



MNL

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	474.153		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			11 Octubre 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
21	NUMERO				
	841. 369		12-10-77		ESTADOS UNIDOS

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			H01L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN ELEMENTO SEMICONDUCTOR AMORFO.

71	SOLICITANTE (S)
	ENERGY CONVERSION DEVICES, INC.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1675 West Maple Road- Troy, Michigan 48084, ESTADOS UNIDOS

72	INVENTOR (ES)
	Stanford Robert Ovshinsky.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

1 Un elemento semiconductor amorfo que es capaz de
soportar altas temperaturas y que presenta buenas caracterís-
ticas de resistencia mecánica está constituido por un material
semiconductor amorfo que incluye una composición de una plura-
5 lidad de elementos, de los cuales uno por lo menos es un ele-
mento de peso atómico reducido incluyendo boro, carbono, nitró-
geno u oxígeno, que se presenta bajo la forma de una matriz
sólida amorfa teniendo configuraciones estructurales localiza-
das en lugar de ser extensas y configuraciones electrónicas
10 que proporcionan un intervalo de energía y una energía de ac-
tivación eléctrica. Incluye también un material modificador
añadido a la matriz amorfa, por ejemplo un metal de transición
o un elemento de tierra rara, que tienen órbitas que reaccio-
nan con la matriz amorfa y forman en el intervalo de energía
15 estados electrónicos que modifican sustancialmente las confi-
guraciones electrónicas de la matriz amorfa a la temperatura
ambiente y a temperaturas superiores. El elemento semiconduc-
tor amorfo puede estar también constituido por una matriz amor-
fa formada a partir de boro, carbono, silicio o germanio y a
20 la cual se ha añadido un material modificador de boro o carbo-
no. La formación de la matriz amorfa y la adición del material
modificador se efectúan preferentemente mediante co-pulveriza-
ción iónica o procedimiento parecido.

La presente solicitud de patente es una continuación
25 parcial de la solicitud número de serie 797.929, presentada el
18 de Mayo de 1977 por "Elemento Semiconductor Amorfo y Método
de Realización del mismo".

En breves términos, como en dicha solicitud de pa-
tente número de serie 797.929, los elementos semiconductores
30 amorfos de la presente invención presentan características su-

1 periores a las que se encuentran en semiconductores cristali
nos tales como los semiconductores cristalinos dopados hechos
de silicio, germanio, etc, y a las características de los se
miconductores amorfos tales como las de los semiconductores
5 amorfos de descarga luminiscente compensados y dopados hechos
de silicio, germanio, etc, y que tienen amplias aplicaciones
incluyendo aparatos de generación de corriente, tales como dis
positivos termoeléctricos o de radiación solar, dispositivos
de control de corriente, tales como dispositivos de unión p-n
10 incluyendo diodos, transistores, o elementos parecidos, y nu
merosas otras aplicaciones que pueden llevarse a la práctica
utilizando los principios de la presente invención.

Como en dicha solicitud de patente número de serie
797.929, los elementos semiconductores amorfos según la inven
15 ción pueden realizarse a partir de una pluralidad de elementos,
incluyendo aleaciones complejas de los mismos, que pueden ser
elegidos y diseñados para realizar a la medida una matriz amor
fa, teniendo sustancialmente cualquier configuración estructu
ral deseada y sustancialmente cualquier configuración electró
20 nica deseada teniendo el intervalo de energía y la energía de
activación eléctrica deseados, para dotar los elemen^o semi
conductores de propiedades físicas, térmicas y ópticas desea
das, pudiendo obtenerse configuraciones electrónicas de estos
elementos modificadas de manera sustancialmente independiente
25 para cambiar la energía de activación eléctrica con el fin de
dotar los elementos semiconductores de las propiedades eléctri
cas deseadas. Los elementos semiconductores amorfos se crean
sintéticamente, no necesitan realizarse a partir de un baño de
fusión, no necesitan depender de la estequiometria, y no están
30 limitados por las formas o inhibiciones cristalinas. Esto sig

1 nifica que existe una gama completamente nueva de combinacio
nes de materiales, que pueden ser diseñadas para optimizar las
características deseadas del material relacionadas con las pro
piedades físicas, químicas, térmicas y eléctricas de los mis
5 mos.

De acuerdo con la presente invención, los elementos
semiconductores amorfos son capaces de soportar elevadas tem
peraturas y de presentar buenas características de resistencia
mecánica y, en este aspecto, la presente invención es una pro
10 longación de la invención descrita en la solicitud de patente
mencionada más arriba número de serie 797.929.

Los semiconductores cristalinos han entrado en el
campo de las aplicaciones prácticas y han formado la base de
un enorme negocio, así como de una potente organización cien
15 tífica. Esto se debe a la capacidad de alterar sustancialmente
los cristales intrínsecos de germanio y, en particular, de si
licio para obtener materiales extrínsecos y controlar su com
portamiento de modo que sea del tipo de conducción p o n. Esto
ha implicado la preparación de materiales cristalinos sustan
20 cialmente puros en los cuales se introducía cuidadosamente un
elemento de dopado a razón de algunas partes por millón aproxi
madamente bajo la forma de impurezas de sustitución en los ma
teriales cristalinos sustancialmente puros para aumentar su
conductividad eléctrica y controlar su comportamiento de modo
25 que sea del tipo de conducción p o n. Esto se obtenía formando
cristales únicos, individuales en condiciones cuidadosamente
controladas y dopando estos cristales únicos con cantidades
extremadamente pequeñas y críticas de agentes de dopado, igual
mente en condiciones controladas cuidadosamente. En estos se
30 miconductores cristalinos, las técnicas de pureza, limpieza,

1 formación y dopado de los cristales complejas y sofisticadas
han constituido el centro de una industria que ha permitido
la realización de los computadores, lo mismo que de los aparatos
de radio transistorizados, etc. Esta revolución se ha pro
5 ducido porque la base científica ha llegado a ser conocida per
fectamente, estando relacionada con la introducción en los
cristales del Grupo IV, tales como silicio y germanio, de ma
teriales de dopado del Grupo III, tales como el boro, etc, co
mo aceptor, y de materiales de dopado del Grupo V, tales como
10 arsénico, etc, como donador.

Respecto a los semiconductores cristalinos dopados
mencionados más arriba, sus procedimientos de fabricación son
complejos, necesitan tiempo y son costosos. Igualmente, el ren
dimiento de fabricación de estos semiconductores cristalinos
15 dopados deja mucho que desear. Tienen necesariamente un inter
valo de energía fijo determinado por los cristales particula
res que se emplean. Además, en razón de la naturaleza mono
cristalina de estos semiconductores, su tamaño está limitado
y no pueden proporcionar adecuadamente dispositivos de grandes
20 dimensiones o de importante superficie geométrica.

Debido a las dificultades mencionadas más arriba que
están relacionadas con estos semiconductores cristalinos (cristales
de silicio y germanio dopados), la industria ha intenta
do estudiar la utilización de semiconductores de silicio y de
25 germanio amorfos en lugar de los semiconductores cristalinos.
El trabajo realizado en el campo de los materiales amorfos ha
sido decepcionante para los experimentadores, porque estaban
versados particularmente en el campo de los materiales cris
talinos. Aunque estos experimentadores han podido observar que
30 pueden presentarse en los materiales amorfos efectos especia

1 les de conmutación electrónica y de memoria estructural, es
2 tos fenómenos no han ejercido un impacto sobre la corriente
3 principal de la ciencia y de la tecnología de los semiconduc
4 tores porque los materiales amorfos son básicamente intrínse
5 cos y, por tanto, se creía que no podrían fabricarse satisfac
6 toriamente con ellos transistores o componentes parecidos.

Además, este trabajo ha sido generalmente improduc
7 tivo porque no podían obtenerse semiconductores amorfos esta
8 bles a base de silicio o germanio amorfo. El silicio y el ger
9 manio amorfos (Grupo IV) presentan microlagunas y uniones mó
10 viles y normalmente están coordinados cuatro veces, salvo en
11 las microlagunas y las uniones móviles que proporcionan esta
12 dos localizados en su intervalo de energía. Estos estados lo
13 calizados permanecen en el silicio o en el germanio amorfos,
14 se intente o no realizar el dopado del material amorfo, y es
15 tán sometidos a condiciones de recocido y otras condiciones,
16 incluyendo condiciones y temperatura de formación de depósito
17 y otras condiciones ambientales, que cambian sus característi
18 cas y que hacen que sean suficientemente inestables para que
19 no sea posible emplearlos satisfactoriamente como semiconduc
20 tores, transistores, etc.

Para reducir las dificultades mencionadas más arri
21 ba relacionadas con el silicio y el germanio amorfos, W. E.
22 Spear y P. G. Le Comber del Carnegie Laboratory of Physics,
23 Universidad de Dundee, en Dundee, Escocia, han realizado un
24 trabajo sobre "Dopado sustitucional del silicio amorfo" como
25 se ha informado en un artículo publicado en Solid State
26 Communications, Volumen 17, pp. 1193-1196, 1975, con el fin de
27 reducir los estados localizados en el intervalo de energía del
28 silicio o del germanio amorfos de modo que estos se aproximen
29
30

1 más al silicio o al germanio cristalino intrínseco y con el
fin de dopar de manera sustitutiva dichos materiales amorfos
con agentes de dopado clásicos adecuados, como cuando se efect
túa el dopado de materiales cristalinos, de modo que sean más
5 extrínsecos y se obtengan tipos de conducción p o n. Esto ha
sido realizado mediante formación de un depósito por descarga
luminiscente en la cual un gas de silano (SiH_4) y un gas de
fosfino (PH_3) para la conducción de tipo n, o un gas de diboro
rano (B_2H_6) para la conducción del tipo p, se premezclaron y
10 se hicieron pasar a través de un tubo de reacción donde se des
compuso la mezcla gaseosa por medio de una descarga luminiscent
te de radiofrecuencia y se depositó en un sustrato a una tempe
ratura elevada de aproximadamente $500-500^\circ\text{K}$. El material así
depositado sobre el sustrato es un material amorfo que consist
15 te en silicio y hasta aproximadamente 30% de hidrógeno (hidru
ro de silicio) y fósforo o boro sustitutivo en concentración
de dopado incluidas entre aproximadamente 5×10^{-6} y 10^{-2} partes
por volumen.

