

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	478454/5	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	8-3-79	

Contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
887-353	16-3-78	Estados Unidos
67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01L 31/18	
64 TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO DE PREPARACION DE UNA PELICULA SEMICONDUCTORA.		
70 SOLICITANTE (S)		
ENERGY CONVERSION DEVICES INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1675 West Maple Road, TROY, Michigan 48084 USA.		
71 INVENTOR (ES)		
Stanford Robert Ovshinsky y Arun Madan de nacionalidad estadounidense el primero y británica el segundo.		
72 TITULAR (ES)		
73 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Un método de preparación de una película semiconductor
amorfa o similar, con propiedades fotoconductoras y/u
otras interesantes, consiste en depositar sobre un substrato
una película semiconductor amorfa sólida, por descomposición
mediante descarga luminiscente de un compuesto en una
atmósfera que independientemente contiene por lo menos
otro elemento alterante, donde se incorpora una multiplici-
dad de diferentes elementos alterantes a dicha película se-
miconductora amorfa durante la deposición de la misma, dan-
do un material semiconductor amorfo alterado con densidad
menor de estados localizados en el intervalo de energía del
mismo, de manera que se obtienen longitudes de difusión con-
siderablemente aumentadas para aplicación en células solares
y pueden agregarse efectivamente modificadores o dopantes
para producir películas semiconductoras amorfas de tipo p o
n de manera que las películas funcionan como los semiconductores
cristalinos similares.

5

10

15

20

COMPENDIO DE LA INVENCION

25

Esta invención se refiere a métodos que permiten la
reducción o eliminación de estados localizados en el inter-
valo de energía, tales como enlaces oscilantes, centros de
recombinación, etc, en películas semiconductoras amorfas
para proporcionar películas semiconductoras amorfas mejora-
das con características como las encontradas en los corres-

1 pondientes semiconductores cristalinos. Las películas amor-
fas implicadas encuentran su aplicación más importante en
los dispositivos productores de energía por radiación so-
lar y dispositivos de control de corriente, tales como la
5 barrera Schottky y dispositivos de conexión p-n incluidos
rectificadores, transistores o similares, en cuya fabrica-
ción se han utilizado hasta ahora cuerpos semiconductores
cristalinos.

Los principios implicados en la invención pueden ser
10 aplicados a diversos tipos de películas semiconductoras
amorfas, tanto gruesas como finas, con centros de recombi-
nación y otros estados localizados que impiden el control
de la conductividad de las mismas y son aplicables a las
películas semiconductoras amorfas realizadas con uno o más
15 elementos o combinaciones de elementos que son mezclas o
aleaciones de estos elementos. El silicio es la base de la
industria de semiconductores cristalinos de gran tamaño y
es el material que ha producido células solares cristalinas
de gran rendimiento (18 %) y caras y células solares poli-
20 cristalinas de bajo rendimiento (5,5 %) y baratas. Dado que
las películas amorfas de silicio, si fueran equivalentes a
las películas de silicio cristalinas, tendrían muchas ven-
tajas sobre estas últimas (por ejemplo menor precio de cos-
te, mayor superficie, mayor facilidad y rapidez de manufac-
25 tura, etc), el objeto principal de esta invención es superar

1 la barrera que hasta ahora ha impedido que los materiales
como el silicio amorfo presenten características similares
a las del silicio cristalino. Como esta invención ha supe-
rado lo que hasta ahora ha constituido un grave obstáculo
5 a la producción de películas de silicio amorfo útiles,
inicialmente trataremos de las películas de silicio, aunque
muchos aspectos de la invención son también aplicables a
la producción de películas de otros diversos materiales
semiconductores amorfos formados por elementos que compren-
10 den elementos individuales o mezclas o aleaciones de elemen-
tos de los Grupos III a VI del Sistema Periódico.

Cuando la tecnología de los semiconductores cristali-
nos alcanzó la fase comercial, se convirtió en la base de
la presente industria de manufactura de dispositivos conduc-
15 tores de gran tamaño. Esto fué debido a que los científi-
cos pudieron hacer crecer cristales de germanio y especial-
mente de silicio esencialmente libres de defectos y enton-
ces transformarlos en materiales extrínsecos con regiones
de conductividad de tipo p y de tipo n en ellos. Esto se
20 consiguió por difusión en estos materiales cristalinos puros de
cantidades del orden de partes por millón de materiales do-
pantes donadores o aceptores, introducidos como impurezas
de sustitución en los materiales cristalinos esencialmente
puros, para aumentar su conductividad eléctrica y controlar
25 el que fueran de conducción de tipo p o n. Los procedimien-

1 tos de fabricación para realizar conexiones p-n y crista-
les fotoconductores son extraordinariamente complejos, labo-
riosos y caros. Por lo tanto, estos materiales cristalinos
útiles en las células solares y en los dispositivos de con-
5 trol de la corriente se producen en condiciones controladas
muy cuidadosamente, haciendo crecer cristales individuales
de silicio o germanio y cuando se requieren conexiones p-n,
dopando estos cristales individuales con cantidades extraor-
dinariamente pequeñas y críticas de dopantes. Estos proce-
10 sos de crecimiento cristalino producen cristales tan relati-
vamente pequeños que las células solares requieren el monta-
je de centenares de cristales individuales para cubrir la
superficie deseada de solo un panel de células solares. La
cantidad de energía necesaria para construir una célula so-
15 lar en este proceso, la limitación causada por las limita-
ciones de tamaño de los cristales de silicio y la necesidad
de cortar este material cristalino han dado lugar a una
barrera económica imposible de salvar para el uso a gran
escala de las células solares semiconductoras cristalinas
20 para la conversión de energía.

 Por consiguiente, se ha realizado un esfuerzo conside-
rable para poner a punto procedimientos para depositar rá-
pidamente películas semiconductoras amorfas, que puedan
abarcas superficies relativamente grandes, si se desea, li-
25 mitadas solamente por el tamaño del equipo de deposición y

1 que puedan ser fácilmente dopadas para formar materiales
de tipo p y de tipo n de manera que puedan construirse dis-
positivos de conexión p-n equivalentes a los producidos por
sus contrapartidas cristalinas. Durante muchos años este
5 trabajo ha resultado prácticamente improductivo. Se encon-
tró que las películas amorfas de silicio o germanio (Grupo
IV) presentaban microvacíos, enlaces oscilantes y otros de-
fectos que producían una gran densidad de estados localiza-
dos en el intervalo de energía de las mismas. La presencia
10 de una gran densidad de estados localizados en el intervalo
de energía de las películas semiconductoras de silicio amor-
fo da lugar a un bajo grado de fotoconductividad y cortas
longitudes de difusión, haciendo que estas películas sean
inadecuadas para su aplicación a las células solares. Ade-
15 más, estas películas no pueden ser dopadas adecuadamente
ni modificadas de alguna otra forma para desplazar el ni-
vel de Fermi hasta las proximidades de las bandas de con-
ducción o valencia, haciéndolas inadecuadas para la cons-
trucción de barreras Schottky o conexiones p-n para aplica-
20 ciones en células solares y en dispositivos de control de
la corriente.

En un intento para reducir los problemas antes mencio-
nados que aparecen con el silicio y el germanio amorfos,
W.E. Spear y P.G. Le Comber del Carnegie Laboratory of
25 Physics, Universidad de Dundee, en Dundee, Escocia (Ingl-

1 terra), realizaron cierto trabajo sobre "Dopado Sustitutivo del Silicio Amorfo", publicado en Solid State Communications, vol. 17, págs. 1193-1196, 1975, con el fin de reducir los estados localizados en el intervalo de energía

5 en el silicio o germanio amorfos para que los mismos se aproximaran más al silicio o germanio cristalinos intrínsecos y con objeto de dopar sustitutivamente estos materiales amorfos con dopantes clásicos adecuados, como los usados en los materiales cristalinos, para hacerlos más extrínsecos y de tipos de conducción p o n. Esto se consiguió mediante deposición por descarga luminiscente de películas

10 de silicio amorfo, mediante un procedimiento que consistía en preparar una mezcla de silano gaseoso (SiH_4) y fosfina gaseosa (PH_3) para la conducción de tipo n o de diborano gaseoso (B_2H_6) para la conducción de tipo p y pasarla por un tubo de reacción donde la mezcla gaseosa se descomponía mediante una descarga luminiscente r.f. y se depositaba sobre un substrato a una temperatura del substrato de aproximadamente 500-600°K. El material así depositado sobre el substrato es un material amorfo constituido por silicio e

15 hidrógeno y fósforo o boro sustitutivos a concentraciones dopantes comprendidas aproximadamente entre 5×10^{-6} y 10^{-2} partes en volumen. Sin embargo, las características eléctricas conseguidas dopando estos materiales no alcanzan

20 los niveles que las harían comercialmente aceptables, por

25

1 ejemplo como dispositivos para células solares y dispositi-
tivos para el control de corriente, incluidos los dispositi-
tivos de conexión p-n eficaces y similares. Quedaba el prin-
cipal problema científico, es decir, los estados residuales
5 en el intervalo no podían ser eliminados.

Como se ha dicho antes, el silicio amorfo, y también
el germanio, está normalmente cuatro veces coordinado y
normalmente presenta microvacíos y enlaces oscilantes, pro-
duciendo estados localizados en el intervalo de energía.
10 Aunque se cree que no era conocido por los investigadores
citados, ahora se sabe que el hidrógeno del silano se com-
bina a una temperatura óptima con muchos de los enlaces
oscilantes del silicio durante la deposición por descarga
luminiscente, reduciendo sustancialmente la densidad de
15 los estados localizados en el intervalo de energía, con el
resultado de que el material amorfo se aproxima más al co-
rrespondiente material cristalino. Sin embargo, el efecto
del hidrógeno estaba limitado por la relación fija de hi-
drógeno a silicio en el silano, además de limitar el tipo
20 de puente de hidrógeno e introducción de nuevos estados
anti-enlazantes que pueden ser de importancia en estos ma-
teriales. Asimismo, como se ha indicado antes, la densidad
de los estados localizados no fué reducida suficientemente
para hacer que estas películas resultaran comercialmente
25 útiles en células solares o en dispositivos de control de

1 la corriente.

Después de la puesta a punto de la deposición por descarga luminiscente de silicio a partir de silano gaseoso, se trabajó sobre la deposición por bombardeo iónico de películas de silicio amorfo en una atmósfera de una mezcla de argon (requerida por el proceso de deposición por bombardeo iónico) e hidrógeno molecular, para determinar los efectos de este hidrógeno molecular sobre las características de la película depositada de silicio amorfo. Esta investigación indicó que el hidrógeno actúa como agente alterante que se enlaza de tal manera que reduce los estados localizados en el intervalo de energía. Sin embargo, el grado en el que se reducen los estados localizados del intervalo de energía en el proceso de deposición por bombardeo iónico resultó insuficiente para ser útil para fines comerciales. El grado de reducción de la densidad de estados localizados conseguido mediante este proceso de deposición por bombardeo iónico era mucho menor que el conseguido por el proceso de deposición de silano descrito antes, como era de esperar ya que los procesos de deposición por bombardeo iónico y vapor producen inherentemente películas amorfas con densidades de estados localizados mucho mayores que el proceso de deposición por descarga luminiscente. Esta es la razón de que, antes de esta invención, no se creía que los procesos de deposición por bombardeo iónico o vapor pudieran

1 producir con éxito películas semiconductoras amorfas que
funcionaran de forma equivalente a los materiales cristali-
linos similares utilizados en las células solares y en los
dispositivos de control de la corriente. Asimismo, el pro-
5 ceso de bombardeo iónico debe llevarse a cabo bajo ciertas
limitaciones críticas de las presiones parciales y como es-
tas presiones parciales son afectadas por la cantidad de
argón e hidrógeno gaseosos presente, la cantidad de gas mo-
lecular que puede ser introducida en la atmósfera de bombar-
10 deo iónico queda limitada en consecuencia.

La dificultad encontrada hasta ahora para reducir la
densidad de estados localizados en el intervalo de energía
de los materiales semiconductores amorfos como el silicio
y otros a los bajos niveles deseados, de manera que estos
15 materiales sean equivalentes a los correspondientes materia-
les cristalinos, creemos que puede explicarse de la siguien-
te forma. En o cerca del nivel de Fermi de estos materiales,
depositados por ejemplo por la descarga luminiscente de si-
lano, se encuentran dos protuberancias de estados de densi-
20 dad relativamente alta en el intervalo de energía que están
aparentemente relacionadas con la densidad de enlaces osci-
lantes residual. Están situadas sustancialmente alrededor
de 0,4 eV por debajo de la banda de conducción E_c y por
encima de la banda de valencia E_v . Cuando el silicio amor-
25 for obtenido por descarga luminiscente se dopa con fósforo

1 o boro, se cree que el nivel de Fermi sube o baja pero
la densidad de estados localizados indeseables permanece
tan alta que los tiempos de duración del portador son muy
cortos y los dopantes no pueden trasladar el nivel de Fermi
5 a una distancia suficientemente próxima a las bandas de
conducción o valencia, respectivamente, para producir una
conexión p-n efectiva. Así, la energía de activación de con-
ductividad para el silicio amorfo dopado obtenido por descar-
ga luminiscente no disminuye por debajo de unos 0,2 eV. El
10 hecho de que el nivel de Fermi no pueda ser trasladado más
cerca de los bordes de las bandas respectivas redujo aprecia-
blemente el fotovoltaje máximo obtenible en circuito abierto
de una conexión p-n en este silicio amorfo dopado obtenido
por descarga luminiscente, depositado a partir de silano. Ade-
15 más, la energía de activación residual limita la conductivi-
dad de la corriente continua a la temperatura ambiente de
este silicio amorfo dopado obtenido por descarga luminiscen-
te y este material presentaría una gran resistencia lámí-
nar si se dispusiera sobre una gran superficie, no siendo favore-
20 cida la resistencia por la movilidad del portador más bien
baja, que es menor que la del silicio cristalino en un factor
de 10^4 aproximadamente. Asimismo, cuando es conveniente mo-
dificar una película de silicio amorfo para formar una inter-
25 fase óhmica efectiva, por ejemplo entre una porción intrínse-
ca (sin dopar) de la misma y un electrodo metálico externo,

1 estas porciones modificadas de la película deben tener
una conductividad muy alta. Es evidente que los métodos pre-
vios de dopado de estas películas que producían una conducti-
vidad de solamente 10^{-2} (ohm.cm)⁻¹ no proporcionan una inter-
5 fase óhmica útil. (Por el contrario, esta invención permite
modificar las películas de silicio amorfo y otras mediante
la adición de materiales que aumentan la conducción, de ma-
nera que la conductividad aumenta a 10^{-1} (ohm.cm)⁻¹ o más,
lo que hace que las películas de esta invención sean por lo
10 menos diez veces mejores como interfases óhmicas entre otras
porciones de las películas y los electrodos metálicos).

