

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 519**

51 Int. Cl.:
C30B 31/00 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06779969 .2**
96 Fecha de presentación: **23.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1926843**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **DOPADO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES PARTICULADOS.**

30 Prioridad:
23.08.2005 ZA 200506752

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2011

73 Titular/es:
**UNIVERSITY OF CAPE TOWN
LOVERS WALK, RONDEBOSCH
CAPE TOWN 7701, ZA**

72 Inventor/es:
**BRITTON, David Thomas y
HÄRTING, Margit**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 370 519 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dopado de materiales semiconductores particulados

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un método de dopado de material semiconductor particulado. En particular, la invención se refiere al dopado de nanopartículas semiconductoras, pero tiene aplicabilidad general al dopado de partículas con un amplio intervalo de tamaños.

10 Las nanopartículas semiconductoras, con un tamaño característico de unos pocos nanómetros hasta varios cientos de nanómetros, son un tipo de material ampliamente estudiado, en el que los efectos del tamaño dominan sobre las propiedades del material en masa. En general, dependiendo del material específico y su aplicación, tres fenómenos diferentes relacionados con el tamaño pueden cambiar las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y mecánicas de tales nanopartículas:

1. una estructura y una composición diferentes en comparación con las fases en masa conocidas;
2. la relación superior de superficie a volumen de las partículas en comparación con la fase en masa, que hace que dominen los estados y procesos superficiales; y
- 15 3. efectos de confinación cuántica cuando el tamaño del objeto es similar o menor que la longitud de onda y la longitud de coherencia de una excitación fundamental (estado electrónico, longitud de onda óptica o excitación fonónica).

20 Un problema específico trata del control del nivel de dopado bien de partículas semiconductoras, bien de la capa semiconductor o bien del material semiconductor compuesto, según sea el caso. En procesos conocidos, se ha hecho uso de material en masa previamente dopado que se muele hasta un tamaño de partícula pequeño. Otra posibilidad es incorporar átomos dopantes en el nanomaterial durante la síntesis por nanotecnología molecular ("bottom-up") de agregados a nanoescala. En todos los casos, aun cuando el tipo de dopado (n o p) se mantenga normalmente a nanoescala, las características eléctricas de las partículas, y las composiciones de las mismas, pueden diferir significativamente del prototipo en masa, y ser difíciles de controlar.

25 En US-A-5926727, partículas semiconductoras tales como esferas de silicio se dopan al difundir fósforo en la partícula.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método alternativo para dopar material semiconductor particulado.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para dopar partículas semiconductoras como el indicado en la reivindicación 1.

Por "dopado" se entiende cambiar la concentración de vehículo y/o el tipo de material semiconductor.

La sal iónica o la preparación de sales iónicas puede comprender uno o más haluros metálicos.

35 Alternativamente, la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende uno o más haluros alcalinos, haluros de tierras raras o haluros de metales de transición; una o más sales de metales alcalinos; una o más sales de tierras raras; una o más sales de metales de transición; o sulfatos, carbonatos, nitratos o complejos aniónicos similares. La sal iónica o la preparación de sales iónicas puede comprender un compuesto que comprende un catión metálico y un grupo aniónico.

40 El método puede comprender la adición de una preparación de sales iónicas con un exceso de una especie catiónica, alcanzado mediante la adición de la base de la sal correspondiente, a una cantidad de material semiconductor particulado.

La especie catiónica puede ser un metal alcalino, un metal de las tierras raras, un metal de transición u otro ion metálico cargado positivamente.

Por ejemplo, la sal puede ser cloruro sódico (NaCl) y la base puede ser hidróxido sódico (NaOH).

A modo de otro ejemplo, la sal puede ser cloruro magnésico (MgCl₂) y la base puede ser hidróxido magnésico

(Mg(OH)₂).

El método puede comprender la adición de una preparación de sales iónicas con un exceso de una especie aniónica, alcanzado mediante la adición de la sal correspondiente, a una cantidad de material semiconductor particulado.

- 5 En este caso, la especie aniónica puede ser un halógeno, sulfato, carbonato, nitrato u otra especie o complejo cargado negativamente.

Por ejemplo, la sal puede ser cloruro sódico (NaCl) y el ácido puede ser ácido clorhídrico (HCl).

En otro ejemplo, la sal puede ser cloruro magnésico (MgCl₂) y el ácido puede ser ácido clorhídrico (HCl).