Como se ha indicado más arriba, el silicio amorfo,
20 y también el germanio está normalmente coordinado cuatro ve
ces, e incluye normalmente microlagunas y uniones móviles,
produciendo estados localizados en el intervalo de energía.
El hidrógeno contenido en el silano se combinan con muchas de
las uniones móviles del silicio durante la deposición por desu
25 carga luminiscente, lo que reduce o minimiza la densidad de
las uniones móviles y de las microlagunas en el material amoru
fo depositado para compensar los estados localizados del interu
valo de energía con el fin de hacer que el material amorfo se
aproxime más al material cristalino correspondiente. Los agenu
30 tes de dopado, fósforo procedente de elementos del Grupo V pa

1 ra obtener la conducción del tipo n, y boro procedente de los
elementos del Grupo III para obtener la conducción del tipo p,
obtenidos respectivamente a partir de la fosfina y del dibora
no, se incorporaban durante la deposición en descarga luminisu
5 cente en el material amorfo depositado coordinado cuatro veces
como impureza de sustitución del silicio en el material amoru
fo exactamente como en el dopado de un cristal único.

Aunque la densidad de los estados localizados en el
intervalo de energía del silicio amorfo obtenido por descarga
10 luminiscente sea sustancialmente reducida, particularmente en
el nivel de Fermi, permanecen en el intervalo de energía dos
grupos de estado de densidad relativamente elevada que están
aparentemente relacionados con la densidad de las uniones móu
viles restantes y que están situados sustancialmente 0,4 eV
15 debajo de la banda de conducción E_c y encima de la banda de
valencia E_v . Cuando el silicio amorfo obtenido por descarga
luminiscente se dopa con fósforo o boro, se cree que el nivel
de Fermi se desplaza hacia arriba o hacia abajo, aunque una
cantidad insuficiente de lugares activos son afectados para
20 desplazar el nivel de Fermi más allá de cualquiera de estos
grupos. Por tanto, la energía de activación del silicio amorfo
dopado obtenido por descarga luminiscente no disminuye por deu
bajo de 0,2 eV. Este resultado imparte también una limitación
teórica a la fototensión en circuito abierto de una unión p-n
25 del silicio amorfo dopado obtenido por descarga luminiscente,
ya que el campo interno no puede rebasar la separación del niu
vel de Fermi en las regiones de tipo p y n. Además, la restanu
te energía de activación limita la conducción de corriente conu
tínua a la temperatura ambiente del silicio amorfo dopado obu
30 tenido por descarga luminiscente y el material presentaría una

1 importante resistencia de capa si se le diese una gran super-
ficie, ya que la resistencia no es mejorada por la movilidad
de portadores bastante baja que es inferior en un factor de
aproximadamente 10^5 con relación al silicio cristalino. Como
5 en el caso de los semiconductores de silicio cristalino, los
semiconductores amorfos obtenidos por descarga luminiscente
utilizando silicio tienen intervalos de energía sustancialmen-
te fijos.

El silicio amorfo obtenido por descarga luminiscen-
10 te descrito más arriba, que ha sido compensado por hidrógeno
para que se parezca más a un silicio cristalino y que ha sido
dopado de manera parecida al dopado de un silicio cristalino,
efectuándose todas estas operaciones durante la formación del
depósito por descarga luminiscente, tiene características que,
15 en numerosos aspectos, son inferiores a las del silicio cris-
talino dopado y no pueden utilizarse satisfactoriamente en lu-
gar del silicio cristalino dopado. En un silicio amorfo obte-
nido por descarga luminiscente de este tipo se presentan pro-
blemas de mediocre adherencia en los sustratos en los cuales
20 han sido depositados, así como de agrietamiento, etc.

En lugar de intentar compensar los materiales amor-
fos para que se parezcan más a materiales cristalinos y en
lugar de doparlos como se dopan los materiales cristalinos,
tal y como se ha dicho anteriormente, la presente invención y
25 la de la solicitud de patente mencionada más arriba número de
serie 797.929 están relacionadas con la utilización directa
de materiales amorfos desordenados teniendo en cuenta las di-
ferencias entre materiales amorfos y cristalinos en lugar de
tener en cuenta sus similitudes, con la posibilidad de selec-
30 cionar o manipular las configuraciones estructurales y el in-

1 tervalo de energía de las configuraciones electrónicas de los
materiales amorfos a voluntad, y manipular independientemente
su energía de activación a voluntad para optimizar al máximo
su diseño, y con un sistema de tecnología sencilla que puede
5 utilizar numerosos elementos de las varias columnas de la ta
bla periódica que pueden presentarse bajo la forma de estado
amorfo sólido. Por tanto, de acuerdo con la presente invención
y la de la solicitud de patente mencionada más arriba, no exis
te prácticamente ninguna limitación de simetría cristalina ni
10 de intervalo de energía único como era el caso anteriormente.

Los principios de la invención y la de la solicitud
de patente mencionada más arriba son aplicables, entre otras
cosas, a matrices sólidas de semiconductores amorfos, incluyen
do elementos del Grupo IV que tienen una unión tetraédrica y
15 una estabilidad tridimensional normales, elementos del Grupo
V que tienen una unión trivalente y una estabilidad bidimen
sional normales (por ejemplo, hojas), y elementos del Grupo VI
que tienen una unión divalente y una estabilidad unidimensio
nal normales (por ejemplo, cadenas y anillos). En términos ge
20 nerales, los materiales amorfos de los Grupos V y VI no con
tienen microlagunas ni uniones móviles como los materiales
amorfos del Grupo IV, y los materiales amorfos del Grupo IV
no contienen pares aislados como los materiales amorfos de
los Grupos V y VI. La presencia de elementos procedentes de
25 los Grupos III o V en los semiconductores conteniendo elemen
tos del Grupo VI entrecruzan sus cadenas, y la presencia de
elementos procedentes del Grupo IV en los semiconductores con
teniendo elementos del Grupo V o del Grupo VI entrecruza las
hojas del Grupo V o las cadenas o anillos del Grupo VI, de
30 tal manera que puede obtenerse la estabilidad tridimensional

1 en los conductores amorfos que contienen los elementos de
los Grupos V y VI. La matriz semiconductora amorfa de acuerdo
do con la invención y que tiene la aplicación mencionada más
arriba puede incluir combinaciones y aleaciones complejas con
5 teniendo los elementos y materiales mencionados más arriba pa
ra realizar a la medida el intervalo de energía que permite
obtener las propiedades físicas, térmicas y ópticas deseadas,
con la posibilidad de modificar y controlar independientemente
el nivel de activación eléctrica para aplicaciones eléctricas.

10 En breves términos, de acuerdo con la invención, y
de acuerdo con la invención de la solicitud de patente mencio
nada más arriba número de serie 797.929, se da a un material
semiconductor amorfo la forma de una matriz amorfa sólida que
tiene configuraciones estructurales localizadas en lugar de
15 extensas y configuraciones electrónicas que tienen un inter
valo de energía y una energía de activación eléctrica. La ma
triz amorfa sólida del material semiconductor amorfo puede
formarse, por ejemplo, como una capa o película depositada so
bre un sustrato mediante pulverización iónica o procedimiento
20 parecido a varias temperaturas, preferentemente inferiores a
las temperaturas de transición cristalina o de vidrio del ma
terial, fijándose y manteniéndose las configuraciones estruc
turales y las configuraciones electrónicas en un estado de
por lo menos casi equilibrio. Aunque los materiales semicon
25 ductores amorfos tienen numerosas opciones de unión, la unión
del material semiconductor amorfo, incluyendo sus elementos,
en una matriz amorfa sólida puede ser principalmente una unión
covalente, que es responsable de las uniones fuertes, con el
fin de conservar sustancialmente su integridad y su intervalo
30 de energía. Tal y como se utiliza aquí, la unión estructural

1 normal (NSB), que caracteriza a los materiales amorfos prepara-
rados de manera convencional, es el estado en el cual cada
átomo forma el número óptimo de uniones, tales como uniones
covalentes, responsables principalmente de la energía de cohe-
5 sión del sólido amorfo. El intervalo de energía $-E(eV)-$ es la
diferencia de energía entre los estados que existen en la par-
te superior de la banda de valencia y en la parte inferior de
la banda de conducción. Normalmente, se mide ópticamente y se
llama a menudo intervalo de banda óptica. El intervalo de
10 energía se determina básicamente por medio de los materiales
semiconductores amorfos sólidos que forman la matriz amorfa y
sus configuraciones estructurales.

Un material semiconductor amorfo sólido puede tener
un amplio espectro de estados localizados en el intervalo de
15 energía, incluyendo estados de unión y de no-unión, los cuales
se llaman aquí configuraciones electrónicas divergentes o de-
fectuosas (DEC) y que tienen un efecto sobre el nivel de Fermi
y la energía de activación eléctrica del material semiconduc-
tor. Estas configuraciones electrónicas divergentes pueden
20 incluir impurezas de sustitución y lagunas, vacíos intersticia-
les, dislocaciones, etc, que ocurren principalmente en sólidos
cristalinos en razón de sus limitaciones periódicas. En los
materiales amorfos sólidos, pueden producirse relaciones orbi-
tales tridimensionales que están generalmente prohibidas en
25 materiales cristalinos debido a las limitaciones periódicas
de estos últimos. Otras configuraciones electrónicas defectuo-
sas, particularmente en los materiales semiconductores amorfos
en cuestión, pueden incluir microlagunas y uniones móviles,
interacciones entre unión móvil y unión más próxima, pares
30 aislados, interacciones entre par aislado y par aislado, in-

1 teracciones entre par aislado y par más próximo, pares de al
ternancia de valencia, uniones donantes o de coordinación,
compensación de carga, polivalencia, compensación de par ais
lado, hibridación, unión triple por el centro, unión en π ,
5 complexación, y otras configuraciones, que contribuyen todas
a producir líneas de dislocación y que afectan el nivel de
Fermi en el intervalo de energía de los materiales y ejercen
un control sobre el proceso de conducción de los materiales
semiconductores.

