

Revista Colombiana de Física, Vol. 43, No.1 de 2011.



# Estudio Del Comportamiento De Los Contactos Eléctricos De Al Y Ag Y Su Correlación Con La Conductividad Eléctrica En Películas Delgadas De CU<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>

Study Of The Behavior Of Al And Ag Electrical Contacts And Its Correlations With The Electrical Conductivity On CU<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>Thin Films

F. Mesa<sup>a</sup>, J. M. Murillo<sup>a</sup>, A. Dussan<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

Recibido 30.08.10; Aceptado 16.12.10; Publicado en línea 24.04.11.

# Resumen

Se presenta un estudio de las propiedades del aluminio (Al) y la plata (Ag) usados como contacto eléctrico sobre películas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>. Los contactos eléctricos con configuración coplanar fueron depositados por el método de Sputtering D.C. de magnetrón. Se realiza un análisis detallado del comportamiento óhmico de cada uno de los metales y se presenta una correlación con las propiedades eléctricas del Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>. Las películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> fueron sintetizadas por evaporación de las especies precursoras de Cu y Bi en atmósfera de azufre (sulfurización) sobre sustratos de vidrio tipo Soda-Lime a una temperatura de 300 °C, mediante un proceso que incluye dos etapas. A partir de medidas de conductividad realizadas en un amplio rango de temperaturas (100 K < T < 380 K) se observó un comportamiento lineal para la región de altas temperaturas por encima de T ambiente. La energía de activación fue obtenida a partir de la relación de Arrhenius.

Palabras clave: Semiconductores; Contacto Óhmico; Energía de Activación.

# Abstract

A study on the properties of aluminum (Al) and silver (Ag) is presented using them as electric contact on  $Cu_3BiS_3$  thin films. A detailed analysis is developed on the ohmic behavior of each metal and a corelation is presented between the electrical properties on  $Cu_3BiS_3$  from conductive measures; a linear behavior was observed for the high temperature regions above T environment. Activation energy was obtained from the Arrhenius relation.

Keywords: Semiconductors; Ohmic Contact; Sputtering; Activation Energy. PACS: 73.40.Cg; 81.15.Cd.

© 2010 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

# 1. Introducción

La generación fotovoltaica de electricidad se realiza utilizando módulos solares fabricados usando dos tecnologías diferentes. La primera de estas es la denominada tecnología de silicio mono- y poli-cristalino (también co-

\* adussanc@unal.edu.co

nocida como de primera generación). La segunda es la denominada tecnología de películas delgadas (también conocida como de segunda generación) que ha sido muy exitosa mediante la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si). El mercado mundial

de módulos es dominado por la tecnología de primera generación de silicio cristalino y policristalino [1], sin embargo la tecnología de capa delgada está creciendo actualmente a mayor velocidad que la de silicio debido a su bajo costo en comparación con la tecnología de primera generación.

Los dispositivos fotovoltaicos basados en compuestos Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) y CdTe han sido comercializados y desarrollados a escala industrial [2]. Sin embargo, la poca disponibilidad del telurio y del indio limita la gran demanda de generación de electricidad motivando el desarrollo de nuevos materiales semiconductores como el Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> [3,4]. El compuesto Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>, que pertenece al grupo I-V-VII, es un semiconductor tipo p y presenta una buena estabilidad térmica, por encima de la temperatura ambiente, que lo hacen un buen candidato a ser utilizado en la fabricación de celdas solares tipo heterojuntura.

Adicionalmente, para la fabricación de estos dispositivos, es necesario un estudio detallado tanto de los procesos de deposición y las reacciones físico-químicas que estos involucran, como del tipo de contacto que se forma en la interfaz metal-semiconductor. Esto último tiene relevancia si tenemos en cuenta que las propiedades del Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> pueden ser afectadas por barreras de potencial que se forman en la interfaz modificando las propiedades de transporte del material.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> por evaporación de las especies precursoras Cu-Bi en atmósfera de azufre. Se depositaron contactos de Al y Ag por el método de sputtering y se estudió el tipo de barrera establecida entre los contactos depositados y las muestras de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>. A partir de medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura se calcularon las energías de activación y se encontró evidencia de que le transporte electrónico del material a altas temperaturas es dominado por procesos de activación térmica.