Por lo tanto, esta deposición de la técnica anterior
de silicio amorfo a partir de silano, que ha sido alterada
por hidrógeno, en un intento para aproximarle más al sili-
15 cio cristalino y que ha sido dopado de forma similar a la
del silicio cristalino, todo ello durante la deposición
por descarga luminiscente, presenta características que en
todos los aspectos importantes son inferiores a las del si-
licio cristalino dopado y no puede ser utilizado con éxito
20 en lugar del silicio cristalino dopado.

Aunque los materiales semiconductores amorfos tienen
muchas opciones de enlace, el enlace del material semicon-
ductor amorfo, incluidos sus elementos, en la matriz amor-
fa sólida puede ser fundamentalmente por enlace covalente,
25 que es responsable de los enlaces fuertes, para mantener sus

1 tancialmente su integridad y su intervalo de energía. En
el sentido utilizado aquí, el enlace estructural normal
(EEN), que caracteriza a los materiales amorfos preparados
convencionalmente, es la condición donde cada átomo forma
5 el número óptimo de enlaces, tales como enlaces covalentes,
fundamentalmente responsables de la energía cohesiva del
sólido amorfo. El intervalo de energía ($E_C - E_V$) es la
diferencia entre la energía de los estados en la parte infe-
rior de la banda de conducción (E_C) y la parte superior de
10 la banda de valencia (E_V). Normalmente se mide ópticamente
y con frecuencia se denomina intervalo de banda óptica (E_O).
El intervalo de energía está determinado básicamente por
los materiales semiconductores amorfos sólidos que forman
la matriz amorfa y por las configuraciones estructurales
15 de los mismos.

Un material semiconductor amorfo sólido puede presen-
tar un amplio espectro de estados localizados en el inter-
valo de energía, incluidos estados de enlace y no enlace,
a los que nos referiremos aquí como configuraciones elec-
trónicas defectuosas o desviadas (CEDs), que ejercen un
20 efecto sobre el nivel de Fermi, la conductividad eléctrica
y la energía de activación eléctrica del material semicon-
ductor. Estas configuraciones electrónicas defectuosas pue-
den incluir impurezas sustitutivas y huecos, interscicios,
25 dislocaciones, etc, que pueden producirse principalmente en

1 los sólidos cristalinos debido a las restricciones periódicas en los mismos. En los materiales amorfos sólidos, pueden ocurrir relaciones orbitales tridimensionales que están generalmente prohibidas en los materiales cristalinos

5 debido a las restricciones periódicas en estos últimos. Otras configuraciones electrónicas defectuosas, especialmente en los materiales semiconductores amorfos de esta invención, pueden ser los microvacíos y los enlaces oscilantes, interacciones entre un enlace oscilante y su vecino

10 más próximo, parejas solitarias, interacciones pareja solitaria/pareja solitaria, interacciones entre una pareja solitaria y su vecino más próximo, parejas con alternancia de valencia, enlaces dativos o coordinados, compensación de cargas, polivalencia, compensación de parejas solitarias,

15 hibridación, enlaces de tres centros, enlaces π y otros, todos los cuales operan fijando y afectando al nivel de Fermi en el intervalo de energía de los materiales y controlan el proceso de conducción de los materiales semiconductores.

20 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 relaciones con el vecino más próximo de los elementos de la matriz amorfa, con las configuraciones electrónicas defectuosas antes mencionadas y con los centros eléctricamente

25

1 activos en la matriz amorfa. La energía de activación
eléctrica ΔE es habitualmente la diferencia de energías
entre el nivel de Fermi y el borde de banda más próximo
(banda de valencia o banda de conducción) y sin modifica-
5 ción su valor es frecuentemente del orden de la mitad del
intervalo de energía.

Los principios de esta invención son aplicables, entre
otros, a las matrices semiconductoras amorfas sólidas, in-
cluidos los elementos del Grupo IV con enlaces tetrahédri-
cos normales y estabilidad tridimensional, los elementos
10 del Grupo V con enlaces trivalentes normales y estabilidad
bidimensional (es decir, láminas) y elementos del Grupo VI
con enlaces divalentes normales y estabilidad unidimensio-
nal (es decir, cadenas y anillos). En términos generales,
15 los materiales amorfos de los Grupos V y VI no contienen
microvacíos ni enlaces oscilantes en el mismo grado que
los materiales amorfos del Grupo IV y los materiales amor-
fos del Grupo IV no contienen parejas solitarias como los
materiales amorfos de los Grupos V y VI. La presencia de ele-
20 mentos de los Grupos III o V en los semiconductores que
contienen elementos del Grupo VI reticula las cadenas de
los mismos y la presencia de elementos del Grupo IV en los
semiconductores que contienen elementos de los Grupos V
o VI reticulan las láminas del Grupo V o las cadenas y ani-
25 llos del Grupo VI, de manera que puede conseguirse una es-

1 tabilidad tridimensional en los semiconductores amorfos
que contienen los elementos de los Grupos V y VI. La ma-
triz semiconductorá amorfa implicada en esta invención
puede incluir combinaciones y aleaciones complejas entre
5 las que se encuentran los elementos y materiales antes men-
cionados, para adaptarse al intervalo de energía para los
fines físicos, térmicos y ópticos deseados, además de ser
capaz de ser independientemente alterada y modificada para
adaptarse a las configuraciones electrónicas para los fines
10 electrónicos deseados.

 Esta invención tiene que ver con la formación de una
película semiconductorá amorfa por deposición sobre un
substrato de una matriz huésped semiconductorá amorfa
sólida donde, por primera vez, la densidad de estados loca-
15 lizados en el intervalo de energía del material semiconduc-
tor amorfo se reduce de manera que es aproximadamenre equi-
valente a la del correspondiente material cristalino. Esta
característica básica de esta invención rompe la barrera
que ha impedido el funcionamiento de los materiales amorfos
20 como materiales cristalinos y representa una notable mejora
en este campo. Como resultado, los materiales amorfos pue-
den presentar varios atributos favorables de los materiales
semiconductores cristalinos; pueden proporcionar elevada
fotoconductividad y mayor movilidad, larga longitud de difu-
25 sión de los portadores, baja conductividad eléctrica intrín-

1 seca en la oscuridad, cuando se desee, y pueden ser modifi-
cados para desplazar el nivel de Fermi y proporcionar conduc-
tividad eléctrica sustancialmente extrínseca del tipo n o p
y similares. Por lo tanto, los materiales semiconductores
5 amorfo pueden actuar como materiales cristalinos y ser
útiles en dispositivos como las células solares y los dis-
positivos de control de la corriente, incluidos los dispo-
sitivos de conexión p-n, diodos, transistores y similares.

10 Los aspectos de procedimiento de esta invención pro-
porcionan películas semiconductoras amorfas, como pelcu-
las de silicio amorfo y similares, útiles en la producción
de dispositivos de control de la corriente y células sola-
res, donde las características deseadas de estas películas
se consiguen sin los inconvenientes y limitaciones antes
15 citados de los procedimientos antes descritos de descarga
luminiscente de silano gaseoso y deposición por bombardeo
iónico. En el procedimiento de las formas preferidas de es-
ta invención, la cantidad o cantidades del elemento o ele-
mentos que forman la película semiconductora amorfa básica
20 y la cantidad de los elementos alterantes que se cree que
reduce los estados localizados en el intervalo de energía
de la misma, son controlables independientemente. Asimismo,
son generados en una forma e incorporados a la película
amorfa de manera que son activados y reaccionan con el má-
25 ximo rendimiento y eficacia con la película amorfa. Además,

1 los materiales de partida utilizados para producir el o
los elementos que constituyen una película amorfa son ma-
teriales relativamente baratos. Además, en la forma prefe-
rida de esta invención, el procedimiento para conseguir una
5 película semiconductora amorfa con baja densidad de estados
localizados indeseables es un proceso rápido, fiable y
fácilmente controlable, adecuado para la producción con pre-
cisión de películas semiconductoras amorfas alteradas. La
calidad de la película semiconductora amorfa producida ha
10 sido mejorada considerablemente. Por ejemplo, la densidad
de estados localizados indeseables se ha reducido por lo
menos en un factor de 10 o más.

Aunque los principios de esta invención son aplicables
a los diversos materiales semiconductores amorfos antes men-
15 cionados, con fines ilustrativos y para indicar una realiza-
ción preferida de la invención, haremos referencia especí-
fica a una película semiconductora amorfa que utiliza si-
licio en la matriz semiconductora amorfa sólida que es alte-
rada y modificada y a un método de descomposición por des-
20 carga luminiscente para depositar la película sobre un subs-
trato. Aquí, un compuesto que contiene silicio como elemen-
to del mismo se descompone mediante descomposición por des-
carga luminiscente para depositar silicio amorfo sobre un
substrato, junto con la incorporación de una multiplicidad
25 de elementos alterantes durante la deposición por descarga

1 luminiscente para alterar las configuraciones electrónicas de los mismos y reducir la densidad de estados localizados en el intervalo de energía para que resulte más equivalente al del silicio cristalino.

5 Este empleo de una multiplicidad de elementos alterantes no solamente disminuye la densidad de estados localizados cerca del nivel de Fermi en el intervalo de energía con respecto a la descomposición por descarga luminiscente del silano antes mencionada, sino que también lo hace en mayor
10 grado y asimismo más cerca de la banda de conducción y de la banda de valencia que en el caso de la descomposición del silano por descarga luminiscente antes mencionada. Al reducir así la densidad de estados localizados (que incluyen enlaces oscilantes, vacíos, huecos y otros defectos) sustancialmente
15 a través del intervalo de energía, por primera vez se obtiene un sustituto aceptable del silicio cristalino, por lo que el semiconductor de silicio amorfo de esta invención puede presentar muchos de los atributos favorables de un semiconductor de silicio cristalino, como se ha expresado antes.
20 Los diferentes elementos alterantes incorporados a la matriz huésped de silicio amorfo durante la descomposición por descarga luminiscente del compuesto de silicio, de acuerdo con esta realización específica de la invención, son hidrógeno y flúor, que se cree que reducen diferentes estados localizados
25 del intervalo de energía.

1 En esta realización específica de la invención, el
compuesto de silicio está constituido por tetrafluoruro de
silicio (SiF_4) que proporciona el silicio para la matriz
huésped semiconductor amorfa y flúor como un elemento
5 alterante. Aunque el tetrafluoruro de silicio puede formar
un plasma en una descarga luminiscente, es extraordinaria-
mente difícil, si no imposible, depositar silicio a partir
de aquél. La atmósfera para la descarga luminiscente con-
tiene hidrógeno molecular (H_2) que se vuelve reactivo por
10 la descarga luminiscente transformándose en hidrógeno ató-
mico, iones hidrógeno o similares. Este hidrógeno reactivo
reacciona en la descarga luminiscente con el tetrafluoruro
de silicio descomponiéndolo rápidamente y depositando sili-
cio amorfo sobre el substrato. Al mismo tiempo, se liberan
15 flúor y diversos subfluoruros de silicio que se vuelven reac-
tivos por la descarga luminiscente. El hidrógeno reactivo y
el flúor reactivo son incorporados a la matriz huésped del
silicio amorfo a medida que éste está siendo depositado y
funcionan saciando o satisfaciendo los enlaces oscilantes
20 y otros defectos y, además, alteran la matriz semiconductor
de tal manera que disminuye el número de defectos formados.
Por lo tanto, estos elementos alterantes reducen sustancial-
mente la densidad de los estados localizados en el interva-
lo de energía, aumentando los resultados beneficiosos ante-
25 riores. Pueden utilizarse otros compuestos y elementos compen

1 sadores siguiendo los principios de esta invención y nos
referiremos a ellos más adelante. En pocas palabras, estos
compuestos pueden incluir otros elementos del Grupo IV co-
mo germanio, elementos del Grupo V como arsénico, elementos
5 del Grupo VI como selenio y combinaciones de los mismos.
Los elementos alterantes, además de hidrógeno y flúor, pue-
den ser otros elementos halogenados del Grupo VII como clo-
ro, elementos de las tierras raras como gadolinio, erbio y
europio, metales de transición como wolframio y elementos
10 de los Grupos III y IV como boro y carbono.

 Como la densidad de estados localizados en el inter-
valo de energía de la matriz huésped semiconductor amor-
fa es reducida de acuerdo con esta invención hasta ser apro-
ximadamente equivalente a la de un semiconductor cristalino,
15 la matriz huésped semiconductor amorfa puede ser modifi-
cada o dopada fácilmente, a voluntad, para cambiar las con-
figuraciones electrónicas de la misma e introducir diferen-
tes estados localizados en el intervalo de energía, como
en los semiconductores cristalinos. Algunos de los elementos
20 modificadores pueden actuar como donadores o aceptores para
desplazar el nivel de Fermi y otros pueden actuar como sensi-
bilizantes para aumentar la fotoconductividad. Esto puede
conseguirse mediante la incorporación de elementos modifica-
dores a la matriz huésped semiconductor amorfa durante
25 la deposición por descarga luminiscente de la misma y esto

1 puede implicar la incorporación de los elementos modifica-
dores en cantidades variables, incluidas pequeñas cantida-
des (partes por millón). Estos elementos modificadores pue-
den operar alterando la matriz semiconductor amorfa desde
5 una conducción básicamente intrínseca a una conducción ex-
trínseca, para desplazar el nivel de Fermi del intervalo de
energía hacia la banda de conducción o la banda de valencia
para proporcionar conducción de tipo n o de tipo p y para
sensibilizar o aumentar la fotoconductividad de la matriz
10 huésped semiconductor amorfa.