10 Los estados localizados en el intervalo de energía
y la energía de activación eléctrica están relacionados con
la configuración estructural de la matriz amorfa, con las re
laciones que existen entre los elementos adyacentes en la ma
triz amorfa, con las configuraciones electrónicas defectuosas
15 mencionadas más arriba, y con los centros eléctricamente acti
vos en la matriz amorfa. La energía de activación eléctrica
 $-E_g$ (eV) es la diferencia de energía entre el nivel de Fermi
y el borde más próximo de la banda (banda de valencia o banda
de conducción) y sin modificación corresponde generalmente a
20 la mitad del intervalo de energía.

Igualmente, en breves términos, de acuerdo con la
presente invención, y de acuerdo con la solicitud de patente
mencionada más arriba, número de serie 797.929, se añade un
material modificador a la matriz amorfa sólida mencionada más
25 arriba hecha de material semiconductor amorfo para modificar
sus configuraciones eléctricas creando estados electrónicos
en el intervalo de energía, con el objeto de cambiar y dispo
ner de otra forma los estados localizados en el intervalo de
energía. Como resultado de ello, el nivel de Fermi del inter
30 valo de energía puede ser liberado y desplazado y la energía

1. de activación eléctrica de la matriz amorfa puede ser cambiada sustancialmente para hacer variar sustancialmente la conductividad eléctrica a una temperatura sustancialmente igual y superior a la temperatura ambiente. El material modificador
5 añadido a la matriz amorfa puede estar presente en cantidades superiores a las cantidades de agente de dopado utilizados generalmente para dopar los semiconductores cristalinos o para dopar el silicio amorfo de descarga luminiscente antedicho, pudiendo estas cantidades llegar hasta 35% en volumen. El ma
10 terial modificador no es simplemente un agente de dopado, sino que, por el contrario, es un modificador verdadero que modifica las configuraciones electrónicas de la matriz amorfa (incluyendo los estados localizados) y su energía eléctrica de activación.

15 El material modificador puede ser añadido a la matriz amorfa mediante co-deposición del material modificador y del material semiconductor en un sustrato que no necesita estar caliente sino que puede estar relativamente frío. Por tanto, de manera preferida, el material modificador puede ser añ
20 dido a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización o de transición del vidrio o a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del material semiconductor durante la formación de la matriz amorfa. La co-deposición del material modificador y del material semiconductor amorfo puede realizarse,
25 se, por ejemplo, mediante co-pulverización iónica o procedimiento parecido, de los materiales simultáneamente en el sustrato, con el resultado de que el material modificador se añade al material semiconductor amorfo mientras se está formando la matriz amorfa sólida, y, lo que es importante, no se realiza un dopado sustitutivo.
30

1 Las técnicas de formación de la matriz de semicon
ductor amorfo sólida y de adición del material modificador a
ésta, tal y como se indica más arriba, se describen y reivin
dican en una solicitud de patente conjunta en la cual el in
5 ventor de la presente solicitud de patente es co-inventor.

 Si el material modificador se introdujera en la ma
sa de material semiconductor a temperaturas superiores a las
temperaturas de transición del vidrio o a las temperaturas de
fusión del mismo, se incorporaría probablemente en la matriz
10 amorfa bajo la forma de un elemento de sustitución en la ma
triz amorfa, por ejemplo mediante unión covalente o parecida,
dando lugar a una estructura intrínseca. Los cambios eléctri
cos no serían tan sustanciales como los cambios de energía de
activación eléctrica obtenidos de acuerdo con la presente in
15 vención y de acuerdo con la solicitud de patente mencionada
más arriba. Por el contrario, el material modificador se añade
a la matriz amorfa del material semiconductor amorfo a tempera
turas inferiores a la temperatura de transición del vidrio o
a la temperatura de fusión de la matriz amorfa y, por tanto,
20 la matriz amorfa permanece sustancialmente intacta, y los cam
bios que pueden producirse eventualmente en la configuración
estructural de la matriz amorfa y en el intervalo de energía
de la configuración eléctrica de la misma son mínimos cuando
se añade el modificador de esta manera. Aunque el material mo
25 dificador se introduce preferentemente en la matriz amorfa
mientras esta última está por lo menos en un estado de casi
equilibrio, la matriz amorfa puede situarse en un estado de
no equilibrio, por ejemplo mediante aplicación de un campo
eléctrico o de energía radiante, cuando se le añade el mate
30 rial modificador, para producir diferentes modificaciones en

1 la configuración eléctrica de la matriz amorfa.

El material modificador añadido a la matriz amorfa del material semiconductor amorfo puede situarse y mantenerse en su posición por varios medios físicos y químicos, tales
5 como por ejemplo fuerzas coulombianas o efectuando una unión utilizando una amplia variedad de procedimientos que incluyen por ejemplo unión covalente, unión donante o de coordinación, interacción de las órbitas del material modificador con la ma
triz amorfa, etc, y varias combinaciones de estos procedimien
10 tos.

Cuando el material modificador se añade a la matriz amorfa sólida de acuerdo con lo que antecede, se encuentra en presencia de numerosos emplazamientos en ella, que incluyen,
entre otros, las relaciones de vecindad más próximas, las se
15 paraciones entre elementos, los ángulos y las resistencias de unión, los estados cargados y localizados en el intervalo de banda, las microlagunas, las uniones móviles, los pares aislados, que no encontraría en el caso de haber sido introducido en la masa de material o a una temperatura superior a la tempe
20 ratura de transición del vidrio o la temperatura de fusión del material amorfo, y el material modificador puede buscar estos emplazamientos y modificar fácilmente la configuración elec
trónica de la matriz amorfa formando estados electrónicos de
seados en su intervalo de energía (pudiendo también modificar
25 los estados localizados en el intervalo de energía) para cam
biar su energía de activación. Cuando la matriz amorfa presen
ta inicialmente estados localizados, microlagunas, uniones mó
viles, pares aislados, etc, el material modificador añadido a
la matriz amorfa puede también, por lo menos parcialmente, de
30 sactivarlos además de formar nuevos estados electrónicos.

1 El material modificador añadido a la matriz de re
cepción amorfa tiene órbitas que reaccionan con la matriz de
recepción amorfa y que forman estados electrónicos en el inter
5 valo de energía que modifican sustancialmente las configuracio
nes electrónicas de la matriz de recepción amorfa para cambiar
sustancialmente su energía eléctrica de activación. El material
modificador puede incluir elementos que tiene órbitas sp, meta
les de transición, tales como por ejemplo níquel, tungsteno,
vanadio, cobre, cinc, molibdeno, rodio o hierro, los cuales
10 tienen órbitas d y elementos de tierras raras, tales como por
ejemplo gadolinio o erbio, que tienen órbitas d y f. Los meta
les de transición que tienen órbitas d, las cuales no son com
pletas por lo menos atómicamente, se prefieren generalmente
puesto que sus órbitas d tienen un mayor espectro de posibili
15 dades de interacción con la matriz de recepción amorfa que los
elementos que tienen órbitas tipo sp. La matriz de recepción
amorfa puede formarse a partir de un material semiconductor
amorfo, incluyendo elementos elegidos en el grupo VI de la
tabla periódica, tales como por ejemplo telurio, selenio, azu
20 fre u oxígeno, y en el Grupo V de la tabla periódica, tales
como arsénico, fósforo o nitrógeno, en el Grupo IV de la tabla
periódica, tales como por ejemplo silicio, germanio y/o carbo
no, o en los Grupos III y V, o en los Grupos II y VI de la ta
bla periódica, y a partir de boro del Grupo III de la tabla
25 periódica con o sin carbono. Mediante una selección adecuada
de estos elementos y de las cantidades relativas de los ele
mentos elegidos, o bien utilizando elementos adicionales en
la matriz amorfa, la configuración estructural puede ser se
leccionada o diseñada para dotar las configuraciones electró
30 nicas de sustancialmente cualquier intervalo de energía desea

1 do. Por tanto, la matriz amorfa de estos materiales semiconductores amorfos sólidos puede ser realizada para dotarla de los intervalos de energía deseados.

Los materiales modificadores, tales como los elementos de metal de transición incluyendo, por ejemplo, níquel, tungsteno, molibdeno, hierro, vanadio, rodio, cinc o cobre, que tienen órbitas d, y los elementos de tierras raras que incluyen, por ejemplo, gadolinio o erbio, que tienen órbitas d y f, pueden añadirse fácilmente a la matriz amorfa de los materiales semiconductores amorfos sólidos mediante co-pulverización iónica o procedimiento parecido, de la manera descrita más arriba, obteniéndose resultados excepcionales, particularmente con los elementos de los Grupos III y IV y los metales de transición.

