hacia un valor mayor de la  
proporción atómica de azufre cobre. Un medio diferente  
para promover este desplazamiento del  $\text{Cu}_2\text{S}$  hacia  $\text{CuS}$  con-  
siste en formar una capa de cloruro cúprico o cloruro  
cuproso u cúprico, por ejemplo tratando con cloro gaseoso  
10 la capa de cloruro cuproso, depositada por vapor, como  
resultado de lo cual el compuesto de cobre que toma par-  
te en la subsiguiente reacción en estado sólido ya es más  
rico en cobre.

La figura 2 muestra un dispositivo semicon-  
15 ductor, más específicamente una fotocélula, basado en  
un cristal 10 único de  $\text{CdS}$ , y fabricado por el método  
según la invención. La capa 11 de sulfuro cuproso está  
provista localmente de un contacto 12, mediante una pas-  
ta de plata conductora, mientras que el lado trasero del  
20 cristal de  $\text{CdS}$  está provisto de un contacto 13 de indio,  
por deposición por vapor. El eje c de la placa cristali-  
na hexagonal forma ángulo recto con la superficie de la  
placa, y por tanto también forma ángulo recto con el plano  
de la unión heterogénea. Las características de corriente-  
25 voltaje de esta fotocélula están mostradas por las curvas  
del gráfico de la figura 3 ( $j$  es la densidad de corriente  
en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $V$  es el voltaje entre los contactos 12 y 13  
de la figura 2). La curva 21 se refiere al estado no ex-  
puesto. La curva 22 se refiere a una exposición a radia-  
30 ción que tiene una densidad de  $100 \text{ m}^{\text{W}}/\text{cm}^2$ , a partir de

26 FEB



una fuente de luz que tiene una temperatura de radiación de 3000°C, lo que sustancialmente corresponde a la exposición solar directa formando ángulo recto. La capa de sulfuro de cobre había sido aplicada al lado de cadmio de la placa cristalina de CdS. Las curvas 23 y 24 se refieren, de manera similar, a una célula de la misma clase, estando sin embargo aplicado el cloruro de cobre al lado de azufre de la placa de cristal de CdS, refiriéndose la curva 23 al estado no expuesto y la curva 24 a una iluminación similar a la del caso de la curva 22. La naturaleza polar de la estructura cristalina hexagonal del CdS sale a la luz en una diferencia entre los voltajes abiertos y las corrientes de cortocircuito de estas dos fotocélulas. Por las curvas características del estado expuesto puede inferirse que la eficacia energética de estas células, que ahora se pueden fabricar de forma reproducible por el método según la invención, asciende a aproximadamente 7%.

Este método se puede usar además en el caso de superficies que tengan otras orientaciones cristalinas, teniendo las fotocélulas resultantes una eficacia también satisfactoria. También se puede partir de material II-VI policristalino.

En particular, cuando se usan capas de monograno de granos II-VI incrustados en un aglutinante orgánico (véase figura 1b), el método según la invención proporciona células fotovoltaicas de gran calidad.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 1 de Febrero de 1969, bajo el número 6901662, se acoge a los beneficios del artículo

20.2.1970

- 9 - 376060

28 FEB. 1970



51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por veinte años son los siguientes:

10 1.- Un método de fabricar un dispositivo semiconductor, en el cual un cuerpo que consiste, al menos en un lado, al menos parcialmente, en un primer compuesto del tipo II-VI (un compuesto denominado II-VI) está provisto de un segundo compuesto de al menos uno de los metales Cu, Ag y Au y al menos uno de los metaloides de dicho compuesto II-VI, formando dicho segundo compuesto una hetero-unión con el compuesto II-VI, caracterizado  
15 porque una capa de un primer compuesto, que es un compuesto de halógeno de al menos uno de dichos metales Cu, Ag y Au, es aplicada al cuerpo semiconductor, después de lo cual, por calentamiento, una reacción en estado sólido entre el haluro (el tercer compuesto) y el compuesto  
20 II-VI produce el segundo compuesto que forma la hetero-unión, después de lo cual el cuarto compuesto(s) resultante del metal(es) del compuesto II-VI y al menos uno de los halógenos es (son) eliminado(s) disolviéndolo(s).

2.- Un método según la reivindicación 1,

20.2.1970



caracterizado porque son aplicados compuestos halogenados monovalentes de los metales pertinentes.

5 3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la capa del compuesto halogenado es aplicada por deposición de vapor.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de la capa de haluro depositada está comprendido entre 0,05 y 2 micras.

10 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se provoca que la reacción en estado sólido se realice a una temperatura comprendida entre 100°C y 400°C.

15 6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado porque la duración del calentamiento para dicha reacción en estado sólido está comprendido entre 1 minuto y 30 minutos.