Los elementos modificadores pueden ser elementos del
Grupo V como fósforo y arsénico para proporcionar conducción
de tipo n y elementos del Grupo III como boro, aluminio,
galio e indio para proporcionar conducción de tipo p. Otros
15 elementos incorporados en pequeñas cantidades a la matriz
huésped semiconductor amorfa, incluidos, por ejemplo,
el boro enlazado no tetrahédricamente y otros, pueden fa-
cilitar la modificación o dopado por los elementos modifi-
cadores del Grupo III de la matriz huésped semiconductor
20 amorfa para la conducción del tipo p. Los elementos modifi-
cadores también pueden ser elementos sensibilizantes como
cinc, cobre, oro, plata, manganeso, para aumentar la foto-
conductividad de la matriz huésped semiconductor amorfa.
Los elementos modificadores, incluidos los metales de tran-
25 sición como níquel, incorporados a la matriz huésped se-

1 miconductora amorfa pueden actuar aumentando la conduc-
tividad eléctrica de la misma.

5 En los procedimientos antes descritos de deposición
de silicio que implican la descarga luminiscente de silano
gaseoso y la deposición por bombardeo iónico de películas
de silicio amorfo, se creía hasta ahora que solamente po-
día utilizarse un único elemento alterante para reducir la
densidad de estados localizados en el intervalo de energía,
a saber, el hidrógeno sometido a los procesos de deposición
10 fijos implicados. De acuerdo con esta invención, se ha des-
cubierto que se consiguen sustanciales reducciones de la den-
sidad de estados localizados, muchos de los cuales también
actúan como centros de recombinación, utilizando dos o más
elementos alterantes que se complementan uno a otro. Por
15 ejemplo, se cree que el flúor y el hidrógeno actúan como ele-
mentos alterantes complementarios que reducen los estados
localizados del intervalo de energía en un grado marcadamen-
te superior al que podría alcanzarse mediante la utilización
de cualquier cantidad de uno solo de ellos.

20 En cualquier película semiconductor amorfa, el nivel
de Fermi no puede ser movido casi completamente hasta la
banda de valencia o conducción necesaria para obtener una
buena conexión p-n a no ser que la densidad de los estados
localizados en el intervalo de energía sea muy baja. En el
25 dopado intentado de la deposición por descarga luminiscente

1 de las películas de silicio a partir de silano antes des-
crito con un dopante de n-conductividad, el nivel de Fermi
se movió solamente hasta dentro de 0,2 eV de la banda de
5 conducción, lo que hace que la película no sea de ninguna
utilidad comercial en las células solares o en los dispo-
sitivos de control de la corriente. En esta invención, por
ejemplo, la adición de un dopante de la conductividad n, co-
mo el arsénico, a una película de silicio amorfo hace reco-
rrer al nivel de Fermi todo el camino hasta la banda de
10 conducción. La adición de n-dopante como el arsénico a una
película de silicio amorfo desplaza el nivel de Fermi hasta
un punto próximo a la banda de conducción porque la incor-
poración de los elementos alterantes complementarios, hidró-
geno y flúor, ha reducido la densidad de estados localiza-
15 dos indeseables en el intervalo de energía, especialmente
en la mitad superior de dicho intervalo. Por lo tanto, se
obtiene una buena película de silicio amorfo de conductividad
tipo n. Para obtener una buena película de silicio amorfo
de conductividad tipo p, es necesario reducir sustancialmen-
20 te los estados localizados de la mitad inferior del interva-
lo de energía. Para este último fin se requiere un elemento
alterante distinto del hidrógeno y el flúor o añadidos a
estos. Por ejemplo, el boro en coordinación no tetrahédrica
puede reducir la densidad de los estados localizados en la
25 mitad inferior del intervalo de energía, permitiendo dopar

1 con éxito una película de silicio amorfo con los materia-
les dopantes de conductividad p convencionales.

En la producción de células solares de gran rendimien-
to, es favorable una gran región de agotamiento para aumen-
5 tar la absorción de fotones que crean parejas electrón-hue-
co. Se obtiene una gran región de agotamiento en una pelícu-
la intrínseca que posee una densidad relativamente baja
de estados localizados en el intervalo de energía. Esta pe-
lícula semiconductora amorfa es útil en una célula solar
de barrera Schottky. Sin embargo, cuando se desea formar
10 una conexión p-n, es necesario agregar agentes dopantes mo-
dificadores de la conducción, es decir dopantes aceptores,
para trasladar el nivel de Fermi cerca de la banda de valen-
cia en una parte de la película y dopantes donadores en otra
15 parte de la película para trasladar el nivel de Fermi cerca
de la banda de conducción para formar una conexión p-n efec-
tiva en la célula solar. En este caso, se agrega a la pelí-
cula una cantidad relativamente pequeña (partes por millón)
de dopante. Como se ha indicado anteriormente, una baja den-
20 sidad de estados localizados indeseables (con la consiguien-
te baja densidad de centros de recombinación) permite dopar
eficazmente la película semiconductora amorfa implicada pa-
ra formar así conexiones p-n eficaces, útiles en las foto-
células. Para aumentar las propiedades fotoconductoras de
25 las películas semiconductoras amorfas todavía más, la baja

1 densidad de estados localizados hace fácilmente posible
también la adición de agentes sensibilizantes como cinc
y cobre para aumentar la duración del portador. Si se desea
una gran conductividad en la oscuridad, generalmente se
5 agregan cantidades mucho mayores del agente modificador de
la conducción a la porción de la película que se desea ha-
cer conductora n o p.

 En resumen, para poner de manifiesto la importancia
de la invención, creemos que permite la fabricación de pe-
10 lículas semiconductoras amorfas que son más similares a las
películas cristalinas para uso en la manufactura de células
solares y dispositivos de control de corriente que incluyen
conexiones p-n y similares, a pesar del dogma anteriormente
aceptado de que no podían producirse materiales semiconduc-
15 tores amorfos de forma equivalente a sus contrapartidas cris-
talinas. Además, estas películas son producidas en condicio-
nes en las que la cantidad y tipo de enlace de los elemen-
tos alterantes incorporados a la película son controlados
independientemente. Además, esta invención proporciona pelí-
20 culas semiconductoras amorfas de bajo precio de coste, gran
rendimiento y gran superficie. Finalmente, las películas
producidas para proporcionar máxima carga, separación del
portador y recogida para células solares dan unos rendimien-
tos de conversión de energía tan altos que deben contribuir
25 materialmente a la solución del problema de la escasez de

1 energía con que se enfrenta el mundo en un grado mayor cada año.

Los objetos, ventajas y características antes descritos y otros de esta invención resultarán más evidentes mediante la memoria que sigue, las reivindicaciones y los dibujos.

La Figura 1 es un diagrama de un aparato para la descomposición por descarga luminiscente de un compuesto para depositar una matriz huésped amorfa sólida y alterar y modificar la misma.

La Figura 2 es una sección a través de una porción del aparato ilustrado en la Figura 1, tomada esencialmente a lo largo de la línea 2-2 de la Figura 1.

La Figura 3 es una vista parcial de un dispositivo fotosensible, como el encontrado en un tambor Xerox, que incluye una película semiconductor amorfa preparada de acuerdo con esta invención.

La Figura 4 es una vista parcial de un dispositivo de fotodetección que incluye una película semiconductor amorfa preparada de acuerdo con esta invención.

La Figura 5 es una vista parcial de una realización de una célula solar para ilustrar una aplicación de la película semiconductor amorfa preparada de acuerdo con esta invención y dirigida a un dispositivo de barrera Schottky.

La Figura 6 es una célula solar p-i-n que incluye una

1 película semiconductora amorfa preparada de acuerdo con esta invención.

5 La Figura 7 es una vista parcial de una célula solar de conexión p-n utilizando una película semiconductora amorfa preparada de acuerdo con esta invención.

La Figura 8 es un dispositivo fotovoltaico de heteroconexión, que incluye una película semiconductora amorfa preparada de acuerdo con esta invención.

10 La Figura 9 es un gráfico que contiene las curvas que representan la conductividad eléctrica en la oscuridad, σ (Ωcm)⁻¹, en función de la inversa de la temperatura, $10^3/T$, para diversas relaciones de tetrafluoruro de silicio a hidrógeno, SiF_4/H_2 , en el gas de reacción, para mostrar la disminución de la conductividad eléctrica al aumentar el contenido en hidrógeno del gas de reacción.

15 La Figura 10 es un gráfico que contiene las curvas de las diversas relaciones de SiF_4/H_2 en el gas reaccionante, dando (a) la conductividad eléctrica en la oscuridad a la temperatura ambiente, σ_D (Ωcm)⁻¹ y (b) la energía de activación eléctrica, ΔE (eV).

20 La Figura 11 es un gráfico que contiene la curva de las diversas relaciones de SiF_4/H_2 en el gas de reacción, dando la E_{04} (eV), la energía de los fotones para la cual el coeficiente de absorción es $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

25 La Figura 12 es un gráfico que contiene las curvas pa-

1 ra diversas relaciones de SiF_4/H_2 en el gas reaccionante,
que dan la fotoconductividad, $\sigma_p = \sigma_L - \sigma_D$ ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹, donde
 σ_L es la conductividad eléctrica bajo la luz y σ_D es la
5 conductividad eléctrica en la oscuridad, para dos tipos de
radiación incidente, donde σ_p se mide (a) bajo una radia-
ción en condiciones AM-1, energía incidente de 90 mWcm^{-2} y
(b) bajo radiación monocromática, radiación a $\lambda = 600 \text{ nm}$
con una densidad de flujo incidente de $N_0 = 6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

La Figura 13 es un gráfico donde (a) la curva es una
10 representación de la radiación monocromática incidente,
 $h\nu$ (eV), donde h es una constante y ν es inversamente pro-
porcional a la longitud de onda, en función de la expresión
de la fotocorriente

15
$$\left[\frac{i_p h\nu}{eN_0 (1-R)} \right]^{1/2}$$

y donde la intersección E_0 define el intervalo óptico y
(b) la curva es un gráfico del intervalo óptico E_0 (eV),
para diferentes relaciones de SiF_4/H_2 en el gas reaccionante.

20 La Figura 14 es un gráfico que representa la cantidad
de modificación o dopado de una película de $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$ de
esta invención en las direcciones p y n , (a) en función de la
conductividad eléctrica en la oscuridad, σ_D y (b) en fun-
ción de la energía de activación eléctrica, ΔE .

25 La Figura 15 es un gráfico que representa la densidad

1 de los estados localizados en el intervalo de energía,
N(E), en función de la energía de los electrones, E(eV) en
el intervalo de energía. T_s es la temperatura del subs-
trato.

5 El método y el aparato para depositar la matriz hués-
ped semiconductor por deposición por descarga luminiscente,
ilustrado esquemáticamente en las Figuras 1 y 2, incluye
una carcasa 10 que proporciona una cámara de vacío 11, una
cámara de entrada 12 y una cámara de salida 13. Un elemento
10 de soporte catódico 14 está montado en la cámara de vacío
11 a través de un aislante 15 y va cubierto perimétricamen-
te por un manguito aislante 16 y una pantalla de espacio
oscuro 17. Al extremo interno del elemento de soporte ca-
tódico 14 va fijado un substrato 18 mediante un mango 19 que
15 puede ser roscado sobre el elemento de soporte catódico 14
en contacto eléctrico con el mismo. El elemento de soporte
catódico 14 va provisto de un pocillo que recibe un calen-
tador eléctrico 20 para calentarlo y una sonda 21 sensible
a la temperatura para medir la temperatura del elemento de
20 soporte catódico 14. La sonda 21 de temperatura se utiliza
en conexión con el control de la energización del calenta-
dor 20 para mantener el elemento de soporte catódico 14 y
con ello el substrato 18 a las temperaturas seleccionadas
deseadas.

25 El aparato también incluye un electrodo 23 que está

1 fijado a la cámara de vacío 11 de la carcasa 10 separado
del elemento de soporte catódico 14. El electrodo 23 va
provisto de una rejilla 24 que a su vez lleva un substrato
25. El electrodo 23 también va provisto de un pocillo para
5 recibir un calentador eléctrico 26 y de un pocillo que re-
cibe una sonda de temperatura 27. La sonda de temperatura
27 se utiliza en conexión con el control de la energiza-
ción del calentador 26 para mantener el electrodo 23 y por
lo tanto el substrato 25 a las temperaturas seleccionadas
deseadas. El espacio en la cámara de vacío 11 entre el ele-
10 mento de soporte catódico 14 y el electrodo 23 proporciona
las condiciones para la descarga luminiscente entre ellos,
con objeto de producir un plasma. El cátodo está eléctrica-
mente conectado a una fuente de energía que comprende una
15 fuente de energía R.F. o C.C. que es regulable y el electro-
do 23 está conectado a tierra para que se produzca entre
ellos la descarga luminiscente deseada. La cámara de vacío
11 es evacuada por una bomba de vacío 30 a través de un se-
parador de partículas 31 y un manómetro 32 indica la pre-
20 sión de la cámara de vacío 11 que se utiliza en conexión
con el control de la bomba de vacío.