15 La adición de estos materiales modificadores a la matriz amorfa no afecta las uniones estructurales de las configuraciones estructurales de la matriz amorfa o su intervalo de energía de manera sustancial, incluso aunque una cierta cantidad de material modificador puede incorporarse a las uniones estructurales. Sin embargo, afectan realmente los estados localizados o los centros eléctricamente activos del intervalo de energía y la energía de activación eléctrica de las configuraciones electrónicas en un grado sustancial para transformar la matriz amorfa de semiconductor intrínseco en semiconductor extrínseco. A este respecto, el material modificador reacciona con los materiales amorfos sólidos de la matriz amorfa para formar estados electrónicos o centros eléctricamente activos y en gran parte esto implica la interacción de las órbitas del material modificador con la matriz amorfa. Por tanto, la adición de los materiales modificadores a los materia

1 les semiconductores amorfos en la matriz amorfa puede tener
un efecto mínimo sobre las configuraciones estructurales y
el intervalo de energía pero puede presentar un espectro de
efectos desde sutiles hasta drásticos sobre las configuracion
5 nes electrónicas y la energía de activación.

Los estados electrónicos o los centros eléctricament
te activos así producidos implican la producción de centros
cargados eléctricamente. Al mismo tiempo, cualquier estado loc
calizado o centro eléctricamente activo que puede estar present
10 te en la matriz amorfa, producido por ejemplo por configuracion
es electrónicas divergentes o defectuosas (DEC) puede ser sust
tancialmente desactivado y, por tanto, los estados electrónic
os o los centros electrónicamente activos facilitados por el
material modificador determinan esencialmente los estados elect
15 trónicos del intervalo de energía y la energía eléctrica de
activación. La densidad de los estados localizados o de los
centros eléctricamente activos en la matriz amorfa del material
semiconductor amorfo se ve sustancialmente alterada por el mat
terial modificador que se le añade, y no permanece sustancialm
20 mente ninguna zona de densidad relativamente elevada en el int
tervalo de energía entre el nivel de Fermi y la banda de cond
ucción o banda de valencia, como en el silicio amorfo de desc
arga luminiscente descrito más arriba. Como resultado de ello,
el nivel de Fermi puede ser desplazado en un grado apreciablem
25 ente superior en el intervalo de energía hacia la conducción
o las bandas de valencia por el material modificador para real
lizar cambios sustancialmente superiores en la energía de act
tivación eléctrica. La cantidad de material modificador añadid
a a la matriz amorfa determina el grado de modificación de
30 los estados localizados y la formación de estados electrónicos

1 en el intervalo de energía y el grado de cambio en la energía
eléctrica de activación. Por tanto, los estados electrónicos
en el intervalo de energía y la energía eléctrica de activa
ción pueden predeterminarse también y adaptarse a las caracte
5 rísticas eléctricas deseadas.

En los materiales semiconductores amorfos, principal
mente del tipo de pares aislados que incluyen los elementos
del Grupo V y del Grupo VI, sus configuraciones electrónicas
están constituidas principalmente por pares aislados y sus in
10 teracciones con sus vecinos más próximos y estos materiales
se compensan generalmente estructuralmente para que sean in
trínsecos y se consideran como materiales amorfos "ideales"
ya que incluyen pocas uniones móviles o ninguna de ellas, y
ninguna microlaguna, ya que su espín está compensado, Los pa
15 res aislados y sus interacciones con sus vecinos más próximos
forman órbitas o configuraciones electrónicas defectuosas y
el material modificador añadido reacciona con éstas en la ma
triz amorfa para alterarla y formar estados electrónicos o
centros electrónicamente activos en el intervalo de energía,
20 y una gran parte de este fenómeno implica la interacción de
las órbitas del material modificador con estas configuraciones
electrónicas defectuosas en la matriz amorfa.

En los materiales semiconductores amorfos principal
mente del tipo de unión tetraédrica, que incluyen elementos
25 del Grupo IV, los estados localizados o los centros eléctrica
mente activos del intervalo de energía incluyen, entre otras,
órbitas o configuraciones electrónicas defectuosas tales como
unión no tetraédrica y uniones móviles, y en este caso, el
material modificador actúa con estos materiales en la matriz
30 amorfa para alterar los estados localizados y formar nuevos

1 estados electrónicos o centros eléctricamente activos en el
intervalo de energía, y una gran parte de este fenómeno impli
ca la interacción de las órbitas del material modificador con
las configuraciones electrónicas defectuosas y las uniones mó
5 viles de la matriz amorfa.

En el material semiconductor amorfo que contiene boro del Grupo III, los estados localizados o los centros eléctricamente activos del intervalo de energía incluyen, entre otras, órbitas o unión triple por el centro, en las cuales
10 dos electrones están compartidos por tres átomos en una sola unión covalente y facilitan estados de no-unión generalmente vacíos y, en un cierto sentido, son análogos inversos de los estados de par aislado. En este caso, el material modificador interacciona con este material semiconductor en la matriz amor
15 fa para formar nuevos estados electrónicos o centros eléctricamente activos en el intervalo de energía, y una gran parte de este fenómeno implica las interacciones de las órbitas del material modificador con las uniones triples por el centro y otras uniones en la matriz amorfa. El boro, debido a su unión
20 triple por el centro, puede utilizarse a su vez como material modificador para otro material de matriz de recepción, tal como carbono, silicio, germanio, etc.

Las órbitas del material modificador interaccionan con los estados localizados o los centros eléctricamente activos en el intervalo de energía del material de la matriz de
25 recepción amorfa para modificar las configuraciones electrónicas de la matriz de recepción amorfa. De acuerdo con los principios de la presente invención, el elemento semiconductor amorfo puede diseñarse o realizarse a la medida para dotarlo
30 de las propiedades físicas y eléctricas deseadas, tales como

1 por ejemplo el intervalo de energía (intervalo de banda)
E(eV), la conductividad eléctrica a la temperatura ambiente
 $\sigma_{RT} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, la energía eléctrica de activación E_g (eV), el
coeficiente de Seebeck S(V/°C), la conducción de tipo p o n,
5 con la conductividad térmica deseada. Mediante un diseño ade-
cuado de los parámetros de coeficiente de Seebeck y de conduc-
tividad eléctrica (que ha de ser relativamente elevada), así
como de conductividad térmica (que ha de ser relativamente ba-
ja) es posible fabricar fácilmente dispositivos generadores
10 termoeléctricos eficaces. En algunos elementos semiconductores
amorfos de acuerdo con la invención, la adición del material
modificador a la matriz de recepción amorfa puede no cambiar
el tipo de conducción normal (p o n) de la misma, pero en otros
puede cambiarlo al tipo de conducción opuesto, particularmente
15 cuando se añade una cantidad apreciable de material modificador.
Por tanto, es posible utilizar los principios de la invención
para realizar dispositivos del tipo de unión p-n destinados a
control de corriente y aplicaciones parecidas.

El objeto principal de la invención consiste en pro-
20 porcionar elementos semiconductores amorfos que son capaces de
soportar elevadas temperaturas y de presentar unas caracterís-
ticas de resistencia mecánica de modo que puedan funcionar a
temperaturas ambientes y considerablemente superiores, tales
como por ejemplo, hasta aproximadamente 600°C o más, pudiendo
25 soportar los rigores físicos de la utilización comercial.

En breves términos, una forma del elemento semicon-
ductor amorfo según la invención puede estar constituido por
un material semiconductor amorfo incluyendo una composición de
una pluralidad de elementos de los cuales por lo menos uno es
30 un elemento de peso atómico reducido incluyendo boro, carbono,

1 nitrógeno u oxígeno, o boro o carbono, que se presenta bajo
la forma de una matriz de recepción amorfa sólida teniendo
configuraciones estructurales localizadas en lugar de exten
sas y configuraciones electrónicas que proporcionan un inter
5 valo de energía y una energía de activación eléctrica. Incluye
también un material modificador añadido a la matriz amorfa y
que tiene órbitas que reaccionan con la matriz de recepción
amorfa y forman estados electrónicos en el intervalo de ener
gía que modifican sustancialmente las configuraciones electróni
10 cas de la matriz amorfa a temperaturas ambientes y superiores.

La matriz de recepción amorfa del material semicon
ductor amorfo puede ser normalmente de conducción de tipo in
trínseco y el material modificador añadido a la matriz de re
cepción amorfa puede hacer que cambie a una conducción del ti
15 po extrínseco. El material modificador añadido a la matriz de
recepción amorfa puede cambiar sustancialmente su energía eléc
trica de activación y, por tanto, puede cambiar sustancialmen
te la conductividad eléctrica del elemento semiconductor a la
temperatura ambiente y a temperaturas superiores. Puede también
20 cambiar sustancialmente el coeficiente de Seebeck del elemento
semiconductor y/o el tipo de conductividad del mismo.

La composición del material semiconductor amorfo de
la matriz de recepción amorfa puede incluir también por lo me
nos dos de dichos elementos de bajo peso atómico. Unos ejemplos
25 de los materiales semiconductores amorfos que forman la matriz
de recepción amorfa pueden incluir, entre otros, boro (B), car
bono (C), boro y nitrógeno (BN), boro y carbono (B_4C), silicio
y nitrógeno (Si_3N_4), silicio y carbono (SiC), silicio y oxíge
no (SiO_2), telurio y oxígeno (TeO_2), o elementos parecidos.
30 El material modificador, por ejemplo, puede incluir un metal

1 de transición, un elemento de tierra rara o parecido, tal y
como se ha indicado más arriba y, también, carbono y boro que
se utilizan, respectivamente, con una matriz de recepción amorfa
de boro o de carbono.

5 Ya que el material semiconductor amorfo de la matriz
de recepción amorfa incluye elementos que son de bajo peso atómi
mico (elementos ligeros), puede soportar elevadas temperaturas
y puede funcionar a temperaturas ambientes y notablemente superi
ores a éstas, por ejemplo, hasta aproximadamente 600°C y más,
10 y esto es particularmente exacto cuando la matriz de recepción
amorfa incluye una composición de una pluralidad de dichos eleme
mentos de bajo peso atómico. Igualmente, cuando la matriz de
recepción amorfa incluye elementos de bajo peso atómico (eleme
mentos ligeros), el elemento semiconductor amorfo tiene una
15 sustancial rigidez estructural y buenas características de rece
sistencia mecánica, en particular cuando la matriz de recepci
ción amorfa está constituida por una composición de una plurali
dad de dichos elementos de bajo peso atómico en lugar de un
solo elemento.