- 10 El material semiconductor particulado puede comprender un elemento del grupo IV; un semiconductor de compuesto binario, ternario o cuaternario; un óxido; o un material semiconductor de calcogenuro.

En una realización preferida, el material semiconductor particulado comprende silicio.

El material semiconductor particulado puede comprender material intrínseco tal como silicio intrínseco.

Alternativamente, el material semiconductor particulado puede comprender un material tipo n tal como silicio de calidad metalúrgica.

- 15 Las partículas semiconductoras tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 nm a 100 μm.

Preferiblemente, el material semiconductor particulado tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 10 nm a 1000 nm, y lo más preferiblemente en el intervalo de 50 nm a 500 nm.

En una realización, el material semiconductor particulado comprende nanopolvo de silicio nominalmente intrínseco con un tamaño de partícula medio de 60 nm.

- 20 En otra realización, el material semiconductor particulado comprende nanopolvo de silicio de calidad metalúrgica con un tamaño de partícula medio de 200 nm.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición imprimible que comprende partículas semiconductoras dopadas de acuerdo con el método definido anteriormente, un aglutinante y un disolvente según se indica en la reivindicación 27.

- 25 La composición imprimible puede comprender material semiconductor particulado que se ha dopado con una sal iónica o una preparación de la sal antes de mezclar con el aglutinante y/o disolvente.

Alternativamente, el material semiconductor particulado puede comprender material semiconductor particulado que se ha mezclado con el aglutinante y/o disolvente antes de la adición de una sal iónica o una preparación de la sal. El aglutinante puede ser acetato butirato de celulosa (CAB), y el disolvente puede ser cloroformo, acetona o diluyentes.

- 30 Alternativamente, el aglutinante puede ser un poliéster o un éster autopolimerizante (monómero) y el disolvente puede ser un alcohol, acetona o diluyentes.

En caso de que el disolvente sea un alcohol, puede ser etanol.

- 35 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un material compuesto semiconductor formado por una mezcla de partículas semiconductoras dopadas de acuerdo con el método definido anteriormente y un aglutinante según se indica en la reivindicación 34.

- 40 De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un dispositivo semiconductor que comprende un sustrato, capas primera y segunda de partículas semiconductoras depositadas sobre el sustrato en contacto entre sí, y contactos eléctricos respectivos hechos con las capas primera y segunda, en el que cada una de las capas primera y segunda comprende una composición imprimible según se define anteriormente, teniendo una de las capas primera y segunda propiedades tipo n y teniendo la otra de las capas primera y segunda propiedades tipo p, de modo que se defina una unión p-n entre las capas según se indica en la reivindicación 35.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Figuras 1(a) y 1(b) son diagramas esquemáticos que ilustran el mecanismo químico de un procedimiento de dopado de acuerdo con la invención;

5 las Figuras 2(a) y 2(b) son gráficos que ilustran cambios en el coeficiente de Hall de tintas de silicio nanoparticulado dopadas con NaCl y MgCl₂, respectivamente;

las Figuras 3(a) y 3(b) son una micrografía electrónica de transmisión y un mapa elemental correspondiente, respectivamente, de nanopolvo de silicio dopado con NaCl al 10% en peso;

las Figuras 4(a) y 4(b) son vistas esquemáticas lateral y desde arriba, respectivamente, de una estructura de diodo prototípica de acuerdo con la invención; y

10 la Figura 5 es una gráfica que muestra las características de corriente-voltaje de un ejemplo de la estructura de diodo de la Figura 4.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES

15 La invención trata de un método para dopar material semiconductor particulado en general, y nanopartículas en particular, así como composiciones y materiales compuestos hechos a partir de ellos. Esto se alcanza mediante la adición de una sal iónica, o una preparación de diferentes sales iónicas, a una cantidad del material particulado o partículas como un dopante.

El término "sal" debe interpretarse de forma suficientemente amplia para incluir cualquier material denominado generalmente una sal, incluyendo un haluro alcalino, p. ej. NaCl, un haluro de las tierras raras, p. ej. MgCl₂, o que incluye cualquier grupo aniónico complejo, tal como sulfatos, nitratos, carbonatos, acetatos.

20 La sal puede añadirse al material semiconductor disolviéndola en primer lugar en agua, u otro disolvente adecuado, mezclando con el material semiconductor particulado y a continuación secando. Alternativamente, la sal dopante puede mezclarse directamente en una composición que consiste en el semiconductor particulado, un aglutinante y/o un disolvente.