 La cámara de entrada 12 de la carcasa 10 va provista
preferiblemente de una multiplicidad de conductos 34 para
la introducción en la carcasa 10 de los materiales que han
25 de ser mezclados en ella y depositados en la cámara de va-

1 cfo 11 por la descomposición producida por la descarga lu-
miniscente entre el cátodo 14 y el electrodo 23 sobre los
substratos 18 y 25. Si se desea, la cámara de entrada 12
5 puede estar localizada en un punto alejado del punto de
premezcla de los gases, antes de introducirlos en la cámara
de vacío 11 de la carcasa 10. Los materiales se introducen
en los conductos 34 a través de filtros o dispositivos pu-
rificadores 35 bajo el control de las válvulas 36. Las vál-
vulas 36 controlan la velocidad de admisión de los materia-
10 les a la cámara de vacío 11. Cuando ha de utilizarse un ma-
terial que no se encuentra en forma gaseosa sino en forma
líquida o sólida, puede ser dispuesto dentro de un envase
forrado 37 como se indica en 38, siendo calentado el mate-
rial 38 por el calentador 39 para aumentar su presión de
15 vapor y proporcionar vapores del mismo en el envase 37.
A través de un tubo sumergido 40 se alimenta al material 38
un gas adecuado que arrastra los vapores del material 38 y
los transporta a través del filtro o dispositivo purifica-
dor 35 a su conducto asociado 34 para su introducción en
20 la cámara de vacío 11. La cámara de entrada 12 y la cámara
de salida 13 están provistas de rejillas 42 para confinar
el plasma en la cámara de vacío 11 principalmente entre el
cátodo 14 y el electrodo 23.

25 Los materiales introducidos a través de los conductos
34 y mezclados en la cámara de entrada 12 son sometidos a

1 descomposición por descarga luminiscente entre el cátodo
14 y el electrodo 23, en la cámara de vacío 11, de manera
que se consigue la descomposición deseada por descarga
luminiscente y la formación de una matriz huésped amorfa
5 sobre los substratos 18 y/o 25 y la incorporación del alte-
rante y/o materiales modificadores deseados.

Durante el funcionamiento del aparato ilustrado en
las Figuras 1 y 2, el sistema se bombea primero hasta una
presión inferior a unos 20 militorr antes de la descompo-
sición. Se introduce tetrafluoruro de silicio gaseoso (SiF_4)
10 en la cámara de entrada 12 a través de uno de los conductos
34 y el hidrógeno molecular gaseoso (H_2) se introduce en la
cámara de entrada 12 a través de otro de los conductos 34,
siendo premezclados los dos gases en la cámara de entrada 12.
15 La mezcla gaseosa se introduce en una proporción constante
de unos 5-10 scc/minuto en la cámara de vacío 11, cuya pre-
sión se mantiene aproximadamente entre 1 y 2 torr. La pre-
sión parcial en la cámara de vacío 11 y los gases intro-
ducidos en ella forman una atmósfera que contiene estos
20 gases. Se genera un plasma en dicha atmósfera entre los subs-
tratos 18 y 25, utilizando una corriente continua a un vol-
taje superior a 1000 voltios o mediante energía de radiofre-
cuencia de unos 50 wátios, que opera a 13,56 MHz o a otra
frecuencia deseada.

25 Aunque se obtiene un plasma auto-sustentado para las

1 mezclas gaseosas de SiF_4 , $\text{SiF}_4 + \text{Ar}$, $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$, sin embar-
go la deposición de una película de silicio sobre los subs-
tratos 18 y 25 solamente ocurre con la última mezcla que
contiene $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$. La introducción de H_2 es muy importante
5 para conseguir una buena deposición de la película. Esto es
debido a que en la región del plasma entre los substratos
18 y 25, las moléculas de hidrógeno H_2 se disocian en sus
especies atómicas o iónicas. Los átomos o iones H son reac-
tivos y poseen energía en exceso para la recombinación di-
recta. Esta energía es disipada en una colisión inelástica
10 en la que intervienen las moléculas de SiF_4 , con el resul-
tado de que estas últimas se descomponen en diversas espe-
cies como átomos, subfluoruros, radicales libres y iones,
estables e inestables, del silicio y del flúor. Esta des-
composición en silicio se produce en un medio muy activo
15 que contiene hidrógeno reactivo y flúor reactivo. Las pro-
piedades de las películas de silicio depositadas sobre los
substratos 18 y 25 varían considerablemente con la relación
de SiF_4 y H_2 en la mezcla inicial, lo que se explica de
20 forma consistente sobre la base de la inclusión de H y F
en el depósito final del silicio amorfo. Se produce la des-
composición de las películas amorfas (la matriz huésped de
silicio amorfo sólido) y se deposita a una temperatura no-
minal del substrato de unos 380°C , aunque es posible que
25 la temperatura real del substrato sea algo más baja.

1 La conductividad eléctrica de las películas deposi-
tadas por descarga luminiscente puede ser descrita por la
ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{(\Delta E)}{kT} \right] + \sigma'_0 \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]$$

5 El primer término de la ecuación describe la conduc-
ción de los portadores térmicamente generados a los esta-
dos extendidos por encima de E_c (la banda de conducción) o
por debajo de E_v (la banda de valencia). El segundo térmi-
no de la ecuación representa la conducción por salto den-
tro de los estados localizados de la banda de energía y
éste es predominante cuando la densidad de estados locali-
zados es grande, como en el caso del silicio inalterado o
similares. El pre-exponente del primer término de la ecua-
ción anterior está representado por:

15 $\sigma_0 = e\mu_e N(E_c) kT \exp(\delta/k)$ para los electrones
y $\sigma_0 = e\mu_h N(E_v) kT \exp(\delta/k)$ para los huecos
donde (E_c) y (E_v) son las densidades efectivas de los
estados en el borde de movilidad de la banda de conducción
20 E_c y en el borde de movilidad de la banda de valencia E_v ,
respectivamente. μ_e y μ_h son las movilidades de los elec-
trones y los huecos, respectivamente, en los estados exten-
didos. δ describe la dependencia con la temperatura de los
bordes de la banda y k es una constante.

25 La Figura 9 muestra una serie de curvas para $\log \sigma$ en

1 función de $10^3/T$ para varias muestras que contienen las
relaciones indicadas, de SiF_4/H_2 en el gas de reacción, a
saber: 99:1, 80:1, 30:1 y 15:1. Es evidente que a medida
que aumenta el contenido de H_2 en la mezcla gaseosa, el me-
5 canismo de conducción en las películas pasa de un proceso
inactivado que implica el salto a un proceso activado bien
definido que implica a los portadores térmicamente genera-
dos. Las muestras con las relaciones 99:1 y 80:1 pueden ser
descritas por el segundo término de la ecuación anterior
10 que implica el salto y las mezclas que contienen las relacio-
nes de 30:1 y 15:1 pueden ser descritas por el primer tér-
mino de la ecuación anterior que implica a los portadores
de carga térmicamente generados. Así, se ve que la conducti-
vidad eléctrica a la temperatura ambiente de las diversas
15 muestras aumenta sustancialmente a medida que aumenta el
contenido de H en las muestras.

La Figura 10 describe los parámetros (a) conductividad
en la oscuridad a la temperatura ambiente σ_D , (b) energía
de activación ΔE y (c) el pre-exponente σ_0 . Como puede ver-
20 se en (b), las muestras con las relaciones 99:1 y 80:1 es-
tán inactivadas, como se ha discutido antes, mientras que
las otras muestras con las relaciones 30:1 y 15:1 están
activadas. Para obtener ΔE y σ_0 para valores de SiF_4/H_2
superiores a 80:1, se han trazado las tangentes a las cur-
25 vas correspondientes en la Figura 9 a la temperatura ambiente.

1 Esta figura muestra claramente que se produce una transi-
ción en los mecanismos de conducción en el intervalo $30/1 <$
SiF₄/H₂ $< 80/1$. Como se indica en (c) el factor σ_0 cambia en
seis órdenes de magnitud. La conductividad en la oscuridad
5 a la temperatura ambiente σ_D disminuye notablemente debido
a que aumenta el contenido de H₂ en la mezcla. A una rela-
ción de SiF₄/H₂ de 15:1 aproximadamente se produce un míni-
mo en la conductividad eléctrica σ_D y la conductividad
eléctrica σ_D aumenta al reducirse todavía más esta relación.

10 La Figura 11 pone de manifiesto que el intervalo de
energía o banda E₀₄ (definido como la energía de los fotones
a la cual el coeficiente de absorción $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$) aumen-
ta a medida que disminuye la relación SiF₄/H₂. Existe una
correlación entre la relación de SiF₄/H₂ en la mezcla ga-
seosa y la relación de Si/H y de Si/F en la película depo-
15 sitada, aunque estas correlaciones pueden no ser una corre-
lación de 1 a 1. Cuando se forman aleaciones, la E₀₄ aumen-
ta ya que cada vez se incorpora más hidrógeno a la película
cuando disminuye la relación SiF₄/H₂. Esto da lugar a un
20 aumento en el número de enlaces Si-H y como estos enlaces
son más fuertes que los enlaces Si-Si, aumenta la E₀₄. Es-
te aumento en la incorporación de hidrógeno dentro de la pe-
lícula depositada se refleja en cambios en las propiedades
ópticas y eléctricas, como describen las Figuras 9 a 11.

25 Las muestras menos hidrogenadas (99:1 y 80:1) presen-

1 tan una conducción inactivada, siendo la conducción de
tipo n y dando una densidad de estados localizados superior
a $10^{19} \text{ cm}^{-3} (\text{eV})^{-1}$. La conducción de estas muestras está do-
5 minada por los saltos de electrones situados alrededor del
nivel de Fermi. A medida que disminuye la relación SiF_4/H_2 ,
se observa en las Figuras 9 y 10 que la conductividad eléc-
trica disminuye en varios órdenes de magnitud y tiene lugar
un cambio a una energía de activación bien definida. Estas
muestras se mantienen en el tipo n y el mecanismo de conduc-
10 ción es una conducción electrónica dentro de los estados
extendidos en la banda de conducción. La transición anterior
desde una conducción por salto a una conducción bien activa-
da es debida a la incorporación de hidrógeno y flúor a la
película de silicio amorfo. Los estados localizados proceden
15 de diversas fuentes, como enlaces oscilantes, vacíos, defec-
tos, etc. Al aumentar la inclusión de hidrógeno, son satis-
fechos los enlaces oscilantes alterándose la matriz semicon-
ductora de tal manera que se reduce la densidad de estados
localizados. Cuando tiene lugar una reducción suficiente, se
20 produce una transición en el mecanismo de conducción, del ti-
po antes descrito.

Se sabe en general que en la parte débilmente absorben-
te del espectro de energía, tal que αd es inferior a 1, don-
de α es el coeficiente de absorción (cm^{-1}) y d (micras) es
25 el espesor de la película, la fotocorriente en la película pue

1 de ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{I_p \nu h}{e N_0 (1-R)} \right]^{1/2} = \text{constante} \times (h\nu - E_0)$$

5 donde I_p = fotocorriente, h = constante de Planck, ν = inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación incidente, N_0 = densidad de flujo incidente de la radiación, R = coeficiente de reflexión, e = carga electrónica, E_0 = intervalo óptico. La Figura 13(a) es un gráfico de estos parámetros. Extrapolando a la región recta bien definida se
10 llega a una intersección sobre el eje $h\nu$, que da el intervalo óptico, E_0 . La Figura 13(b) muestra la variación de E_0 con la relación SiF_4/H_2 . Se produce un aumento general del intervalo óptico, E_0 , al aumentar la incorporación de hidrógeno y esto concuerda bien con la variación de E_{04} al variar
15 la relación SiF_4/H_2 . Se obtienen películas muy fotoconductoras cuando la relación SiF_4/H_2 es alrededor de 10:1. Esto se pone de manifiesto en la Figura 12(a) y (b) para dos tipos de radiación incidente, donde σ_p está representada en función de la relación de SiF_4/H_2 en el gas. Cuando estas películas se sometieron a una radiación AM-1 prolongada, no se observó ningún cambio fotoestructural con respecto a sus propiedades.

20 Como se ha dicho antes, la deposición por descarga luminiscente de la película de silicio amorfo a partir de tetrafluoruro de silicio en una atmósfera que contiene hidrógeno, donde el hidrógeno y el flúor se vuelven reactivos por
25

1 la descarga luminiscente y se incorporan a la película
alterándola, produce resultados drásticamente mejorados so-
bre las películas de silicio formadas por descarga luminis-
cente de silano. Esto está ilustrado gráficamente en la Fi-
5 gura 15 donde está representada para los dos tipos de pelí-
culas la densidad de los estados, $N(E) \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, en función
de la energía de los electrones $E(\text{eV})$ entre la banda de con-
ducción E_c y la banda de valencia E_v . La curva de trazo con-
tinuo muestra la película depositada a partir de silano
10 (SiH_4) a una temperatura del sustrato de unos 520°K y la
curva de puntos muestra la película depositada a partir de
tetrafluoruro de silicio (SiF_4) en una atmósfera que contie-
ne hidrógeno, H_2 , con una relación SiF_4/H_2 en el gas de 10:1,
a una temperatura del sustrato de unos 550°K .

15 Se observa en primer lugar que la densidad de estados
localizados de la película de SiF_4/H_2 es considerablemente
menor que la de la película de SiH_4 , siendo la primera del
orden de $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ y la última del orden de $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.
Estas densidades de los estados están determinadas por el efec-
20 to de campo y estos números representan los límites superio-
res. También se observa en la Figura 15 que la película de
 SiH_4 tiene una protuberancia prácticamente a 0,4 eV del in-
tervalo de energía, que, mediante subsiguiente dopado, impi-
de el desplazamiento del nivel de Fermi por dopado mucho más
25 allá de este punto y no más allá de un valor del intervalo

1 de energía de 0,2 eV. Sin embargo, en la película de SiF_4/H_2
de esta invención, la protuberancia es completamente elimi-
nada de manera que el nivel de Fermi puede ser desplazado
sustancialmente hasta la banda de conducción E_c . Esto es de-
5 bido al uso combinado de hidrógeno y flúor como elementos
alterantes de la película semiconductora de esta invención
y constituye un importante factor de la invención. Por lo
tanto, en la película de SiF_4/H_2 producida es posible modi-
ficar o dopar fácilmente la película para desplazar el nivel
10 de Fermi sustancialmente a voluntad.