20 A este respecto, los elementos de bajo peso atómico
en cuestión (elementos ligeros) contenidos en la matriz de rece
pción amorfa proporcionan fuerzas de unión fuerte, principalme
nte mediante unión covalente, y elevadas temperaturas de punto
de fusión con correspondientes elevadas temperaturas cristali
25 lina y de transición de vidrio. Las fuerzas cristalinas actúan
tendiendo a cambiar las estructuras amorfas en estructuras
cristalinas, pero esto necesita la movilidad de los átomos y
su movimiento a partir del estado amorfo hasta el estado crista
talino que se produce principalmente a las temperaturas cristali
30 lina y de transición de vidrio de la estructura amorfa. Las

1 fuerzas de unión fuerte y el elevado punto de fusión, así como
las elevadas temperaturas cristalina y de transición de vidrio
de la matriz de recepción amorfa de acuerdo con la invención,
que incluye elementos de bajo peso atómico, reduce al mínimo
5 la movilidad de los átomos de la misma y, por tanto, la matriz
de recepción amorfa puede soportar elevadas temperaturas y
presentar buenas características de resistencia mecánica y con
servar su estado amorfo.

Otra forma del elemento semiconductor amorfo según
10 la invención incluye un material semiconductor amorfo, princi
palmente del tipo de unión tetraédrica y comprende, por ejem
plo silicio o germanio, y se presenta bajo la forma de una ma
triz de recepción amorfa sólida, teniendo configuraciones es
tructurales localizadas en lugar de largo alcance y configura
15 ciones electrónicas que proporcionan un intervalo de energía
y una energía de activación eléctrica. Incluye también un mate
rial modificador añadido a dicha matriz amorfa, principalmente
de manera no sustitutiva en cantidades superiores a las canti
dades de agente de dopado, y que incluye un elemento de bajo
20 peso atómico, tal como por ejemplo boro o carbono, teniendo ór
bitas que reaccionan con la matriz de recepción amorfa y for
man estados electrónicos en el intervalo de energía que modi
fican sustancialmente las configuraciones electrónicas de la
matriz de recepción amorfa a la temperatura ambiente y a tempe
25 raturas superiores.

Igualmente, en esta forma de la invención, la matriz
de recepción amorfa de material semiconductor amorfo puede ser
normalmente del tipo de conducción intrínseca y el material mo
dificador añadido a la matriz de recepción amorfa puede cambiar
30 ésta al tipo de conducción extrínseca. El material modificador

1 añadido a la matriz de recepción amorfa puede cambiar sustan
cialmente su energía eléctrica de activación y, por tanto, pue
de cambiar sustancialmente la conductividad eléctrica del ele
mento semiconductor a la temperatura ambiente y a temperaturas
5 superiores. Igualmente, puede cambiar sustancialmente el coefi
ciente de Seebeck del elemento semiconductor y/o el tipo de
conductividad del mismo. Ya que el material modificador añadi
do a la matriz de recepción amorfa incluye elementos que son
de bajo peso atómico (elementos ligeros), el elemento semicon
10 ductor modificado resultante puede también soportar elevadas
temperaturas y funcionar a temperaturas ambientes y considera
blemente superiores a éstas, presentando al mismo tiempo buenas
características de resistencia mecánica.

15 Otros objetos de la invención consisten en los compo
nentes del elemento semiconductor amorfo y las relaciones que
existen entre los componentes, y en el método de realización
del elemento semiconductor amorfo.

20 Los expertos en la materia podrán entender claramen
te otros objetos y ventajas de la invención estudiando la memo
ria y las reivindicaciones, así como los dibujos en los cuales:

la figura 1 es una ilustración diagramática de una
forma de un dispositivo semiconductor según la invención;

la figura 2 es una ilustración diagramática de otra
forma de un dispositivo semiconductor según la invención;

25 la figura 3 es una ilustración esquemática de un dis
positivo de unión del tipo p-n utilizando los elementos semi
conductores amorfos según la invención;

30 la figura 4 representa unas curvas ilustrativas y
estilizadas que ilustran el coeficiente de absorción en fun
ción del intervalo de energía, así como las pequeñas diferen

1 cias entre el intervalo de energía del material semiconductor
amorfo no modificado y el intervalo de energía del material
semiconductor amorfo modificado;

5 la figura 5 representa una serie de curvas ilustra
tivas y estilizadas que representan la conductividad eléctrica
en función de la temperatura inversa y que ilustran la energía
de activación del material no modificado y del material modifi
cado con varios grados de modificación.

10 Haciendo referencia en primer lugar a la figura 1,
se representa en ella de manera general por la referencia 10
una forma de un dispositivo semiconductor según la invención.
Este incluye un elemento semiconductor amorfo 11, que ha sido
depositado sobre un sustrato 12, formado preferentemente de
material aislante, tal como vidrio, o material parecido. El
15 elemento semiconductor amorfo 11 incluye un material semicon
ductor amorfo 13 que ha recibido la forma de una matriz de re
cepción amorfa sólida teniendo configuraciones estructurales
localizadas en lugar de gran extensión, y configuraciones elec
trónicas que tienen un intervalo de energía y una importante
20 energía eléctrica de activación. El elemento semiconductor
amorfo 11 incluye también un material modificador 14 que ha si
do añadido a la matriz amorfa y que ha sido incorporado de ma
nera sustancialmente homogénea en el material semiconductor
amorfo 13. El elemento semiconductor amorfo puede incluir tam
25 bién electrodos 16 y 17 que se le aplican para realizar cone
xiones eléctricas con él.

Preferentemente, el elemento semiconductor amorfo
11 se forma mediante co-deposición del material semiconductor
amorfo y del material modificador, por ejemplo mediante co-
30 pulverización iónica, o procedimiento parecido. La co-pulveri

1 zación iónica puede realizarse en un sistema convencional de
pulverización iónica de radiofrecuencia, tal como el que está
fabricado y comercializado por R. D. Mathis Co. En este apara
to, un cátodo o blanco está unido a una placa de soporte de
5 aluminio normal y está constituido por un material semiconduct
tor que ha de ser depositado sobre el sustrato 12. Igualmente,
unos trozos del material modificador están sujetos en el mater
ial semiconductor del blanco. Los sustratos 12 están soportad
dos por un soporte situado a una distancia del blanco de aprox
10 ximadamente 3,5 cm en el caso de un cátodo de 8,88 cm (3-1/2
pulg.) y a una distancia de aproximadamente 3 cm en el caso de
un cátodo de 2,54 cm de diámetro (1 pulg).

La máquina de pulverización iónica se vacía en prim
er lugar hasta una presión de vacío algo inferior a aproximam
15 damente 6×10^{-6} Torr para proporcionar una presión de vacío inic
ial. Se introduce argón en la máquina para obtener una presión
de funcionamiento de aproximadamente 5×10^{-3} Torr según se det
termina por medio de una lectura realizada en un manómetro de
vacío tipo Pirani, obteniéndose una presión de vacío real de
20 aproximadamente 7×10^{-3} Torr en la máquina. La superficie del
cátodo o blanco y de los trozos de material modificador se limp
pian en primer lugar mediante pulverización iónica contra el
obturador de la máquina adyacente a los sustratos durante aprox
ximadamente 30 minutos. A continuación, se abre el obturador
25 y el material semiconductor del blanco y los trozos de material
modificador situados en el blanco se co-pulverizan iónicamente
sobre los sustratos. El cátodo o blanco y el soporte de los
sustratos se enfrían ambos con agua, de tal manera que su temp
peratura sea baja durante la operación de pulverización iónica,
30 es decir inferior a la temperatura de fusión o a la temperatura

1 cristalina o de transición de vidrio de los materiales. La
energía de radiofrecuencia de la máquina puede tener una fre
cuencia de aproximadamente 13,56 MegaHertz, y una tensión di
recta de aproximadamente 1.000 V, utilizándose una potencia
5 de 50-70 vatios para un cátodo o blanco de 8,8 cm de diámetro
(3,5 pulg).

La velocidad de deposición depende del material que
se pulveriza iónicamente, y se varía el tiempo de la deposi
ción para obtener el espesor deseado del depósito. El espesor
10 del elemento semiconductor amorfo depositado simultáneamente
que contiene en él el modificador puede variar desde algunos
100 Å hasta aproximadamente 5 μ , según la utilización que se
desea hacer del elemento semiconductor amorfo. El material se
miconductor y el material modificador se depositan sobre los
15 sustratos en estado amorfo.

La cantidad de material modificador que se añade de
manera sustancialmente homogénea al material semiconductor amor
fo para realizar el elemento semiconductor amorfo se determina
generalmente por medio de la superficie de los trozos del mate
20 rial modificador aplicados al material semiconductor del cáto
do o blanco. Por consiguiente, es posible controlar de manera
adecuada los porcentajes deseados de material modificador añ
dido al material semiconductor amorfo. A título de ejemplo, pa
ra obtener un elemento semiconductor amorfo de un espesor de
25 aproximadamente 1.000 Å y constituido por SiC conteniendo mo
libdeno como modificador, se necesita efectuar la pulverización
iónica durante aproximadamente 7 minutos a partir de un cátodo
de 8,88 cm de diámetro (3,5 pulg). Utilizando la co-pulveriza
ción de la manera que se describirá aquí, el material modifi
30 cador 14 se añade de manera sustancialmente homogénea al ele

1 mento semiconductor 11 y proporciona las características bené-
ficas de la presente invención que se han indicado más arriba.
Si se desea, el semiconductor depositado puede ser recocido.