25 En el método de la invención, se producen partículas semiconductoras dopadas mediante dopado que es efectuado sobre las propias partículas semiconductoras, en lugar de sobre material semiconductor en masa, del que están constituidas las partículas, como sería normalmente el caso en la tecnología de semiconductores convencional. En materiales semiconductores convencionales, el dopado tipo p, por ejemplo, se produce típicamente mediante la adición de un átomo trivalente que acepta un electrón, ionizándose así negativamente, debido a su incorporación en la estructura cristalina. En otras circunstancias, ocurre lo opuesto. En una reacción química, el mismo átomo se ionizará positivamente donando uno o más electrones.

30 Debido a que toda la partícula se dopa, el método de la invención es por lo tanto aplicable a todos los semiconductores particulados, a lo largo de todas las escalas de tamaño desde nanómetros hasta decenas, o cientos, de micras, y compuestos por cualquier material adecuado incluyendo semiconductores elementales tales como silicio, compuestos binarios y terciarios, calcogenuros y óxidos. Además, el método es aplicable a partículas en cualquier fase estructural, ya sea cristalina, amorfa o una mezcla de ambas.

35 La adición de una sal iónica a una cantidad de partículas semiconductoras conduce a la adsorción de la sal sobre la superficie de cada partícula o, más raramente, a la absorción en ella de un ión, que cambia la concentración de vehículo libre de toda la partícula, influyendo así en sus propiedades electrónicas, así como las de un material compuesto que contiene muchas de tales partículas. La adición de una sal iónica puede usarse no solo para modificar la densidad del vehículo, sino también para cambiar el semiconductor particulado de tipo n a tipo p y viceversa. Esto permite tolerancias mucho menores sobre la pureza y las propiedades eléctricas del material usado para producir las partículas. En particular, el silicio de calidad metalúrgica, que es generalmente tipo n, puede modificarse sin refinado previo para producir uniones p-n y otras estructuras de dispositivos semiconductores similares.

40 Todavía se están investigando los mecanismos detallados del proceso de dopado provocado por la adición de una sal iónica. En la actualidad, hay dos posibles mecanismos, mostrados en la Figura 1. El marco hipotético más simple es la absorción o adsorción de un ion, por una partícula que a continuación se neutraliza. Un catión cargado positivamente aceptará a continuación un electrón de la partícula, dando como resultado un dopado tipo o global. De forma similar, un anión cargado negativamente donaría un electrón, conduciendo a dopado tipo n global.

45 En la Figura 1(a) un catión C⁺ (positivo) libre es adsorbido o absorbido por una partícula 10 semiconductor que contiene un total de n electrones y p huecos. El catión se neutraliza al retirar un electrón de la partícula

semiconductora. La especie C° neutra puede permanecer ligada a la partícula 10.

5 En el segundo caso, si el ion es adsorbido, pero mantiene su estado de carga, para que la carga se conserve la partícula tiene que cambiar su carga global por la opuesta a la del ion. Para que ocurra esto, el ion será adsorbido lo más probablemente sobre la superficie de la partícula. En este caso, si un anión es adsorbido, la partícula perderá un electrón. En un ambiente líquido, esto se producirá lo más probablemente mediante la neutralización de una especie cargada positivamente, tal como un catión, o mediante la ionización de una especie neutra en solución.

10 En la Figura 1(b), una anión A^{-} (negativo) libre es adsorbido o absorbido por una partícula 10 semiconductora que contiene un total de n electrones y p huecos. El catión C^{+} retiene su estado de carga y, para mantener neutralidad global, un electrón tiene que retirarse mediante la neutralización de un catión libre o la ionización de una especie neutra.

En cualquier situación, el dopado puede ajustarse al tamponar la solución salina con el ácido correspondiente al anión, p. ej. HCl en el caso de NaCl, o la base correspondiente al catión, p. ej. NaOH en el caso de NaCl. El tamponamiento con ácido clorhídrico (HCl) añade iones cloruro (Cl^{-}) mientras que el tamponamiento con hidróxido sódico (NaOH) añade iones sodio (Na^{+}), cambiando así la relación Na:Cl de la solución.

15 El método de dopado descrito anteriormente se realizó sobre una tinta nanoparticulada semiconductora preparada a partir de un nanopolvo de silicio disponible comercialmente, de tamaño medio 60 nm, de MTI Crystals Corp. Capas impresas, producidas usando una tinta que comprendía el nanopolvo de Si especificado anteriormente y diferentes aglutinantes inertes, mostraban todas conductividad tipo n ligera según se observaba por las medidas del efecto Hall, aunque el polvo según se suministra es nominalmente intrínseco. En el tercer ejemplo, el polvo usado se molió hasta un tamaño medio de 200 nm a partir de silicio metalúrgico de clase 2305 proporcionado por Silicon Smelters (Pty) Ltd, Sudáfrica.