En la película producida de SiH_4 , también hay una pro-
tuberancia en el valor 1,2 eV en el intervalo de energía que
impide el desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda
de valencia E_v . Utilizando otros elementos alterantes duran-
15 te la deposición por descarga luminiscente de la película
de SiF_4/H_2 , también puede obtenerse una curva correspondiente
a la curva de puntos que se extiende hacia la banda de valen-
cia. Estos otros elementos alterantes pueden ser, por ejem-
plo, boro no tetrahédricamente enlazado, de manera que con
20 estos elementos alterantes el nivel de Fermi puede ser tam-
bién adicionalmente desplazado sustancialmente hasta la ban-
da de valencia mediante dopado adecuado. Esta nueva reduc-
ción de los estados localizados en el intervalo próximo a
la banda de conducción y a la banda de valencia hace que la
25 película semiconductora amorfa de esta invención sea sustan-

1 cialmente equivalente a los semiconductores cristalinos,
de manera que el material semiconductor amorfo de esta in-
vención puede ser modificado o dopado fácilmente como los
semiconductores cristalinos para obtener todos los atributos
5 favorables de estos últimos.

A este respecto, se hace referencia a la Figura 14,
donde está ilustrada la modificación o dopado del material
semiconductor de esta invención con arsina (AsH_3) hacia la
conductividad de tipo n y con diborano (B_2H_6) hacia la con-
ductividad de tipo p. En la Figura 14 (a), el semiconductor
10 sin dopar de esta invención tiene una conductividad eléctrica
de $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ aproximadamente y en la Figura 14 (b) tie-
ne una energía de activación eléctrica de aproximadamente
0,6 eV. Cuando el material semiconductor es dopado con arsi-
na en pequeñas cantidades, del orden de partes por millón,
15 la conductividad eléctrica en la oscuridad aumenta sustan-
cialmente lo que hace que el nivel de Fermi pueda ser fácil
y rápidamente desplazado a la banda de conducción con un gra-
do mínimo de modificación o dopado. Asimismo, como muestra
la Figura 14 (b), la energía de activación eléctrica ΔE es
20 sustancialmente reducida empleando pequeñas cantidades de
dicho dopante o modificador.

Sin embargo, cuando se emplea diborano como dopante
hacia la conductividad de tipo p, se requieren cantidades
25 relativamente grandes de material dopante o modificador. Es-

1 te dopante de tipo p actua primero reduciendo la conducti-
vidad eléctrica en la oscuridad y aumentando la energía de
activación eléctrica hasta un punto donde la relación de
diborano a $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$ asciende a 10^{-4} aproximadamente. Al
5 mismo tiempo, aumenta la energía de activación eléctrica.
Después, las posteriores disminuciones de la relación actuan
aumentando la conductividad eléctrica y disminuyendo la ener-
gía de activación eléctrica, como se observa en la Figura 14.
Hacia la conductividad de tipo p se requiere una cantidad
10 considerablemente mayor de agente dopante, siendo debido
esto a la densidad de estados cerca de la banda de valencia.
Como se ha dicho antes, el grado de dopado hacia la conducti-
vidad de tipo p puede ser disminuído sustancialmente utili-
zando otro material alterante para reducir la densidad de
15 estados cerca de la banda de valencia.

Así, de acuerdo con esta invención, el uso de SiF_4/H_2
como gases a descomponer por la descarga luminiscente, ade-
más de disminuir la densidad de los estados en el intervalo
de energía, proporciona también un fácil desplazamiento al
20 nivel de Fermi con pequeñas cantidades de dopantes o modifi-
cadores por lo menos hasta la banda de conducción. Los do-
pantes o modificadores arsina y diborano son suministrados
por conductos 34 apropiados a la cámara de entrada 12, donde
pueden ser premezclados con la mezcla gaseosa de $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$,
25 de manera que son incorporados a la película de silicio amor-

1 fo a medida que la misma está siendo depositada por descar-
ga luminiscente en la cámara de vacío 11. La descarga lumi-
niscente descompone estos gases en diversas especies, como
átomos, radicales libres y iones, tanto estables como inesta-
5 bles, entre los que se encuentran el arsénico procedente de
la arsina o el boro procedente del diborano, que son incor-
porados como modificadores a la película amorfa mientras es-
ta última está siendo depositada.

Debido a la naturaleza de las películas semiconducto-
10 ras amorfas de esta invención, que se semejan sustancialmen-
te a los semiconductores cristalinos, con una conductividad
eléctrica en la oscuridad relativamente baja, una conductivi-
dad eléctrica a la luz o fotoconductividad relativamente
alta, facilidad de modificación o dopado para conducción de
15 tipo n y p y desplazamiento del nivel de Fermi hasta las ban-
das de conducción y valencia y mayor movilidad de despla-
zamiento del portador, incluida la movilidad de los huecos y
la movilidad electrónica, es posible por primera vez cons-
truir dispositivos semiconductores amorfos comercialmente
20 aceptables. En las Figuras 3 a 8 se ilustran esquemáticamen-
te algunos ejemplos de estos dispositivos.

La Figura 3 ilustra esquemáticamente un fragmento de
un dispositivo fotosensible como el encontrado en un tambor
Xerox, que comprende una película semiconductor amorfa alte-
25 rada 51, obtenida de acuerdo con esta invención, que está

1 depositada sobre un substrato metálico 50. El substrato me-
tálico 50 es muy conductor y está seleccionado para esta-
blecer un contacto óhmico 52 con la película semiconductor
amorfa 51. El material semiconductor amorfo de este ejemplo
5 tiene una conductividad de tipo n. Preferiblemente, al depo-
sitar la película 51 sobre el substrato 50 se deposita n^+
como se indica en 51', con objeto de formar una conexión 52'
a n^+ que garantiza un bajo contacto óhmico entre la película
51 y el substrato 50. En el tambor Xerox, la película 51 es-
10 tá normalmente cargada y la película de la invención retiene
su carga debido a su conductividad eléctrica en la oscuridad
relativamente baja. Sin embargo, cuando la película se some-
te a la radiación luminosa para formar la imagen, su conduc-
tividad eléctrica aumenta donde ha sido irradiada y libera la
15 carga que se encuentra allí, lo que es posible debido a la
conductividad eléctrica a la luz o fotoconductividad relati-
vamente alta de las películas de esta invención. Las diferen-
cias en las partes cargadas y no cargadas de la película con-
trolan el virador aplicado a la película para que forme imá-
20 genes adecuadas en el proceso xerográfico.

La Figura 4 ilustra esquemáticamente un dispositivo
fotodetector que incluye una película semiconductor amorfa
51 de esta invención, aplicada o depositada sobre un substrato
metálico 50 en 52. Se aplica a la película semiconductor 51
25 una película metálica 53 transmisora de la luz, para formar

1 un electrodo para la misma.

La película 53 presenta buena conductividad eléctrica, igual que el substrato 50, Los electrodos 55 estan dispuestos para aplicar un voltaje a través de la película 53 y el substrato 50, que normalmente está bloqueado debido a la conductividad eléctrica en la oscuridad relativamente pequeña de la película 51. Sobre la película 53 y los electrodos 55 puede aplicarse una capa anti-reflectante 56. Cuando se aplica una radiación incidente al dispositivo de la fig. 4, éste último conducirá la corriente debido a la conductividad eléctrica a la luz o fotoconductividad relativamente alta de la película de la invención. Así, la corriente en el circuito puede ser controlada de acuerdo con la cantidad de radiación incidente aplicada al dispositivo. Para asegurar el contacto óhmico entre la película 51, que presenta conductividad tipo n, y la película metálica 53 y el substrato 50, la película 51 se modifica o dopa n^+ en 51', estando indicadas en 52' y 54' las superficies entre la película 51 y las porciones n^+ -dopadas 51'.

La fig. 5 es un esquema de una célula solar del tipo de barrera Schottky. Comprende un substrato metálico 50 sobre el que está depositada en 52 una película semiconductora 51 de acuerdo con esta invención. Para garantizar un buen contacto óhmico entre la película semiconductora 51 y el substrato metálico 50, la película 51 está muy dopada n^+ como se indica en 51', estando indicada en 52' la unión de la película 51 y la porción 51' altamente dopada de la misma. En 59 se deposita una película metálica 58 sobre la pe-

1 película semiconductora 51 y la película metálica 58 es transparente a la radiación solar y es de un material metálico de buena conductividad eléctrica y elevada función de trabajo como, por ejemplo, platino, paladio, cromo, iridio o rodio. Sobre la superficie de la
5 película metálica 58 se encuentra un electrodo 60 de rejilla que presenta buena conductividad eléctrica. La función del electrodo de rejilla 60 es recoger uniformemente la corriente de la capa metálica 58. Sobre la película metálica 68 y el electrodo 60 está depositada una capa anti-reflectante 61 que es transparente.

10 En la interfase 59 se forma una barrera Schottky mediante contacto de la película metálica 58 con la película amorfa 51. La barrera Schottky genera una región de carga espacial en el material semiconductor 51 que penetra en el mismo desde la interfase. La región de carga espacial también se denomina región de agotamiento y
15 preferiblemente se extiende a lo largo de toda la anchura de la película semiconductora 51. Los portadores creados en cualquier punto de la película 51, como resultado de la absorción de la radiación solar, son barridos por el campo eléctrico de la región de agotamiento para entrar en el substrato metálico 12 o en la película
20 la metálica 58. De esta forma, se produce una corriente fotovoltaica que puede ser introducida en un circuito conectado al substrato metálico 50 y al electrodo de rejilla 60.

25 En la fig. 6 se ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico y más especialmente una célula solar p-i-n. Comprende una película semiconductora 66 preparada de acuerdo con esta invención

1 depositada sobre un substrato metálico 65. La película semicon-
ductora 66 incluye una porción 67 que esta dopada o modificada pa-
ra hacerla de tipo n, una porción central 68 que es esencialmente
intrínseca aunque es ligeramente de tipo n, y una porción 69 modifi-
5 cada o dopada de tipo p. Sobre la película semiconductor 66 está
depositada una película metálica transparente 70, operando el sub-
trato 65 y la película 70 como electrodos para conducir la corrie-
te generada por el dispositivo fotovoltaico. Con objeto de formar
un contacto óhmico entre el substrato metálico 65 y la porción 67
10 n-dopada, ésta última está altamente n^+ -dopada, como se indica en
67'. Analogamente, para formar un contacto óhmico con la película
metálica 70, la porción p-dopada 69 de la película semiconductor
está altamente p^+ -dopada, como se indica en 69'.

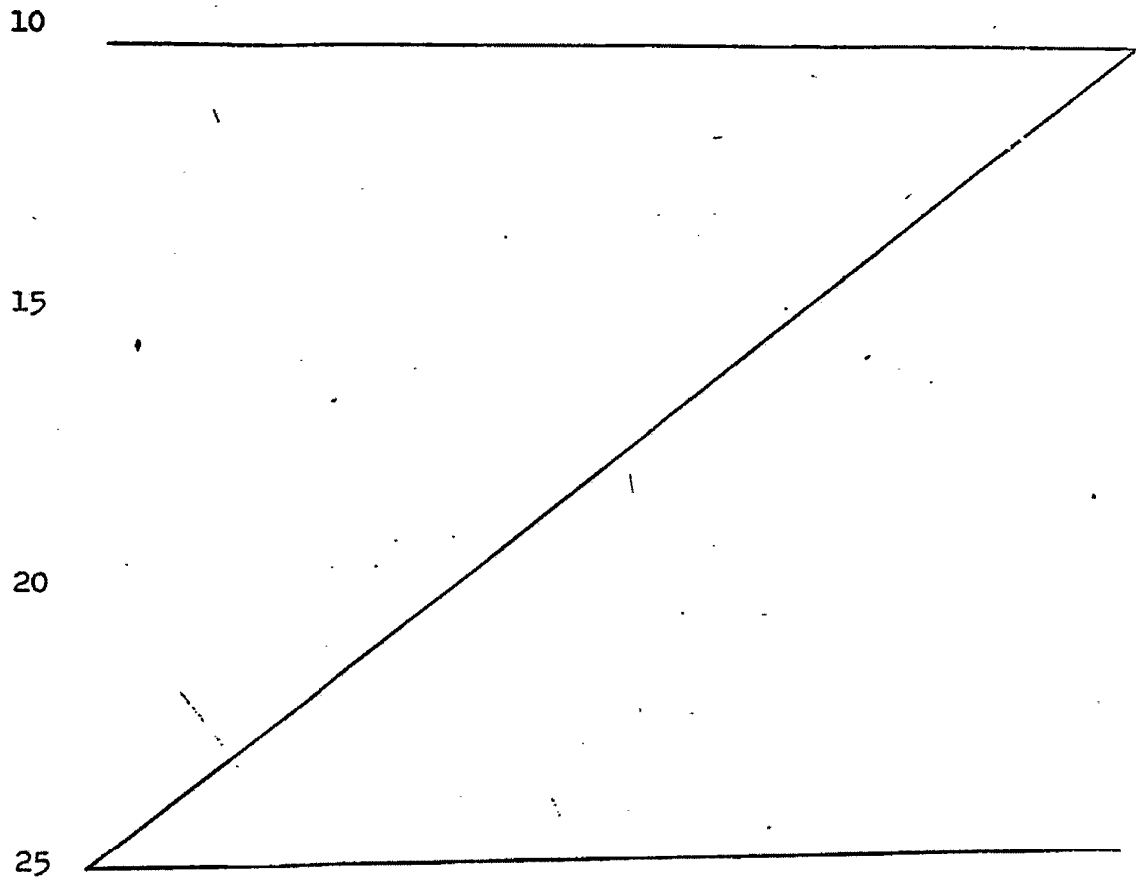
En una célula solar p-i-n de este tipo, como resultado de la
15 igualación en los niveles de Fermi entre las porciones 69, 67 y 68
existe una carga espacial negativa en la porción 69 y una carga es-
pacial positiva en la porción 67 y se forma un potencial incorpor-
do entre las porciones 69 y 68, y 67 y 68 y también se forma una re-
gión de agotamiento en la porción intrínseca 68. Preferiblemente,
20 la región de agotamiento se prolonga a través de la porción intri-
seca 68 y, por lo tanto, cualquier protador generado en la porción
intrínseca 68 por absorción de radiación solar será barrido hasta
el canto eléctrico de la región de agotamiento y recogido como co-
rriente eléctrica.