 Como se representa en la figura 1, los electrodos
5 16 y 17 están situados en puntos separados a lo largo del ele-
mento semiconductor amorfo 11 de modo que estén sometidos a
las características eléctricas en el sentido de la longitud
del elemento semiconductor 11. Por ejemplo, el dispositivo 10
de la figura 1 puede ser un dispositivo generador termoeléctri-
10 co y, por tanto, cuando se calienta una extremidad del disposi-
tivo de modo que presente una temperatura superior a la de la
otra extremidad, se desarrolla energía termoeléctrica en el
elemento semiconductor, tomándose esta energía en los electro-
dos separados 16 y 17.

15 Otra forma de la invención se representa por 10A en
la figura 2, y difiere del dispositivo 10 de la figura 1 en
que los electrodos 16 y 17 están situados en lados opuestos
del elemento semiconductor amorfo 11, de modo que respondan a
las características eléctricas del elemento semiconductor amor-
20 fo 11 a través del espesor del mismo en lugar de su longitud.
A este respecto, se deposita en primer lugar un electrodo me-
tálico 16 sobre el sustrato 12 antes de depositar el elemento
semiconductor amorfo 11. El elemento semiconductor amorfo 11,
que incluye la matriz semiconductor amorfa 11 con el material
25 modificador 14 añadido homogéneamente a ésta, puede formarse
y depositarse de la misma manera que el elemento semiconductor
amorfo 11 de la figura 3. El elemento semiconductor amorfo 11
puede realizarse mediante co-pulverización iónica como se ha
indicado más arriba.

30 Después de formar el elemento semiconductor amorfo

1 11, se deposita sobre él un electrodo metálico 17 como se
ilustra en la figura 2. A título de ejemplo, el dispositivo
semiconductor amorfo 10A de la figura 10 puede ser utilizado
como dispositivo generador termoeléctrico calentando el elec
5 trodo 17 a una temperatura superior a la del electrodo 16
para producir energía termoeléctrica en el elemento semiconduc
tor amorfo 11 a través de él, utilizándose los electrodos 16
y 17 para tomar esta energía termoeléctrica. A título de otro
ejemplo, el electrodo metálico 17 puede ser un metal transpa
10 rente, de modo que deje pasar la luz a través de él. El elec
trodo transparente 17 está dispuesto con relación al elemento
semiconductor de forma que constituya una barrera de Schottky
entre él y el elemento semiconductor 11. La luz, por ejemplo
energía solar, puede generar fotoeléctricamente, en la barrera
15 de Schottky una tensión y una corriente que pueden ser tomados
por los electrodos 16 y 17.

Los elementos semiconductores amorfos 11 pueden ser
de los tipos de conducción p o n y, como se ilustra en la fi
gura 3, un dispositivo generalmente designado por 22 incluye
20 dos capas de elementos semiconductores amorfos 11, una de las
cuales es del tipo p mientras que la otra es del tipo n. Estas
dos capas 11 forman entre ellas una unión p-n designada por 23.
Por tanto, el dispositivo 22 puede constituir un dispositivo
del tipo de unión p-n utilizable para controlar una corriente,
25 o aplicación parecida.

Las curvas ilustrativas y estilizadas de la figura 5
representan, gráficamente, una de las principales característi
cas de la invención, representando las curvas la conductividad
eléctrica $(\Omega \text{cm})^{-1}$ en función de la temperatura inversa 1000
30 $T(^{\circ}\text{K})^{-1}$. El material semiconductor amorfo no modificado de la

1 matriz de recepción amorfa tiene una configuración eléctrica
que presenta un intervalo de energía E_{04} y una importante ener-
gía eléctrica de activación E_g y ya que este material no modi-
ficado es intrínseco, su energía eléctrica de activación E_g es
5 igual sustancialmente a la mitad del intervalo de energía E_{04} .
En este caso, por ejemplo, el intervalo de energía es 1,5 y
la energía eléctrica de activación E_g es de 0,75 eV como lo in-
dica la curva 35. Cuando se añade material modificador al mate-
rial semiconductor amorfo, el material semiconductor intrínseco
10 no modificado se transforma o se cambia a voluntad en un mate-
rial extrínseco con niveles extrínsecos estables como lo indi-
can las curvas de líneas de puntos 36 de la figura 5, en fun-
ción del grado de adición del material modificador, con una
correspondiente reducción de la energía eléctrica de activación
15 E_g hasta que, por ejemplo, se alcance, como se indica por la
curva 37 de la figura 5, una energía eléctrica de activación
 E_g de 0,02 eV. Con estos niveles extrínsecos estables, la con-
ductividad eléctrica a la temperatura ambiente (y más allá)
 $\sigma_{RT} (\Omega \text{cm})^{-1}$ aumenta de manera correspondiente como lo indica
20 la intersección de la línea de temperatura ambiente 38 con las
curvas 35, 36 y 37 de la figura 5. Por tanto, el material se-
miconductor amorfo no modificado, que es básicamente intrínse-
co, gracias a la adición de cantidades elegidas de material mo-
dificador puede transformarse, a voluntad, en un material, que
25 es básicamente extrínseco, y que tiene niveles extrínsecos es-
tables a la temperatura ambiente y a temperaturas superiores,
con energías eléctricas de activación E_g deseadas que disminu-
yen y conductividades eléctricas σ_{RT} deseadas que aumentan de
30 acuerdo con la cantidad de material modificador añadida al ma-
terial semiconductor amorfo. Una amplia gama de energía de ac-

1 tivación y de conductividad eléctrica puede ser realizada en
el elemento semiconductor amorfo para satisfacer los paráme
tros eléctricos deseados.

5 Las curvas ilustrativas y estilizadas de la figura
4 representan gráficamente otra de las principales caracterís
ticas de la invención, ya que estas curvas representan el coe
ficiente de absorción $\log \alpha(\text{cm})^{-1}$ en función del intervalo de
energía E (eV). El intervalo de energía E_{04} es igual a la ener
gía a la cual el coeficiente de absorción del elemento semicon
10 ductor amorfo es de $10^4 (\text{cm})^{-1}$. En el caso del material semicon
ductor no modificado considerado conjuntamente con la curva 35
de la figura 5, el intervalo de energía E_{04} es sustancialmente
de 1,50 eV, como lo indica la curva 39 de la figura 4, y en el
caso de un material semiconductor modificado considerado con
15 juntamente con la curva 37 de la figura 5, el intervalo de ener
gía E_{04} es sustancialmente de 1,45 eV, como lo indica la curva
40 de la figura 4. Por tanto, puede verse que puede existir
una diferencia muy pequeña entre los intervalos de energía E_{04}
del material semiconductor no modificado y del material modifi
20 cado, incluso si hay una diferencia considerable entre las
energías de activación E_g y la conductividad eléctrica σ_{RT} de
los mismos. Esto se debe, probablemente, al hecho de que la
adición del material modificador al material semiconductor amor
fo tiene poco efecto sobre las configuraciones estructurales
25 de la matriz de semiconductor amorfo y sobre el intervalo de
energía de sus configuraciones eléctricas. Por tanto, aunque
sea posible realizar en el elemento semiconductor amorfo una
amplia gama de energías de activación y de conductividades eléc
tricas, esta operación puede hacerse sin cambiar materialmente
30 las configuraciones estructurales y el intervalo de energía

1 del material semiconductor amorfo, lo que es importante para
conservar sus propiedades físicas, incluyendo las propiedades
térmicas y ópticas. En ciertos casos del elemento semiconductor
amorfo según la invención, las curvas 39 y 40 de la figura 4
5 puede variar considerablemente con relación a las que han sido
representadas, pero esto carece de importancia si no es preciso
conservar las propiedades físicas del material semiconductor no
modificado.

Como se ha indicado más arriba, existe una amplia ga
10 ma de diseño para las configuraciones estructurales y para el
intervalo de energía (banda) E_{04} (eV) de los elementos semicon
ductores amorfos, y esto puede obtenerse mediante una selección
adecuada de los materiales semiconductores amorfos. A título de
ejemplo, los materiales semiconductores amorfos siguientes pue
15 den tener, aproximadamente, los siguientes intervalos de ener
gía E_{04} : Si-1,5; SiC-2,06; B_4C -3,0; etc. Estos semiconductores
amorfos pueden también ser modificados con materiales modifica
dores para obtener una conducción extrínseca y energías de acti
vación deseadas E_g , así como las conductividades eléctricas de
20 seadas a la temperatura ambiente (y a temperaturas superiores)
 σ_{RT} .

Los elementos de bajo peso atómico, tales como boro,
carbono, nitrógeno y oxígeno, solos o en combinación los unos
con los otros o con otros elementos, tienen altas temperaturas
de punto de fusión T_M (°C) y temperaturas de cristalización y
25 de transición de vidrio correspondientemente altas y, igualmen
te, elevadas resistencias de unión E_B (eV) que pueden proporció
nar elementos semiconductores amorfos capaces de soportar altas
temperaturas y de tener buenas características de resistencia
30 mecánica, tal y como se ha indicado más arriba. En lo que sigue

1 se reseñan algunos ejemplos de estas propiedades:

	<u>Material</u>	T_M	E_B
	B	2.300	67
	C	3.600	144
5	Si	1.410	76
	B ₄ C	2.500	111
	BN	3.000	115
	SiC	2.700	121
	Si ₃ N ₄	1.900	111
10	SiO ₂	1.610	112
	TeO ₂	733	80

Se observará de manera general que cuando un elemento de peso atómico bajo se deposita en combinación con otro elemento, las bombinaciones de elementos tienen temperaturas de fusión más
 15 altas y fuerzas de unión más elevadas que las de estos otros elementos.