#### 2. Detalles Experimentales

Las películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> fueron depositadas sobre sustratos de vidrio tipo "*Soda-lime*", mediante evaparación secuencial de las especies metalicas de Bi y Cu. Esto incluye un proceso de calentamiento en presencia de azufre a una temperatura de 300 °C, denominado sulfurización. La composición química de las películas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> es controlada mediante la regulación de la temperatura de sustrato (temperatura de sulfurización) y la relación de masa evaporada de Bi y Cu respecto de la de S.

La síntesis de las películas se realizó a través de procesos que incluyen dos etapas: en la primera etapa se deposita una capa delgada de Bi, en la segunda etapa se evapora el Cu. En estas dos etapas el flujo de S se mantiene constante dando así lugar a la formación del compuesto Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>. En la Fig. 1a) se muestra el sistema utilizado para sintetizar las películas.



Fig. 1: Esquema de los sistemas utilizados para la deposición de a) películas delgadas usadas como material precursor de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>, b) Contactos eléctricos de Al y Ag por Sputtering D.C.

Los contactos eléctricos de Al y Ag fueron depositados sobre las películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> por Sputtering D.C Magnetron con configuración de electrodos S-gun. Esta configuración S-gun emplea como cátodo un disco de Al y Ag concéntrico de 3cm de diámetro (~99.9% pureza), y como ánodo un cono de cobre rodeado por un sistema de magnetos; con el fin de incrementar la tasa de deposición y la pureza de las películas depositadas. La potencia de descarga eléctrica para el Al y Ag fue de 150 y 100 W respectivamente. En la Fig. 1b) se muestra el diagrama del sistema Sputtering usado para preparar los contactos de Al y Ag. Las medidas de corriente – voltaje (*I-V*) se realizaron utilizando como equipo un picoamperímetro y microvoltímetro marca Keithley 182 y 145, repectivamente. Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron usando el método de dos contactos. Este método ya ha sido reportado en un trabajo anterior. [5]

## 3. Resultados y Discusión



Fig. 2: Característica I-V de los contactos a) Aluminio y b) Plata, depositados sobre películas delgadas de  $Cu_3BiS_3$ 

Para las mediciones de conductividad eléctrica de las muestras depositadas de  $Cu_3BiS_3$ , en forma de película delgada, se aplicó una tensión V entre los dos contactos ubicados sobre la muestra y se midió la correspondiente corriente (I) que circula. La conductividad ( $\sigma$ ) se obtiene a partir de la ecuación (1):

$$\sigma = \frac{I \cdot a}{V \cdot b \cdot d} \tag{1}$$

donde a es la separación entre los contactos, b es el ancho de los contactos y d es el espesor de la muestra, V es la tensión aplicada e I es la corriente.

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron bajo condiciones de alto vacío, para minimizar efectos de curvatura de bandas [6] ocasionados por moléculas adsorbidas en la superficie. La presencia de este tipo de absorbatos ocurre posterior a la etapa de deposición en contacto con la atmósfera y durante los procesos de caracterización y almacenamiento de las muestras. Para evitar los efectos debidos a los absorbatos, las muestras fueron calentadas a T= 200 °C, por debajo de la temperatura de deposición, durante una hora antes de cada medición.