25 En la fig. 7 se ilustra un dispositivo para célula solar de
conexión p-n. Este dispositivo fotovoltaico comprende un substrato

1 metálico 75 y un material semiconductor amorfo 76, obtenido de acuerdo con esta invención. La película semiconductora 76 incluye una porción 77 que establece contacto con el substrato metálico 75 y que está altamente n^+ -dopada para establecer contacto óhmico en
5 78 con la porción 79 que está n-dopada. La película también comprende una porción 80 que está p-dopada para formar una conexión 81 p-n entre las porciones 79 y 80. La capa 80 p-dopada está además altamente p^+ -dopada como se indica en 80', de manera que forma un contacto óhmico con una película metálica transparente 83 que
10 está en contacto con la película semiconductora 76. Durante el funcionamiento de este dispositivo fotovoltaico, la radiación solar entra en el dispositivo a través de la película metálica transparente 83 y parte de esta radiación solar es absorbida en la película semiconductora 76 formando parejas electrón-hueco. Estos portadores de corriente se difunden después a la conexión 81 p-n y si
15 llegan a la región de carga espacial de la conexión p-n antes de recombinarse, son recogidos y contribuyen a la corriente generada por el dispositivo.

20 La fig. 8 es una ilustración esquemática de un dispositivo fotovoltaico de hetero-conexión que comprende una película semiconductor amorfa 88 preparada de acuerdo con esta invención. La película presenta conductividad tipo n y está provista de una porción 86 altamente n^+ -dopada donde se pone en contacto con un substrato metálico 85 para formar un contacto óhmico 87 para la película
25 amorfa 88. El dispositivo también incluye una película semiconduc

1 tora 89 que se une a la película 88 en 90. La película 89 puede
ser de un material distinto del de la película 88 y tiene un
gran intervalo de banda de manera que es transparente a la ra-
diación solar que incide sobre la misma. Las diferencias en el
5 intervalo de banda entre las películas 88 y 89 proporcionan una
gran barrera de potencial en las proximidades de la unión 90, que
forma una heterounión, para la generación de un alto voltaje de
circuito abierto. Las diferencias en el intervalo de banda produ-
cen un doblado de la banda en la heterounión 90. El mate-



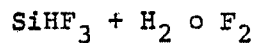
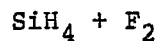
1 rial semiconductor 89 está muy dopado para proporcionar
un contacto esencialmente óhmico con los electrodos 91.
Debido a que la película semiconductor 89 está muy dopada,
5 el campo eléctrico generado por la barrera de potencial en
la heterounión 90 no penetra sustancialmente en la película
la 89 pero penetra sustancialmente en la película 88. Por
consiguiente, la mayor parte de la región de carga espacial,
es decir, la región de agotamiento, será generada en
la película semiconductor 88. La radiación solar que es
10 absorbida dentro de la región de agotamiento en la película
semiconductor 88 genera portadores de electrón-hueco que
serán barridos por el campo eléctrico hasta el electrodo 91
o hasta el substrato 85, generando así la corriente eléctrica
del dispositivo.

15 En la formación de dispositivos, como en las Figuras 3
a 8, la composición de los gases que están descomponiéndose
puede ser modificada rápidamente de manera que puede fabricarse
cualquier secuencia deseada de capas con diferentes
características, tales como tipo p y tipo n, tipo p⁺ y tipo
20 n⁺, sustancialmente intrínsecos, mediante el procedimiento
de descarga luminiscente de esta invención.

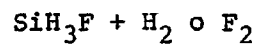
Como ya se ha dicho, pueden utilizarse otros compuestos
distintos del tetrafluoruro de silicio para descomponerse
por descarga luminiscente en una atmósfera de hidrógeno.
25 Por ejemplo, el silano (SiH₄) puede descomponerse en una

1 atmósfera que contiene hidrógeno para producir una dismi-
nución sustancial de la densidad de estados en el inter-
valo de energía con respecto a la obtenida simplemente por
la descomposición por descarga luminiscente del silano.

5 En la descomposición por descarga luminiscente de
un compuesto que contiene silicio, en la que intervienen
diferentes elementos alterantes, como hidrógeno y flúor,
además de utilizar tetrafluoruro de silicio en una atmósfe-
ra que contiene hidrógeno ($\text{SiF}_4 + \text{H}_2$), pueden utilizarse
10 otros compuestos y atmósferas como, por ejemplo:

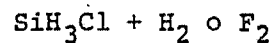
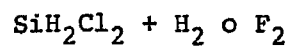
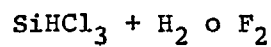
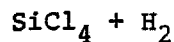


15

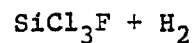


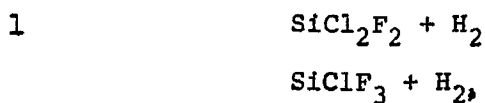
donde el hidrógeno y el flúor forman los elementos alteran-
tes incorporados a la matriz huésped de silicio semicon-
ductor amorfo.

20 Otros ejemplos de compuestos y elementos de la atmós-
fera son:



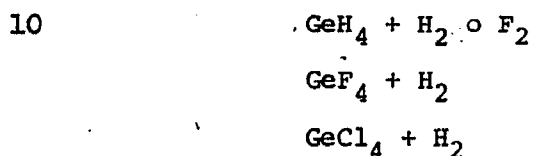
25





donde el cloro, el hidrógeno y el flúor son los elementos alterantes incorporados a la matriz huésped de silicio amorfo.

5 En lugar de utilizar el elemento del Grupo IV, silicio (Si), puede utilizarse otro elemento del Grupo IV como germanio (Ge) por descomposición por descarga luminiscente de los siguientes compuestos en la atmósfera indicada:



15 donde el elemento básico de la matriz huésped es el germanio (Ge) y los elementos alterantes son hidrógeno, flúor y cloro que se incorporan para producir la alteración.

 En otra forma de la invención, pueden descomponerse por descarga luminiscente los compuestos $\text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{Se}$, en una atmósfera que contiene H_2 o F_2 , para formar una aleación de arsénico-selenio en la que intervienen elementos de los Grupos V y VI, que son alterados por hidrógeno o flúor para obtener los beneficiosos resultados de esta invención.

20 Todavía en otra forma de esta invención, el AsH_3 puede ser descompuesto por descarga luminiscente en una atmósfera que contiene H_2 o F_2 para formar una matriz amorfa
25 de arsénico (un elemento del Grupo V) que es alterada por

1 la inclusión de hidrógeno y/o flúor.

En otro aspecto de esta invención, se descomponen los compuestos $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3$ en una atmósfera que contiene H_2 o F_2 , para formar una matriz huésped semiconductor amorfa constituida por una aleación de galio-arsénico que está alterada por la inclusión de hidrógeno y/o flúor. La aleación de la matriz huésped amorfa incluye elementos de los Grupos III y V.

2 Otro ejemplo es la descomposición por descarga luminiscente de los compuestos $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ y PH_3 en una atmósfera que contiene H_2 o F_2 . Así se obtiene una aleación de indio-fósforo que está alterada por la inclusión de hidrógeno y/o flúor, conteniendo la aleación semiconductor amorfa elementos de los Grupos III y V.

15 En otro ejemplo de esta invención, capaz de resistir altas temperaturas, los compuestos B_2H_6 y NH_3 en una atmósfera conteniendo H_2 o F_2 pueden formar una matriz huésped semiconductor amorfa que contiene una aleación de boro-nitrógeno que es alterada por la inclusión de hidrógeno y/o flúor.

20 En este mismo aspecto, los compuestos SiH_4 y C_2H_6 en una atmósfera que contiene H_2 o F_2 forman una matriz huésped que contiene una aleación de silicio-carbono que es alterada por la inclusión de hidrógeno y/o flúor.

25 También en este aspecto, los compuestos SiF_4 y C_2H_6

1 en una atmósfera que contiene H_2 o F_2 , forman un semiconductor amorfo que contiene una aleación de silicio-carbono que es alterada por la inclusión de hidrógeno y/o flúor.

5 Para conseguir la modificación o dopado de tipo n, además de utilizar arsina (AsH_3) también puede utilizarse fosfina (PH_3), amoniaco (NH_3) o similares, como gas que suministra fósforo y nitrógeno como donadores. Aquí el fósforo y el nitrógeno incluidos en la película son obtenidos a partir de estos gases.

10 Además de utilizar diborano (B_2H_6) para la modificación o dopado de tipo p, puede utilizarse, por ejemplo, $Ga(CH_3)_3$ o $(C_2H_5)_3Al$ o similares. Aquí, el galio y el aluminio incluidos en la película se obtienen de estos gases.

15 Aunque se han descrito varias formas de esta invención con fines ilustrativos, otras formas pueden resultar evidentes a los expertos en este campo gracias a esta descripción y, por lo tanto, esta invención debe ser limitada solamente por el alcance de las cláusulas del apéndice.

20 Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un método de preparación de una película semiconductor que comprende una matriz huésped semiconductor amorfa sólida que incluye por lo menos un elemento y con

1 configuraciones electrónicas que presentan un intervalo
de energía y una densidad de estados localizados en dicho intervalo,
cuyo método consiste en depositar sobre un substrato una matriz
huésped semiconductor amorfa sólida, que contiene por lo
5 menos un elemento, por descomposición por descarga luminis-
cente de un compuesto que contiene por lo menos dicho ele-
mento y por lo menos un elemento alterante, en un vacío
parcial, con una atmósfera que contiene independientemente
por lo menos un elemento alterante no derivado del com-
10 puesto, donde por lo menos uno de dichos elementos alteran-
tes de dicho compuesto, independientemente contenidos en
la citada atmósfera, es incorporado a la matriz huésped se-
miconductor amorfa durante la deposición de la misma, for-
mando un material semiconductor amorfo alterado con confi-
15 guraciones electrónicas alteradas con una densidad redu-
cida de estados localizados en el intervalo de energía.

2. Un método según la reivind. 1, donde los elemen-
tos alterantes se hacen reactivos por la descarga luminis-
cente.

20 3. Un método según la reivind. 1, en el que se con-
trolan las cantidades relativas del citado compuesto y de
los elementos alterantes.

4. Un método según la reivind. 1, donde se controla
la temperatura de deposición de la matriz huésped semicon-
25 ductora amorfa sólida.

1 5. Un método según la reivind. 1, donde los elementos alterantes son diferentes.

5 6. Un método según la reivind. 5, donde los elementos alterantes están constituidos por hidrógeno y flúor como mínimo.

7. Un método según la reivind. 5, donde los elementos alterantes están constituidos por lo menos por elementos de las tierras raras, elementos de los metales de transición, cloro, boro o carbono.

10 8. Un método según la reivind. 1, donde el elemento como mínimo de la matriz huésped semiconductor amorfa es silicio.

15 9. Un método según la reivind. 1, donde el elemento como mínimo de la matriz huésped semiconductor amorfa es germanio.

10. Un método según la reivind. 1, donde el elemento como mínimo de la matriz huésped semiconductor amorfa es un elemento del Grupo III.

20 11. Un método según la reivind. 1, donde el elemento como mínimo de la matriz huésped semiconductor amorfa es un elemento del Grupo V.

25 12. Un método según la reivind. 1, donde el elemento como mínimo de la matriz huésped semiconductor amorfa es un elemento del Grupo VI.

13. Un método según la reivind. 1, donde el compuesto

1 comprende tetrafluoruro de silicio y el elemento alterante contenido independientemente en la atmósfera es hidrógeno.

5 14. Un método según la reivind. 1, donde la atmósfera para la descomposición por descarga luminiscente contiene independientemente un elemento modificador que se incorpora a dicha matriz huésped semiconductor amorfa durante la formación de la misma, dando un material semiconductor amorfo modificado con configuraciones electrónicas modificadas con la introducción de estados localizados en el intervalo de energía.

10 15. Un método según la reivind. 14, donde el material semiconductor amorfo modificado es tal que el nivel de Fermi es movido a las proximidades de la banda de valencia o de la banda de conducción.

15 16. Un método según la reivind. 15, donde el elemento modificador se obtiene a partir de arsina durante la deposición por descarga luminiscente de la matriz huésped semiconductor amorfa.

20 17. Un método según la reivind. 15, donde el elemento modificador se obtiene a partir de fosfina, amoníaco, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ o $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$.

25 18. Un método según la reivind. 14, donde el elemento modificador se hace reactivo por la descarga luminiscente.

19. Un método según la reivind. 14, donde los elemen-

1 tos alterantes y el elemento modificador se hacen reactivos
por la descarga luminiscente.

5 20. Un método según la reivindicación 14, donde se
controlan las cantidades relativas de compuesto y de elemen
to modificador.

21. Un método según la reivindicación 14, donde el
elemento modificador comprende elementos del Grupo V o ele-
mentos del Grupo III para la conducción de tipo p o n.

10 22. Un método según la reivindicación 14, donde el
elemento modificador es cinc, cobre, oro, plata o manganeso
para aumentar la fotoconductividad.

23. Un método según la reivindicación 14, donde el
elemento modificador es un elemento de los metales de tran-
sición para aumentar la conductividad eléctrica.