20 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, para disolver el haluro (el cuarto compuesto) después de la reacción en estado sólido, es utilizada agua y/o un alcohol.

25 8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, después del proceso de disolución, el cuerpo semiconductor, provisto de la hetero-unión, es sometido a un proceso de recocido a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C.

30 9.- Un método según la reivindicación 8, caracterizado porque el proceso de recocido se lleva a cabo en una atmósfera sensiblemente inerte que comprende trazas de oxígeno y/o hidrógeno.

20.2.1970



29 MAR 1972

10.- Un método según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque la duración del proceso de recocido es de al menos un minuto.

5 11.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto II-VI consiste principalmente en CdS, y el compuesto de haluro metálico (tercer compuesto) aplicado al mismo, consiste principalmente en CuCl.

10 12.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el cuerpo de partida comprende una capa monogranular compuesta de una capa de grano grueso, de granos del compuesto II-VI embebidos en una película de una resina sintética.

15 13.- Un método de fabricar un dispositivo semiconductor.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20 La presente memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAR 1972

P.A.

Alberto de la Haza  
P.A. [Signature]

28.3.72  
MCM

[Signature]

- 12 - 376060

376060

26 FEB 1970

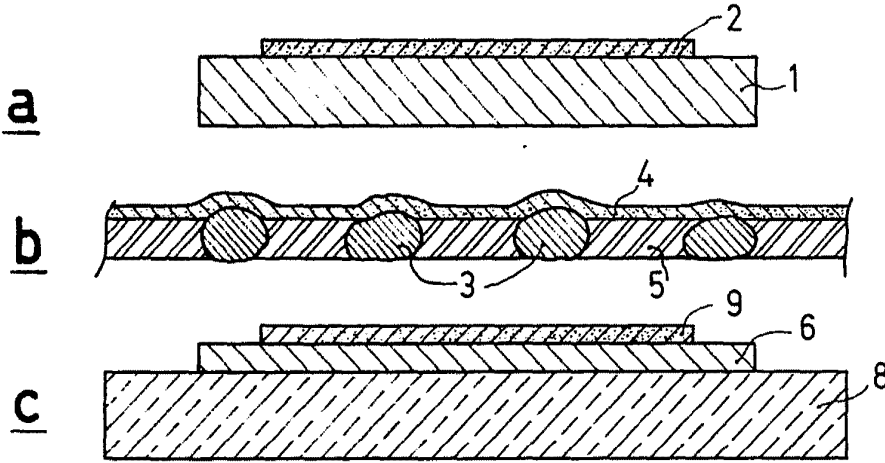


fig.1

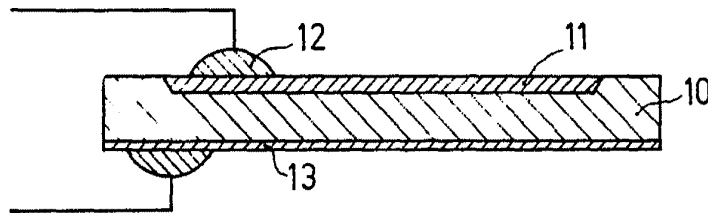


fig.2

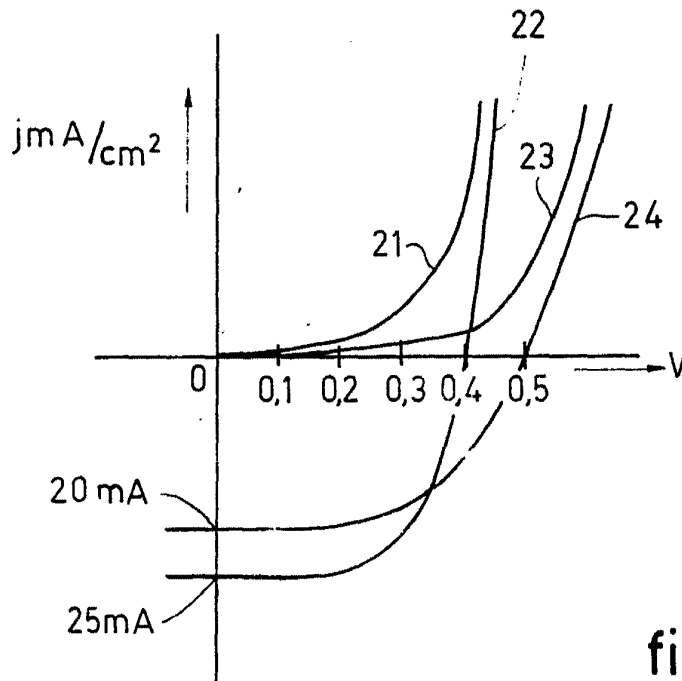


fig.3

Alberto de Aguiar  
For Royal