Los elementos semiconductores amorfos que constituyen la matriz de recepción amorfa de material semiconductor amorfo y el material modificador que se añade a éste mediante co-pulve
 20 rización iónica o procedimiento parecido, por ejemplo, puede incluir C+B, B+C, B+W, B₄C+W, BN+W, SiC+W, Si₃N₄+W, SiO₂+W, SiO₂+C, TeO₂+Ni, Si+B, Si+C, etc. Los materiales modificadores modifican sustancialmente las configuraciones electrónicas de la matriz de recepción amorfa a la temperatura ambiente y a
 25 temperaturas superiores. En lo que sigue se dan algunos ejemplos ilustrativos en los que se menciona la información disponible relacionada con sus propiedades físicas y eléctricas, incluyendo el intervalo de energía (intervalo de banda) E_{04} (eV), la energía eléctrica de activación E_G (eV), la conductividad
 30 eléctrica a la temperatura ambiente $\sigma_{RT} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, el coeficiente

1 de Seebeck $S(V/^{\circ}C)$ y el tipo de conductividad p o n.

I. Material semiconductor amorfo hecho de boro y carbono (B_4C), y material modificador a base de tungsteno (W) añadido por co-pulverización iónica, como se ha indicado más arriba, con las siguientes propiedades:

	$\frac{E_{04}}$	$\frac{E_{\sigma}}$	$\frac{\sigma_{RT}}$	S	Tipo
B_4C	3,00	0,2	10^{-6}	+1.500	p
+2%W		0,122	3×10^{-6}	+232	p
+7%W	2,43	0,04	7×10^{-1}	+36	p

10 Se observará que el intervalo de energía no disminuye notablemente, que la energía de activación disminuye sustancialmente, que la conductividad eléctrica aumenta sustancialmente, que el coeficiente de Seebeck cambia sustancialmente y que el tipo de conductividad permanece siendo p.

15 II. Material semiconductor amorfo hecho de boro y nitrógeno (BN) y de material modificador a base de tungsteno (W) añadido por co-pulverización iónica como se explica más arriba, con las siguientes propiedades:

	$\frac{E_{\sigma}}$	$\frac{\sigma_{RT}}$
20 BN	0,38	3×10^{-11}
+W	0,192	5×10^{-8}

Se observará que la energía de activación disminuye sustancialmente, y que la conductividad eléctrica aumenta sustancialmente.

25 III. Material semiconductor amorfo hecho de silicio y carbono (SiC) y de material modificador a base de tungsteno (W) añadido por co-pulverización iónica como se indica más arriba, con las siguientes propiedades:

	E_{04}	E_{σ}	σ_{RT}	S	Tipo	
1	SiC	2,06	0,19	10^{-4}	+100	p
	+W0,1%	2,0	0,20	2×10^{-4}	+74	p
	+W0,2%	2,0	0,19	7×10^{-4}	+70	p
5	+W1,0%	1,8	0,19	2×10^{-3}	+50	p
	+W4,0%	1,65	0,132	8×10^{-2}	+22	p
	+W10,0%	1,00	0,05	5×10^0	+8	p
	+W20,0%	1,00	0,028	16	0	p

Se observará que el intervalo de energía no disminuye aprecia-
 blemente mientras no se añade una cantidad sustancial de tungsteno,
 que la energía de activación eléctrica no disminuye sustancialmente
 mientras no se añade una cantidad sustancial de tungsteno, que la
 conductividad eléctrica aumenta sustancialmente, que el coeficiente de
 Seebeck cambia sustancialmente y que el tipo de conductividad permanece
 siendo p.

IV. Material semiconductor amorfo hecho de silicio y nitrógeno (Si_3N_4) y de material modificador a base de tungsteno (W) añadido por co-pulverización iónica como se indica más arriba, con las siguientes propiedades.

	E_{σ}	σ_{RT}	
20	Si_3N_4	0,72	10^{-14}
	+W	0,072	$1,5 \times 10^{-2}$

Se observará que la energía eléctrica de activación disminuye sustancialmente y que la conductividad eléctrica aumenta sustancialmente.

V. Material semiconductor amorfo hecho de silicio y oxígeno (SiO_2) y del material modificador a base de tungsteno (W) añadido por co-pulverización iónica, como anteriormente, con las siguientes propiedades.

	$\frac{E_{\sigma}}$	$\frac{\sigma_{RT}}$
1 SiO ₂	0,792	10 ⁻¹³
+W	0,383	3x10 ⁻⁹

Se observará que existe una sustancial reducción de la energía eléctrica de activación y un sustancial incremento de la conductividad eléctrica.

VI. Material semiconductor amorfo hecho de telurio y oxígeno (TeO₂) y del material modificador a base de níquel (Ni) añadido por co-pulverización iónica como en el caso anterior, con las siguientes propiedades.

	$\frac{E_{\sigma}}$	$\frac{\sigma_{RT}}$	S	Tipo...
TeO ₂			
+Ni	0,63	5x10 ⁻⁹	+1.900	p.....

Se observará que la energía eléctrica de activación es relativamente baja, que la conductividad eléctrica es relativamente elevada, que el coeficiente de Seebeck es relativamente alto y que el tipo de conductividad es p.

VII. Material semiconductor amorfo hecho de silicio (Si) y del material modificador a base de boro (B) añadido por co-pulverización iónica como anteriormente, con las siguientes propiedades.

	$\frac{E_{04}}$	$\frac{E_{\sigma}}$	$\frac{\sigma_{RT}}$	S	Tipo
Si	1,5	0,33	10 ⁻⁷	-2.000	n
+B2%	1,35	0,21	2x10 ⁻³	+740	p
25 +B2,5%		0,2	9x10 ⁻³	+48	p

Se observará que el intervalo de energía no disminuye apreciablemente, que la energía eléctrica de activación disminuye en cierto grado, que la conductividad eléctrica aumenta sustancialmente, que el coeficiente de Seebeck cambia sustancialmente, y que el tipo de conductividad pasa de n a p.

1 VIII. Material semiconductor amorfo hecho de silicio (Si) y del material modificador a base de carbono (C) añadido por co-pulverización iónica como anteriormente, con las siguientes propiedades.

5

	E_{04}	E_{σ}	σ_{RT}	S	Tipo
Si	1,5	0,33	10^{-7}	-2.000	n
+C10%		0,162	10^{-4}		

Se observará que la energía eléctrica de activación disminuye de manera apreciable y que la conductividad eléctrica aumenta sustancialmente.

10

A la vista de los ejemplos ilustrativos que anteceden, se concluye que los elementos semiconductores amorfos de acuerdo con la invención pueden ser diseñados o realizados a la medida fácilmente para dotarlos de las propiedades físicas y eléctricas deseadas para la fabricación de numerosos dispositivos diferentes destinados a numerosas aplicaciones diferentes. El dopado sustitutivo puede ser realizado en los materiales tetraédricos haciendo que casi todos los emplazamientos localizados del tipo de vecino más próximo sean del tipo tetraédrico. Esto es exacto, tanto en el caso de material cristalino como en el caso de silicio amorfo de descarga luminiscente. La presente invención permite elegir un número mucho más importante de uniones del tipo de vecino más próximo. Este es un resultado normal de la amorficidad. El gran número de estas relaciones orbitales y de unión variadas hace que la sustitución de un átomo en una matriz espaciada regularmente no tenga relevancia. Lo que se necesita es tener en cuenta las posibilidades de uniones múltiples y utilizarlas modificándolas para controlar la conductividad. El boro no es el único ejemplo bueno de las posibilidades multiorbitales en la fase amorfa, ya que el átomo

15

20

25

30

1 de carbono también, lo mismo que lo hace en materiales orgá-
nicos, ofrece estas interacciones multiorbitales con otros
materiales inorgánicos. Por tanto, la unión no primaria es el
aspecto importante de la presente invención. Los elementos de
5 los Grupos III, IV, V y VI no son los únicos elementos impor-
tantes ya que los elementos de la línea superior, que incluyen
el boro y el carbono, pueden también ser importantes como matri-
ces de unión y modificadores en razón de las diferentes posibi-
lidades de unión que ofrecen. Utilizando elementos de la línea
10 superior que incluyen boro, carbono, nitrógeno y/o oxígeno, el
elemento semiconductor amorfo es también capaz de soportar al-
tas temperaturas y de presentar buenas características de re-
sistencia mecánica.

15 Aunque a título de ilustración se han descrito va-
rias formas de la presente invención, los expertos en la mate-
ria podrán idear otras formas de la misma refiriéndose a esta
memoria y, por tanto, las únicas limitaciones de la invención
son las que están definidas por el alcance de las reivindica-
ciones adjuntas.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1.- Mejoras introducidas en un elementos semiconduc-
tor amorfo constituido por un material semiconductor amorfo ca-
racterizadas porque incluyen una composición de una pluralidad
de elementos, de los cuales uno por lo menos es un elemento de
peso atómico constituido por boro, carbono, nitrógeno y oxíge-
no, que tiene la forma de una matriz de recepción amorfa sóli-
30 da teniendo configuraciones estructurales de orden localizada

1 en lugar de largo alcance y configuraciones electrónicas que
proporcionan un intervalo de energía y una energía eléctrica de
activación, y un material modificador añadido a dicha matriz
de recepción amorfa y que tiene órbitas que reaccionan con la
5 matriz de recepción amorfa y forman en el intervalo de energía
estados electrónicos que modifican sustancialmente las confi-
guraciones electrónicas de la matriz de recepción amorfa a la
temperatura ambiente y a temperaturas superiores.

10 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas
porque la composición del material semiconductor amorfo de la
matriz de recepción amorfa incluye por lo menos dos de dichos
elementos de bajo peso atómico.

15 3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracteriza-
das porque la composición del material semiconductor amorfo
de la matriz de recepción amorfa incluye boro y nitrógeno.