15 24. Un método según las reivindicaciones anteriores,
cuya película comprende una matriz huésped semiconductor
amorfa, sólida, que incluye por lo menos un elemento y con
configuraciones electrónicas que presentan un intervalo de
energía y una densidad de estados localizados en dicho in-
20 tervalo, cuyo método consiste en depositar sobre un subs-
trato una matriz huésped semiconductor amorfa sólida que
comprende por lo menos un elemento, por descomposición por
descarga luminiscente de un compuesto que contiene dicho
elemento como mínimo y por lo menos un elemento alterante,
25 en un vacío parcial, con una atmósfera que contiene inde-

1 pendiente por lo menos un elemento alterante diferente
del elemento alterante del compuesto antes citado, donde el
elemento alterante contenido independientemente en la atmós-
fera facilita la descomposición por descarga luminiscente
5 del citado compuesto y la deposición de dicha matriz hués-
ped semiconductor amorfa y donde el elemento alterante co-
mo mínimo del citado compuesto es incorporado a la matriz
huésped semiconductor amorfa durante la deposición de la
misma, formando un material semiconductor amorfo alterado con
10 configuraciones electrónicas alteradas, con una densidad re-
ducida de estados localizados en el intervalo de energía.

25. Un método según la reivindicación 24, donde los
elementos alterantes se hacen reactivos por la descarga lu-
miniscente.

15 26. Un método según la reivindicación 24, donde el
elemento como mínimo de la matriz huésped semiconductor
amorfa es silicio y el elemento alterante como mínimo incor-
porado a la misma es flúor.:

20 27. Un método según la reivindicación 24, donde dicho
compuesto contiene silicio y flúor y la atmósfera contiene
hidrógeno.

28. Un método según la reivindicación 27, donde dicho
compuesto contiene tetrafluoruro de silicio.

25 29. Un método según las reivindicaciones anteriores
para la preparación de una película semiconductor que com-

1 prende una matriz huésped semiconductor amorfa sólida, que
incluye silicio y que presenta configuraciones electrónicas
con un intervalo de energía y una densidad de estados local-
5 lizados en dicho intervalo, cuyo método consiste en deposi-
tar sobre un substrato una matriz huésped semiconductor
amorfa sólida que contiene silicio, por descomposición por
descarga luminiscente de un compuesto que contiene silicio
y un elemento alterante que incluye flúor, donde dicho ele-
10 mento alterante de dicho compuesto es incorporado a la ma-
triz huésped semiconductor amorfa durante la deposición de
la misma, formando un material semiconductor amorfo altera-
do con configuraciones electrónicas alteradas con una densi-
dad reducida de estados localizados en el intervalo de ener-
gía.

15 30. Un método según la reivindicación 24, donde la at-
mósfera para la descomposición por descarga luminiscente
contiene independientemente un elemento modificador que es
incorporado a la matriz huésped semiconductor amorfa duran-
te la formación de la misma, en proporciones de partes por
20 millón, formando un material semiconductor amorfo modifica-
do con configuraciones electrónicas modificadas con la in-
troducción de estados localizados en el intervalo de ener-
gía.

25 31. Un método según la reivindicación 30, donde el ma-
terial semiconductor amorfo modificado es tal que el nivel

1 de Fermi se mueve a las proximidades de la banda de valencia o de la banda de conducción.

5 32. Un método según la reivindicación 30, donde el elemento modificador se hace reactivo por la descarga luminiscente.

10 33. Un método según las reivindicaciones anteriores, para la preparación de una película semiconductor que comprende una matriz huésped semiconductor amorfa sólida, que incluye por lo menos un elemento y con configuraciones electrónicas que presentan un intervalo de energía y una densidad de estados localizados en dicho intervalo, cuyo método consiste en depositar sobre un sustrato una matriz huésped semiconductor amorfa sólida que incluye por lo menos un elemento, por descomposición por descarga luminiscente de una pluralidad de compuestos, conteniendo cada uno de ellos por lo menos el elemento como mínimo antes citado y por lo menos un elemento alterante, donde dichos elementos alterantes de dichos compuestos son incorporados a la matriz huésped semiconductor amorfa durante la deposición de la misma, formando un material semiconductor amorfo alterado con configuraciones electrónicas alteradas, con una densidad reducida de estados localizados en el intervalo de energía.

15 20 25 34. Un método según la reivindicación 33, donde dichos elementos alterantes se hacen reactivos por la descarga luminiscente.

1 35. Un método según la reivindicación 33, donde dichos elementos alterantes son diferentes.

 36. Un método según la reivindicación 35, donde dichos elementos alterantes contienen por lo menos hidrógeno y flúor.
5

 37. Un método según la reivindicación 33, donde la pluralidad de compuestos comprende tetrafluoruro de silicio y silano.

 38. Un método según la reivindicación 33, donde la atmósfera para la descomposición por descarga luminiscente contiene independientemente un elemento modificador que es incorporado a dicha matriz huésped semiconductor amorfa durante la formación de la misma, formando un material semiconductor amorfo modificado con configuraciones
10 electrónicas modificadas con la introducción de estados localizados en el intervalo de energía, de tal manera que el nivel de Fermi se mueve a las proximidades de la banda de valencia o de la banda de conducción.
15

 39. Un método según la reivindicación 38, donde el elemento modificador se hace reactivo por la descarga luminiscente.
20

 40. Un método según la reivindicaciones anteriores, para la preparación de una película semiconductor que comprende una matriz huésped semiconductor amorfa sólida, que incluye por lo menos un elemento y con configuraciones
25

1 electrónicas que comprenden un intervalo de energía y una
 densidad de estados localizados en dicho intervalo, cuyo
 método consiste en depositar sobre un substrato una matriz
 huésped semiconductor amorfa sólida que comprende por lo
5 menos un elemento, por descomposición por descarga luminis-
 cente de una pluralidad de compuestos, conteniendo cada
 uno de ellos el citado elemento y por lo menos otro elemen-
 to alterante, en un vacío parcial, con una atmósfera que
 contiene independientemente por lo menos un elemento alte-
10 rante no derivado de los compuestos, donde dicho elemento
 o elementos alterantes de los compuestos y los contenidos
 independientemente en la atmósfera son incorporados a la
 matriz huésped semiconductor amorfa durante la deposición
 de la misma, formando un material semiconductor amorfo al-
15 terado con configuraciones electrónicas alteradas, con den-
 sidad reducidas de estados localizados en el intervalo de
 energía.

 41. Un método según la reivindicación 40, donde los
 citados elementos alterantes se hacen reactivos por la des-
20 carga luminiscente.

 42. Un método según la reivindicación 40, donde los
 citados elementos alterantes son diferentes.

 43. Un método según la reivindicación 42, donde los
 citados elementos alterantes comprenden por lo menos hidró-
25 geno y flúor.

1 44. Un método según la reivindicación 40, donde la
pluralidad de compuestos comprende tetrafluoruro de silicio y silano y los elementos alterantes independientemente
5 contenidos en la atmósfera comprenden por lo menos hidrógeno o flúor.

 45. Un método según la reivindicación 40, donde la
atmósfera para la descomposición por descarga luminiscente
contiene independientemente un elemento modificador que es
incorporado a dicha matriz huésped semiconductor amorfa
10 durante la formación de la misma, formando un material semiconductor amorfo modificado con configuraciones electrónicas
modificadas, con introducción de estados localizados
en el intervalo de energía de manera que el nivel de Fermi
se mueve a las proximidades de la banda de valencia o de
15 la banda de conducción.

 46. Un método según la reivindicación 45, donde el
elemento modificador se hace reactivo por la descarga luminiscente.

 47. Un método según las reivindicaciones anteriores,
20 para la preparación de una película semiconductor que comprende una matriz huésped semiconductor aleada amorfa sólida,
que incluye una pluralidad de elementos y con configuraciones electrónicas que presentan un intervalo de energía y una densidad de estados localizados en dicho intervalo,
25 cuyo método consiste en depositar sobre un sustrato

1 una matriz huésped semiconductor a leada amorfa sólida que
incluye una pluralidad de elementos, por descomposición
por descarga luminiscente de una pluralidad de compuestos,
conteniendo cada uno de ellos por lo menos uno de los cita
5 dos elementos y por lo menos un elemento alterante, en un
vacío parcial con una atmósfera que contiene independiente
mente por lo menos un elemento alterante no derivado de
los compuestos, donde los elementos alterantes de los com-
puestos y los contenidos independientemente en la atmósfe-
10 ra son incorporados a la matriz huésped semiconductor a lea
da amorfa durante la deposición de la misma, formando un
material semiconductor aleado amorfo alterado con configu-
raciones electrónicas alteradas, con densidad reducida de
estados localizados en el intervalo de energía.

15 48. Un método según la reivindicación 47, donde los
elementos alterantes se hace reactivos por la descarga lu-
miniscente.

49. Un método según la reivindicación 47, donde los
elementos alterantes comprenden por lo menos hidrógeno o
20 flúor,

50. Un método según la reivindicación 47, donde el
material semiconductor aleado amorfo incluye elementos de
los Grupos III, IV, V y VI del Sistema Periódico.

25 51. Un método según la reivindicación 47, donde el
material semiconductor aleado amorfo comprende boro, carbo

1 no o nitrógeno, para resistir las temperaturas elevadas.

52. Un método según la reivindicación 47, donde la atmósfera para la descomposición por descarga luminiscente contiene independientemente un elemento modificador que es
5 incorporado a la matriz huésped semiconductor a aleada amorfa durante la formación de la misma, dando un material semiconductor a aleado amorfo modificado con configuraciones electrónicas modificadas, con introducción de estados localizados en el intervalo de energía de manera que el nivel
10 de Fermi se mueve a las proximidades de la banda de valencia o de la banda de conducción.

53. Un método según la reivindicación 52, donde el material modificador se hace reactivo por la descarga luminiscente.

15 54. Un método según las reivindicaciones anteriores, para la producción de una película semiconductor amorfa que comprende una matriz huésped semiconductor amorfa sólida con configuraciones electrónicas que presentan un intervalo de energía y una baja densidad de estados localizados en dicho intervalo, cuyo método consiste en depositar
20 sobre un sustrato una matriz huésped semiconductor amorfa sólida, por descomposición por descarga luminiscente de por lo menos un compuesto e incorporar a dicha matriz huésped semiconductor amorfa, durante la deposición de la misma,
25 una pluralidad de elementos alterantes complementarios,

1 formando un material semiconductor amorfo alterado con con-
figuraciones electrónicas alteradas con una densidad redu-
cida de estados localizados en el intervalo de energía.

5 55. Un método según la reivindicación 54, donde la
densidad reducida de estados localizados se produce cerca
del centro del intervalo de energía y en la mitad superior
y/o la mitad inferior del intervalo de energía.

10 56. Un método según la reivindicación 54, donde los
elementos compensadores se hacen reactivos por la descar-
ga luminiscente.

57. Un método según la reivindicación 54, donde los elemen-
tos compensadores comprenden por lo menos hidrógeno y flúor.

15 58. Un método según la reivindicación 54, que consis-
te en incorporar a la matriz huésped semiconductor amorfa,
durante la deposición de la misma, un elemento modificador
que forma un material semiconductor amorfo modificado con
configuraciones electrónicas modificadas con la introduc-
ción de estados localizados en el intervalo de energía.

20 59. Un método según la reivindicación 55, que consis-
te en incorporar a la matriz huésped semiconductor amorfa,
durante la deposición de la misma, un elemento modificador
que forma un material semiconductor amorfo modificado con
configuraciones electrónica modificada con la introducción
de estados localizados en el intervalo de energía, de mane-
25 ra que el nivel de Fermi se mueve a la proximidades de la

1 banda de valencia o de la banda de conducción.

60. Un método según la reivindicación 58, donde el elemento modificador se hace reactivo por la descarga luminiscente.

5 61. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA PELICULA SEMICONDUCTORA".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de sesenta y nueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 8 de marzo de 1.979

BERNARDO LUGRÍA

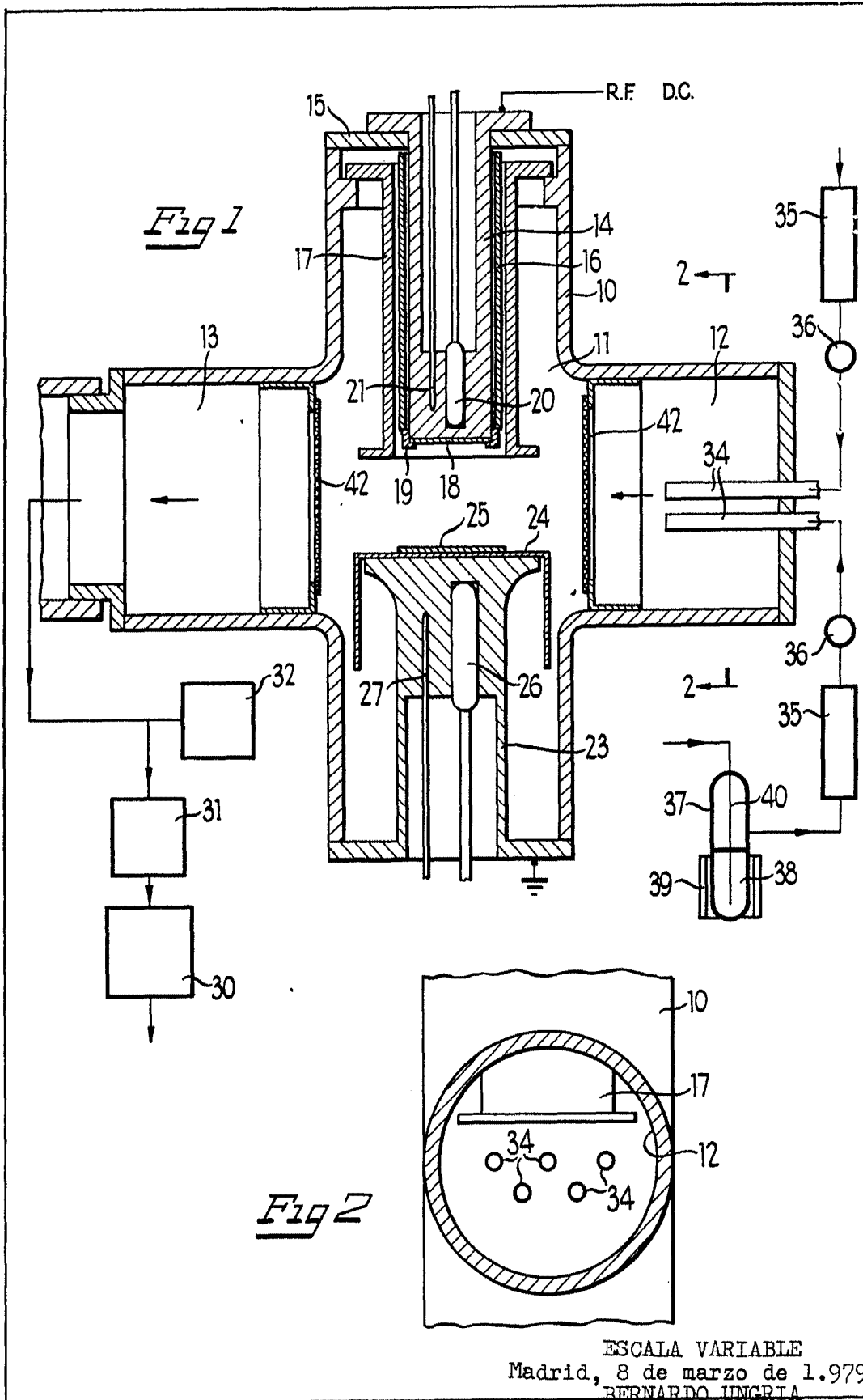
P. P.