En la Fig. 2 se observan las curvas de Corriente - Voltaje (característica *I-V*) para los contactos eléctricos de aluminio y plata depositados sobre las películas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>. Se puede observar claramente que las películas depositadas con contactos de Al (ver Fig. 2a) presentan un comportamiento cuya secuencia de puntos es posible ajustar con una sola línea recta, indicando de este modo un carácter óhmico en el material. Sin embargo, para muestras depositadas con contactos de Ag (ver Fig. 2b) se evidencia un comportamiento completamente diferente caracterizado por un ajuste polinomial. Este comportamiento puede se atribuido a lapresencia de una barrera tipo Schottky. [7]

A través de una barrera Schottky el flujo de corriente puede involucrar un número diferentes de mecanismos para este proceso. El transporte de electrónes puede ocurrir mediante procesos de emisión termoiónica, efectos túnel, trampas relacionadas con procesos de recombinación, inyección de portadores minotarios, entre otros. De lo anterior, el mecanismo más importante es el de emisión termoiónica, en el que los electrones con una energía mayor que la altura de la barrera pueden superarla y de esta manera pasar a tarvés de la unión.

En la figura 3 se presenta un esquema típico de la juntura Metal/Semiconductor, donde, ZCE es la zona de carga espacial,  $E_F$  energía del nivel de Fermi,  $E_c$  y  $E_v$  energía en las bandas de conducción y de valencia, repectivamente,  $q\phi_n$  es la energía de la barrera. Sin embargo, teniendo en cuenta que en la juntura *Al* o *Ag*/Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>, cuando es utilizado el contacto de Ag, la formación de una barrera tipo Schottky limita el proceso de conducción de los portadores de carga. Por lo tanto, la ecuación (2) representa la relación de corriente- voltaje (*I-V*) dada para una barrera tipo Schottky [4].

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right) - 1 \right]$$
(2)

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, Is la corriente de saturación, q la carga electrónica y  $\eta$  es el factor idealizado y toma valores cercanos a la unidad. Sin embargo, si consideramos que en nuestro caso, el mecanismo predominante es el de emisión termoiónica, la expresión que describe este mecanismo es dado en la ecuación (3).

 $I_s = ART^2 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_BT}\right)$ 

donde

$$R = \frac{4\pi m * k_B^2 e}{h^3} \tag{3}$$

donde A es el área media de los contactos,  $m^*$  la masa efectiva y R es la constante de Richarson, que para el Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> toma el valor de 13.1899 A/cm<sup>2</sup>\*K<sup>2</sup> y  $\phi_n$  es la altura de la barrera Schottky. Para determinar la altura de la barrera utilizamos la ecuación (3) a temperatura ambiente (293 K) y utilizando la relacion  $m^*_{eff} / m_e = 0.11$ , se obtuvo como resultado una barrera  $q\phi_{eff}$  de 0.49 eV.

Teniendo en cuenta que los contactos de Al presentaron un comportamiento óhmico, se realizaron medidas de conductividad a oscuras a las muestras con el fin de estudiar los mecanismos de transporte en el material. Estas permiten obtener información acerca de la energía de activación,  $E_a$ , la cual es una buena medida de la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el borde de banda (borde de banda de conducción para el transporte electrónico o borde de banda de valencia para el transporte de huecos).



Fig. 3: Representación del tipo de contacto presente en películas delgadas de  $Cu_3BiS_3$ 

Suponiendo un mecanismo de transporte eléctrico por estados extendidos, la  $E_a$  se puede obtener a partir de la dependencia de la conductividad con la temperatura,  $\sigma_{osc}(T)$ , mediante la ecuación (4):

$$\sigma_{osc}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \tag{4}$$

donde  $\sigma_0$  es el prefactor de la conductividad,  $E_a$  la energía de activación, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