4.- Mejoras según la reivindicación 2, caracteriza-
das porque la composición del material semiconductor amorfo de
la matriz de recepción amorfa incluye boro y carbono.

20 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque la composición del material semiconductor amorfo de
la matriz de recepción amorfa incluye silicio y nitrógeno-

25 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque la composición del material semiconductor amorfo
de la matriz de recepción amorfa incluye silicio y oxígeno.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque la composición del material semiconductor amorfo de
la matriz de recepción amorfa incluye silicio y carbono.

30 8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque la composición del material semiconductor amorfo de

1 la matriz de recepción amorfa incluye telurio y oxígeno.

9.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la matriz de recepción amorfa incluye un metal de transición.

5 10.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el material modificador añadido a dicha matriz de recepción amorfa incluye un metal de transición.

10 11.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores en las que dicho elemento está constituido por un material semiconductor amorfo principalmente de unión tetraédrica y que incluye silicio y/o germanio y que está formado en una matriz de recepción amorfa sólida que tiene configuraciones estructurales de orden localizada en lugar de largo alcance y configuraciones electrónicas que proporcionan un intervalo de energía y una energía eléctrica de activación, y un material modificador añadido a dicha matriz amorfa, y que está constituido por un elemento de bajo peso atómico incluyendo carbono y teniendo orbitas que reaccionan con la matriz de recepción amorfa y forman en el intervalo de energía estados electrónicos que modifican sustancialmente las configuraciones electrónicas de la matriz de recepción amorfa a la temperatura ambiente y a temperaturas superiores.

15 20 25 30 12.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se forma además un material modificador añadido a dicha matriz amorfa, principalmente de manera no sustitutiva y en cantidades que pueden ser superiores a las cantidades de agente de agente de dopado, y que está constituido por un elemento de peso atómico, que incluye boro y que tiene orbitas que reaccionan con la matriz de recepción amorfa y forman

1 en el intervalo de energía estados electrónicos que modifi-
can sustancialmente las configuraciones electrónicas de la
matriz de recepción amorfa a la temperatura ambiente y a .
temperaturas superiores.

5 13.- Mejoras según la reivindicación 11 y 12, carac-
terizadas porque el material semiconductor amorfo incluye sili-
cio.

10 14.-Mejoras según las reivindicaciones anteriores carac-
terizadas porque el elemento está constituido por un material
semiconductor amorfo de bajo peso atómico y que incluye boro o
carbono y que está formado en una matriz de recepción amorfa
sólida que tiene configuraciones estructurales de orden locali-
zado en lugar de gran alcance y configuraciones electrónicas que
15 proporcionan un intervalo de energía y una energía eléctrica de
activación, y un material modificador añadido a dicha matriz
amorfa, y que está constituido por un elemento de bajo peso
atómico incluyendo carbono o boro, y que tiene órbitas que reac-
cionan con la matriz de recepción amorfa y forman en el inter-
20 valo de energía estados electrónicos que modifican sustancial-
mente las configuraciones electrónicas de la matriz de recep-
ción amorfa a la temperatura ambiente y a temperaturas supe-
riores.

25 15.- Mejoras según las reivindicaciones, 11, 12 y
14, caracterizadas porque la matriz de recepción amorfa del
material semiconductor amorfo es normalmente de conducción in-
trínseca y el material modificador añadido a la matriz de re-
cepción amorfa cambia esta conducción en una conducción extrín-
seca.

30 16.- Mejoras según las reivindicaciones 1,11,12 y 14

1 caracterizadas porque la matriz de recepción amorfa se forma
y el material modificador se añade mediante co-pulverización
iónica del material semiconductor amorfo y del material modi-
ficador.

5 17.- Mejoras según la reivindicación 1,11,12 y 14
caracterizadas porque el elemento semiconductor es capaz de
soportar altas temperaturas y de tener buenas características
de resistencia mecánica.

10 18.- Mejoras según las reivindicaciones 1, 11,12
y 14, caracterizadas porque el material modificador añadido
a dicha matriz de recepción amorfa reduce sustancialmente su
energía eléctrica de activación y, por tanto, aumenta sustan-
cialmente la conductividad eléctrica del elemento semiconduc-
tor a la temperatura ambiente y a temperaturas superiores.

15 19.- Mejoras según la reivindicación 1,11,12 y 14,
caracterizadas porque el material modificador añadido a dicha
matriz de recepción amorfa cambia sustancialmente el coeficien-
te de Seebeck del elemento semiconductor y/o su tipo de conduc-
tividad.

20 20.- Mejoras según la reivindicación 14, caracteri-
zadas porque el material modificador incluye un metal de tran-
sición.

25 21.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN ELEMENTO SEMICONDUCTOR AMORFO.

30 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva, que consta de cuarenta y cinco
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

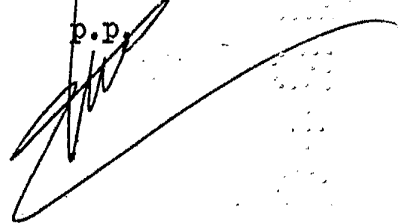
1

Madrid, 11 de Octubre de 1.978

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

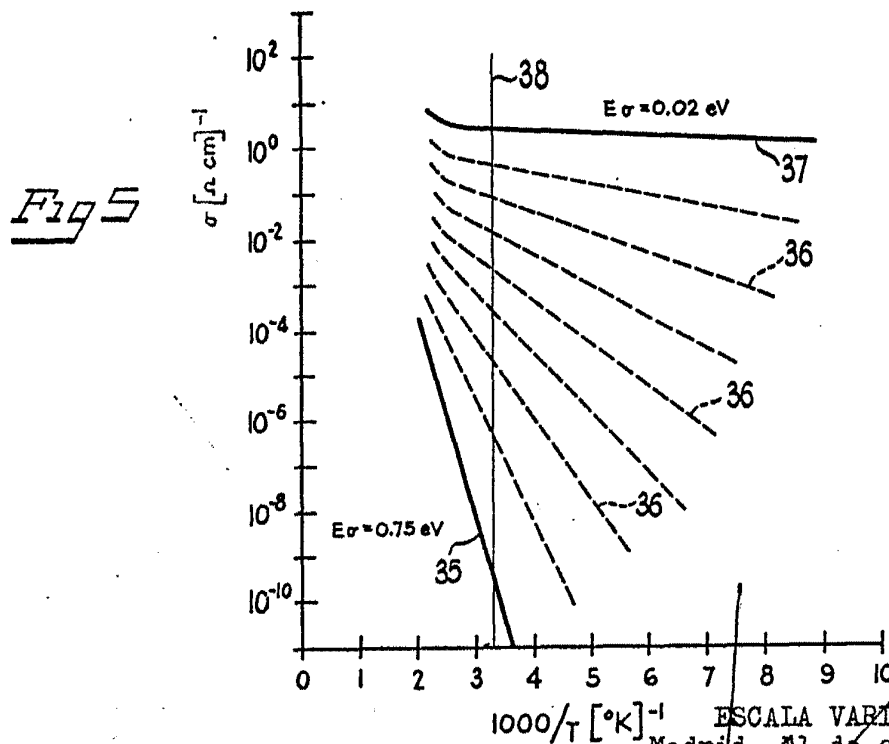
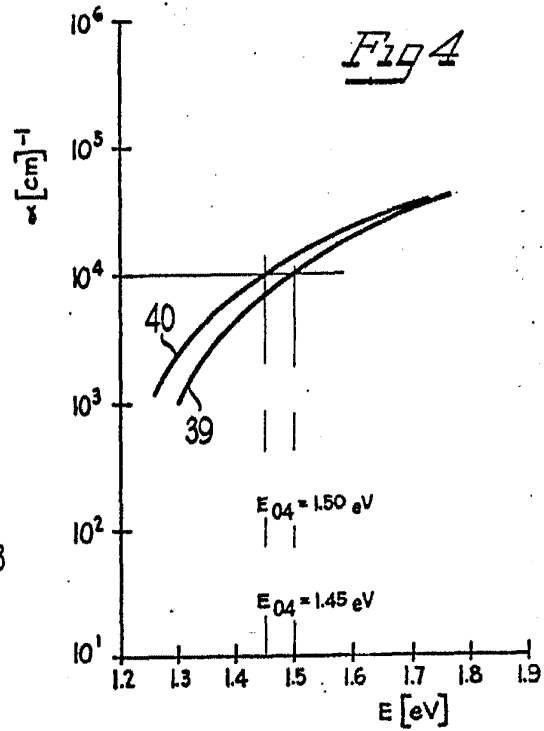
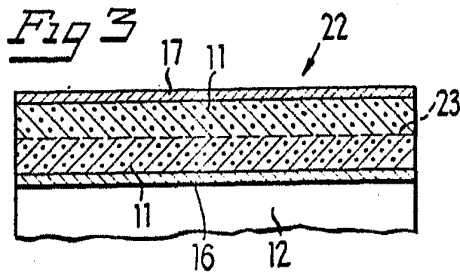
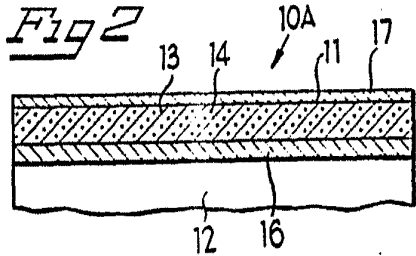
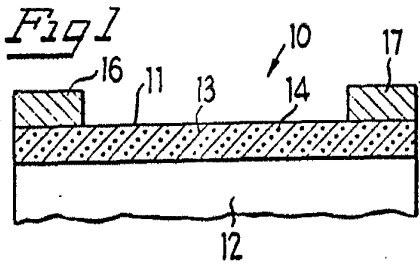
A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and 'P.P.'.

10

15

20

25



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 11 de octubre 1978
 BERNARDO UNGRIA