15

20

25



ESCALA VARIABLE
Madrid, 8 de marzo de 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.

Fig 5

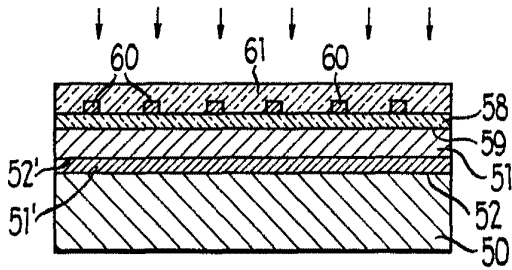


Fig 6

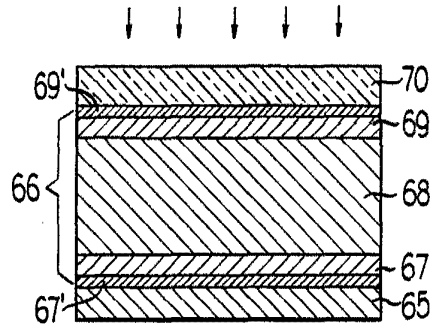


Fig 7

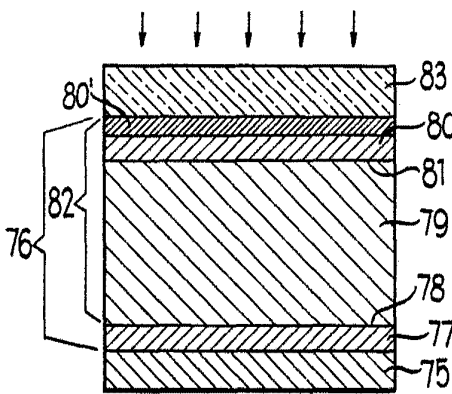


Fig 8

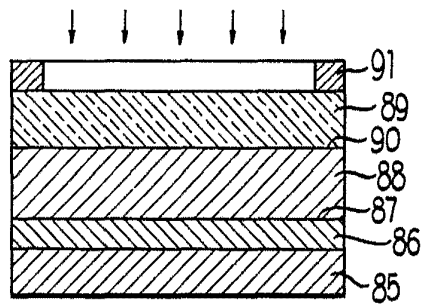


Fig 3

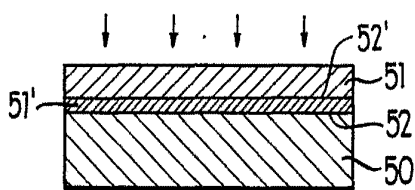
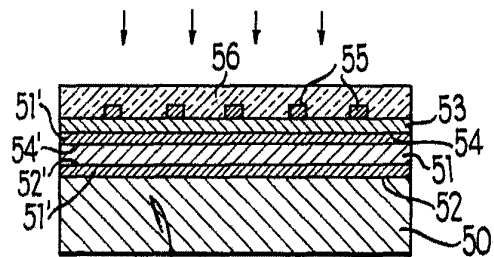


Fig 4



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 8 de marzo de 1.979
 BERNARDO UNGRIA
 P.R.

Fig 9

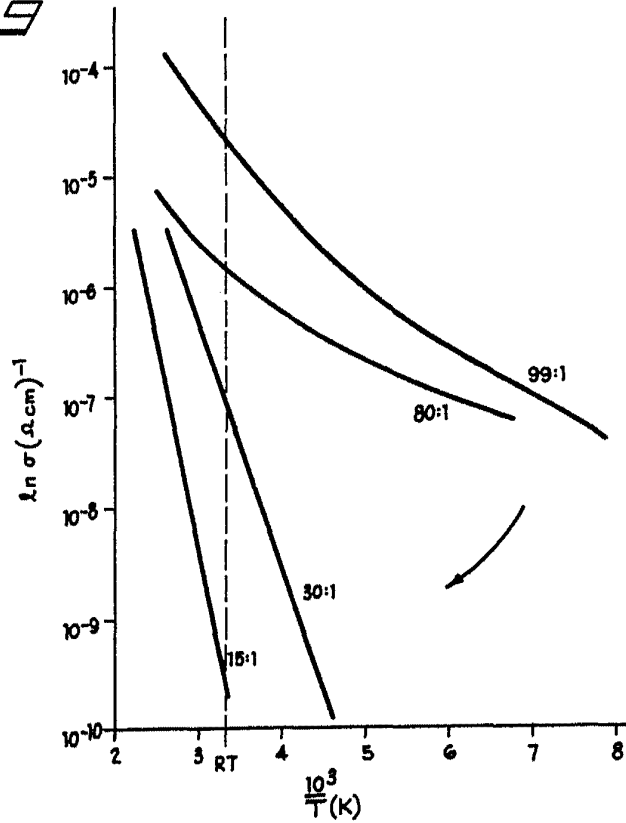
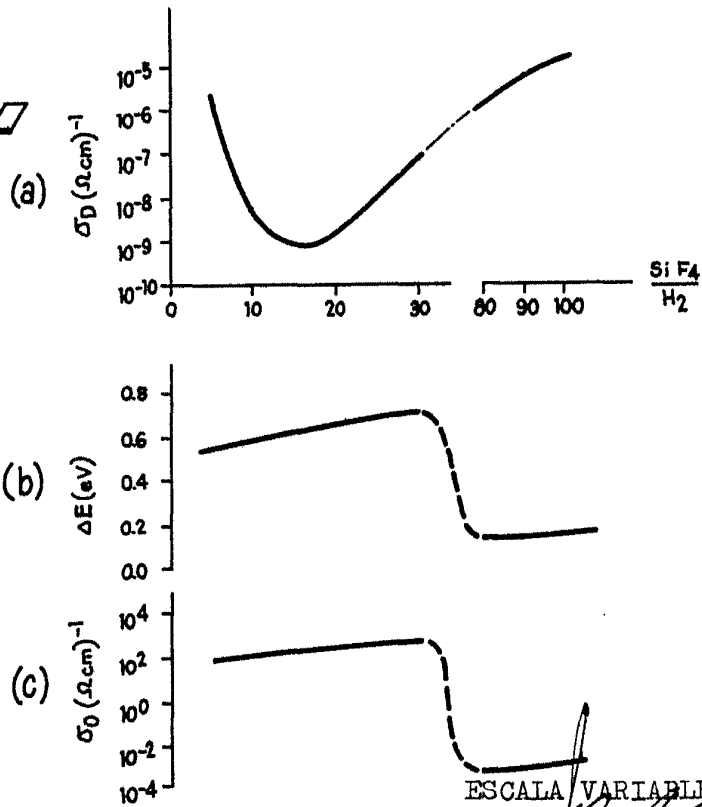


Fig 10



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 8 de marzo de 1.979
 BERNARDO LINGRIA
 e.p.

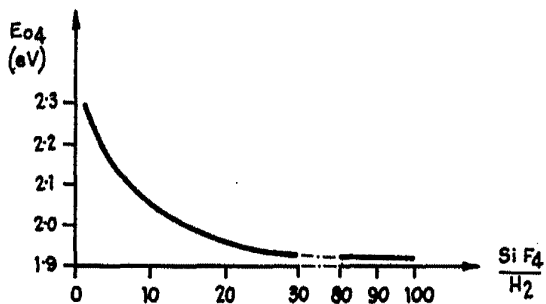
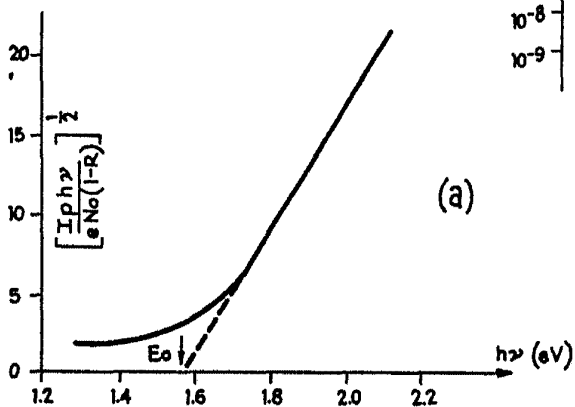
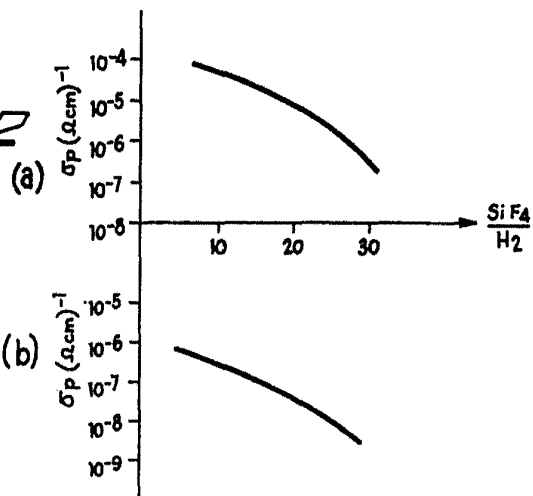
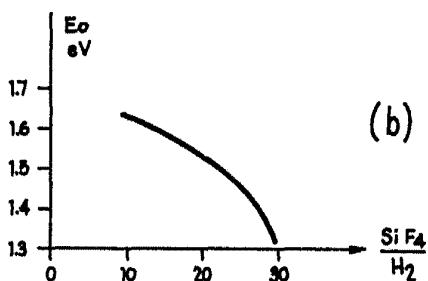


Fig 11

Fig 12



(a)



(b)

Fig 13

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 8 de marzo de 1.979
 BERNARDO UNGRIA

[Handwritten signature]

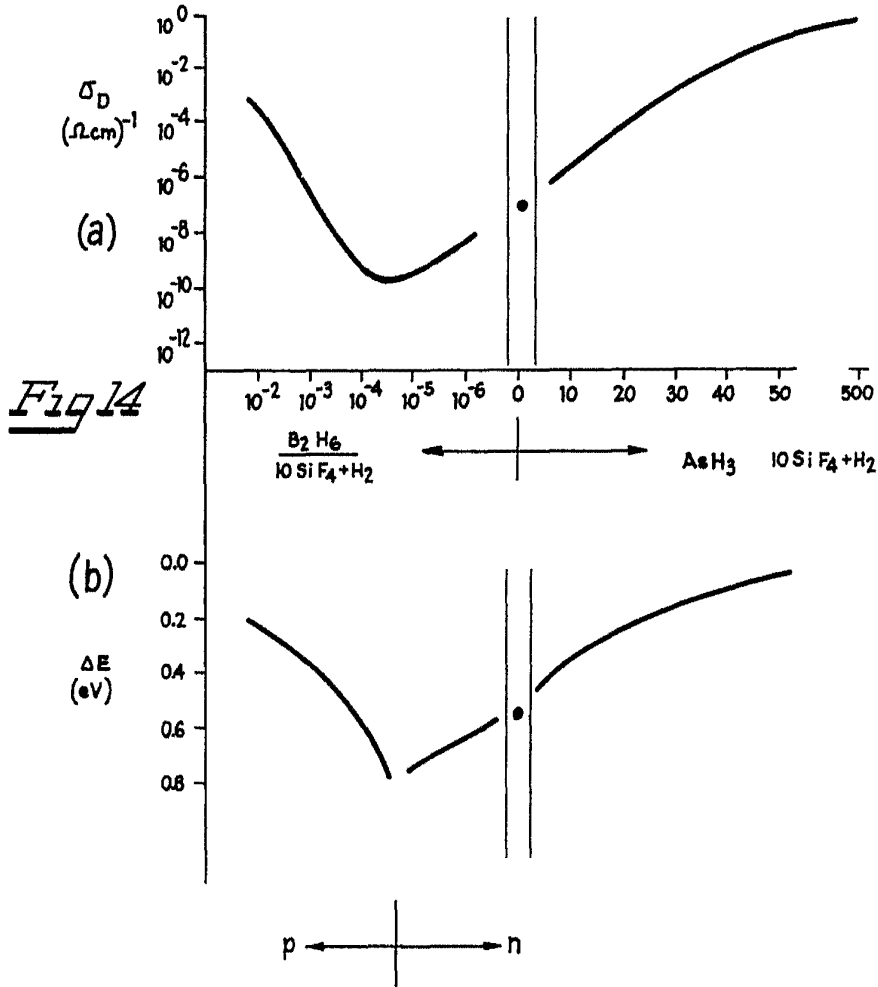


Fig 15