Ejemplo 1: dopado tipo p con NaCl

25 En el primer ejemplo de nanopartículas semiconductoras dopantes de acuerdo con la invención, se usó cloruro sódico para cambiar el nivel de dopado y el tipo de dopado de la tinta nanoparticulada, producida a partir del nanopolvo obtenido comercialmente nominalmente intrínseco especificado anteriormente, mediante su adición en diversas proporciones en peso con relación a la cantidad de polvo. La cantidad de aglutinante se mantuvo constante, en una cantidad equivalente a 8% en volumen de la composición no dopada. Un éster autopolimerizante se usó como un aglutinante, usando etanol como un disolvente.

30 La Figura 2(a) muestra el comportamiento del coeficiente de Hall, que es inversamente proporcional a la concentración neta de vehículo, como una función de la cantidad de NaCl añadida a la mezcla. Con 2% en peso de NaCl, la capa impresa sigue siendo tipo n, pero tiene una concentración de vehículo ligeramente inferior, y un coeficiente de Hall más negativo que el material no dopado. Entre 2% y 4% de NaCl añadido, el material ha cambiado de un semiconductor tipo n a uno tipo p. Para 4% y más de NaCl añadido, el coeficiente de Hall es positivo, y disminuye con una concentración creciente. Con 10%, el coeficiente de Hall es muy bajo, pero sigue siendo positivo.

Puede inferirse de los datos anteriores que la cantidad de NaCl añadida a la mezcla debe estar en el intervalo de aproximadamente 0 a 10% en peso [aproximadamente 0 a 5% molar].

40 El mapeo elemental, usando un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) de 120 keV, muestra claramente que el cloro es adsorbido sobre las nanopartículas, y no es recogido en la matriz circundante de material aglutinante. Las Figuras 3(a) y 3(b) muestran el mapa elemental para cloro y la correspondiente micrografía para un polvo dopado con 10% de NaCl. La posición del cloro corresponde claramente a la posición de las partículas.

Ejemplo 2: dopado tipo p y tipo n con $MgCl_2$

45 En el segundo ejemplo de dopado de acuerdo con la invención, se usó cloruro magnésico para cambiar el nivel de dopado y el tipo de dopado de la tinta nanoparticulada, producida a partir del nanopolvo obtenido comercialmente nominalmente intrínseco especificado anteriormente, mediante su adición en diversas proporciones en peso con relación a la cantidad de polvo. La cantidad de aglutinante se mantuvo constante, en una cantidad equivalente a 8% en volumen de la composición no dopada.

50 La Figura 2(b) muestra el comportamiento del coeficiente de Hall, que es inversamente proporcional a la concentración neta de vehículo, como una función de la cantidad de $MgCl_2$ añadida a la mezcla. Para 4% de dopado, no era posible observar un voltaje de Hall, indicando que la concentración de vehículo es cero y el coeficiente de Hall es indefinido. Esto sugiere que el dopado inicial se produce mediante atrapamiento o eliminación de electrones de conducción de las partículas tipo n.

5 Para adiciones de $MgCl_2$ entre 4% y 16% en peso, el coeficiente de Hall es positivo, pero disminuye con la concentración creciente, indicando conductividad tipo p. Para 20% de $MgCl_2$, la conductividad se hace tipo n de nuevo. Sin embargo, en este caso, parece que el coeficiente de Hall traspasa ligeramente el cero, lo que podría interpretarse como un cambio en el tipo de dopado neto provocado por competición entre dos efectos. Esto podría ser bien coadsorción de especie aniónica o catiónica o bien adsorción de un tipo de ion en dos estados de carga diferentes. Puede observarse que la cantidad de $MgCl_2$ añadida a la mezcla debe estar en el intervalo de aproximadamente 0 a 20% en peso [0 - 3,3% molar].

Ejemplo 3: unión P-N con silicio de calidad metalúrgica dopado con NaCl

10 El silicio metalúrgico de calidad 2305 mencionado anteriormente se molió durante 180 minutos en una pulverizadora orbital y se usó para las capas tanto p como n de una estructura de diodo. El tamaño de partícula promedio obtenido bajo estas condiciones de molienda era 200 nm, con una distribución de tamaños grande.