En la Fig. 4 se presenta una medida de la conductividad a oscuras en función de la temperatura de la muestra de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> con contactos de Al. En el inset de la figura se muestra un gráfico del ln  $\sigma$  en función de 1000/T conocido como gráfico de Arrhenius [8]. En él pueden distinguirse claramente dos regiones separadas por un punto de inflexión en las curvas de la  $\sigma_{osc}$ , alrededor de temperatura ambiente (T = 300 K). Esto es una buena indicación de que el mecanismo de transporte que gobierna este material no es el mismo para todo el rango de temperaturas. Se puede observar que la  $\sigma_{osc}$  varía desde 1.01 x10<sup>-1</sup> ( $\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup>) para valores de temperaturas elevados (T= 350 K) a  $1.4 \times 10^{-3}$  $(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$  cuando la temperatura se encuentra al rededor de los 100 K. Como puede observarse, en el inset de la Fig. 4, para el rango de temperaturas entre 270 K< T < 380 K los valores experimentales se ajustan bien por medio de una línea recta, lo que indica que el mecanismo de transporte dominante es el de portadores térmicamente activados desde estados aceptores a estados extendidos en la banda de conducción, lo cual puede describirse por la relación de Arrhenius. El valor obtenido para la energía de activación del material ( $E_a$ ) fue de 10.04 meV.

Por otro lado se puede obsevar que para la región de bajas temperaturas, bien abajo de la temperatura ambiente (T << 300 K), la conductividad a oscuras del Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> no exhibe una dependencia térmicamente activada con la temperatura, lo cual es un caso común para la región de altas temperaturas.



Fig. 4: Conductividad eléctrica de películas delgadas de Cu3BiS3 depositadas con contactos eléctricos de Al

Adicionalmente, se puede evidenciar a partir de la Fig. 4 que la conductividad es predominantemente afectada por transporte en bandas de estados localizados, donde los portadores se mueven entre estados vía procesos tunel asistidos por fonones. Este mecanismo de transporte es conocido como Hopping de Rango Variable (VRH) [9].

De acuerdo con Mott, para el caso de tres dimensiones, si la densidad de estados (DOS) es constante en un rango de energía  $k_BT$  alrededor del nivel de Fermi, la conductividad a oscuras en función de la temperatura puede ser expresada como:

$$\sigma = \sigma_0^* \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$$
(5)

donde  $\sigma$  es la conductividad a oscuras, T es la tempera-

tura,  $\sigma_0^*$  y T<sub>0</sub> son constantes que dependen del material.

A medida que la temperatura T tiende a ser mucho más pequeña, tanto el número como la energía de los fonones decrece de modo que la probabilidad de que un electrón salte energéticamente de un estado a otro vía proceso asistido por fonón, llega a ser menos favorable. En este caso, los portadores muestran una tendencia a realizar saltos a más grandes distancias para encontrar sitios que energéticamente están más cerca que sus vecinos próximos. Esto es lo que caracteriza el mecanismo de Hopping de Rango Variable (VRH).



Fig. 5: Conductividad a oscuras en función de T-1/4 de una muestra de Cu3BiS3 depositada con contactos eléctricos de Al

Este comportamiento ha sido ampliamente observado tanto en semiconductores amorfos [10] como en sistemas conteniendo aleaciones con metales [11]. Sin embargo, recientemente se ha reportado este mecanismo de transporte, no solamente para la región de bajas temperaturas y una densidad de estados constante, como son las ideas originales dadas por Mott y Davis [12] sino también para la región de altas temperaturas y materiales donde la DOS no es constante alrededor del nivel de Fermi [13,14]. Diferentes tipos de DOS se pueden considerar en la brecha de energía prohibida (gap) de semiconductores o la región correspondiente a las colas de banda; sin embargo, hemos focalizado nuestro análisis basados en la hipótesis de una DOS constante en cercanías al nivel de Fermi.

En la Fig. 5, se muestran los valores obtenidos para la  $\sigma_{osc}$  en función de  $1/T^{1/4}$ . Se puede observar, para la región de bajas temperaturas, un buen ajuste de los datos por medio de la Ec. (5). Se obtienen, a partir de esta figura, los valores correspondientes a  $\sigma_0^*$  y T<sub>0</sub>.

Usando la teoría clásica de percolación se ha reportado [15,16] que las ecuaciones para los parámetros correspondientes a la energía de activación de "*hopping*"- W - y el rango "*hopping*"- R –pueden ser obtenidas a partir de las ecuaciones (6-7):

$$W = k_B \left( T_0 T^3 \right)^{\frac{1}{4}}$$
(6)  
$$R = \frac{3}{8} T_0^{1/4} T^{-1/4} \left( \frac{1}{\alpha} \right)$$
(7)

donde el valor de  $\alpha^{-1}$  se encuentra variando típicamente en el rango entre 3 - 30 Å [17] y T<sub>0</sub> es la temperatura característica de Mott, que en nuestro caso es obtenida experi-

mentalmente, pero puede ser estimada a partir de la expresión:

$$T_0 = \frac{C^4 \,\alpha^3}{k_B \,N_F} \tag{8}$$

donde C es un número en el rango entre 1.84 - 2.28 [16] y  $N_F$  es la densidad de estados cerca del nivel de Fermi.

Los cálculos realizados tanto para R como para W obtenidos por medio de la teoría de precolación a patir de las ecuaciones (6,7) fueron de  $2.57 \times 10^{-7}$  cm y 0.063 eV, respectivamente.

### 4. Conclusiones

Películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> fueron sintetizadas mediante sulfurización de una capa de delgada de Bi y Cu a temperatura de 300 °C. Los contactos eléctricos de Al y Ag fueron depositados por Sputtering. A través de medidas de *I-V* se encontró que contactos de *Al* presentan comportamiento óhmico, mientras que contactos de *Ag* generan barrera tipo Schottky. Los resultados muestran que la altura de la barrera fue de 0.49 eV.

A partir de las medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura realizadas a las películas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>, se encontró que para la región de bajas temperaturas el mecanismo más apropiado para explicar las propiedades de transporte es el de hopping de rango variable (VHR) entre estados de defecto cerca del nivel de Fermi; mientras que para la región de altas temperaturas el transporte electrónico es gobernado por procesos de activación térmica de portadores. Se encontró que el valor correspondiente a la energía de activación del material ( $E_{\sigma}$ ) fue de 10.04 meV.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con fondos del Banco de la República Cod. Quipu 201010011920 y Colciencias.

## Referencias

- A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1–46.
- [2] B. A. Andersson, Prog. Photovolt. 8 Special Issue: Millennium Special Issue 'PV 2000 - And Beyond' (2000) 61-76.
- [3] V. Estrella, M T S Nair, P K Nair, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 190–194.
- [4] Nathan J. Gerein, Joel A. Haber, Chem. Mater. 18 (2006) 6297-6302.

- [5] F. Mesa, C. Quiñones y G. Gordillo, Rev. Col. Fis. 36 (2) (2004) 388-391.
- [6] M. Tanielian, Philos. Mag. B 45 (1982) 435.
- [7] D.Gutiérrez, A. Villada, L. Tirado, H.Codoy, M. Cordoba, G. Bolaños, M. Gomez, P. Prieto, Rev. Col. Fis., 39 (1) (2007) 147-150.
- [8] A.H. Moharrama, F.M. Abdel-Rahim, Vacuum 72 (2004) 113–121.
- [9] N. F. Mott, Philos. Mag. 19 (1969) 333.
- [10]D. Adler and H. Fritzsche, Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Plenum Press, New York and London, 1985.
- [11]A. R. Long and L. Hansmann, Hopping and Related Phenomena. ed. H. Fritzsche and M. Pollak, Word Scientific Publishing Co, 1990.

- [12]N. F. Mott and R. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd. ed., Oxford University Press, Oxford, 1979.
- [13]S. B. Concari, R. H. Buitrago, M. T. Gutierrez and J. J. Gandia, J. App. Phys. 94 (2003) 2417.

[14]C. Godet, J. Non-Cryst. Solids 299 (2002) 333.

- [15]S. B. Concari, R. H. Buitrago, J. Non-Cryst. Solids 331-335 (2004) 331.
- [16]M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj and Sa. K. Narayandass, Physica B 337 (2003) 404.
- [17]R.M. Hill, Phil. Mag. 24 (1971) 1307.