15 400 mg del polvo se usaron en su estado inicial para producir una tinta tipo n. Para producir la tinta tipo p, 400 mg del polvo se mezclaron con una solución de NaCl en agua desionizada, de modo que la proporción de NaCl fuera 6% en peso del silicio seco. Después de mezclar, la solución se secó al horno durante tres días a 60°C para evaporar el agua.

Se produjeron tintas a partir de polvos tanto dopados como no dopados al mezclar el polvo con 200 μ l del mismo aglutinante autopolimerizante descrito anteriormente, y aproximadamente 400 μ l del mismo diluyente de laca comercial para ajustar la viscosidad.

20 Las Figuras 4(a) y 4(b) muestran, esquemáticamente, un diodo prototípico fabricado como una estructura de prueba para demostrar las propiedades rectificadoras de una unión p-n obtenible usando los polvos descritos anteriormente. La estructura de diodo se formaba sobre un sustrato 10 que comprendía película de poliéster de 100 micras. El sustrato se cortó de una lámina de material para transparencias fotocopiado Xerox estándar. Un primer conductor 12 se imprimió por cliché sobre un sustrato usando material de contacto de plata Dupont 5000, para definir una capa de contacto de 20 micras de grosor y 7 mm de ancho. Una capa 14 de tinta tipo p, de aproximadamente 11 mm cuadrados y 50 micras de grosor, se coló por goteo sobre el contacto 12 de fondo de plata. Después de secar adicionalmente durante un día bajo condiciones ambiente, una capa 16 tipo n se formaba al colar por goteo tinta tipo n sobre el centro de la capa 14 tipo p para formar una capa de aproximadamente 60 micras de grosor y 7 mm cuadrados. Después de secar adicionalmente, una capa 18 de contacto superior gruesa se pintó sobre el centro de la capa 16 tipo p para permitir que se aplicara al dispositivo un cable 20.

30 La Figura 5 muestra las características de corriente/voltaje del dispositivo descrito anteriormente. El comportamiento rectificador de la unión p-n formada entre las dos capa 14 y 16 de silicio impresas se muestra claramente, con un voltaje inicial de aproximadamente 1 V.

35 Aplicaciones potenciales de nanopartículas semiconductoras producidas mediante el método de la invención incluyen su uso en materiales electroluminiscentes y células solares sensibilizadas a colorante (DSC); tintas semiconductoras orgánicas e inorgánicas, capas semiconductoras impresas y dispositivos impresos. Dependiendo de la aplicación, partículas individuales pueden dispersarse aleatoriamente en una matriz (puntos cuánticos, OLED, células DSC, tintas semiconductoras orgánicas), pueden disponerse regularmente (disposiciones fotónicas), o pueden formar una estructura interconectada (tintas semiconductoras inorgánicas). La última puede ser una estructura empaquetada estrecha, una red aleatoria o una aglomeración fractal de agregados de diferentes tamaños.

40 En algunas aplicaciones, cuando se requiere una estructura de una sola capa o múltiples capas, la restricción de tamaño puede relajarse de modo que las partículas semiconductoras más grandes en la escala micrométrica o incluso submilimétrica formen el componente semiconductor del material compuesto o la composición imprimible.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para dopar partículas semiconductoras para cambiar la concentración de vehículo y/o el tipo del material semiconductor, comprendiendo el método mezclar una cantidad de partículas semiconductoras, que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 nm a 100 μm , con una sal iónica o una preparación de sales iónicas, de modo que capa partícula semiconductoras como un todo se dopa mediante adsorción o absorción de una o más especies iónicas de la sal iónica o la preparación de sales iónicas.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende uno o más haluros metálicos.
- 10 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende uno o más haluros alcalinos, haluros de tierras raras o haluros de metales de transición.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende una o más sales de metales alcalinos.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende una o más sales de tierras raras.
- 15 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende una o más sales de metales de transición.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende sulfatos, carbonatos, nitratos o complejos aniónicos similares.
- 20 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la sal iónica o la preparación de sales iónicas comprende un compuesto que comprende un catión metálico y un grupo aniónico.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende la adición de una preparación de sales iónicas con un exceso de una especie catiónica, alcanzado mediante la adición de la base de la sal correspondiente, a una cantidad de partículas semiconductoras.
- 25 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la especie catiónica es un metal alcalino, un metal de las tierras raras, un metal de transición u otro ion metálico cargado positivamente.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, caracterizado porque la sal es cloruro sódico (NaCl) y la base es hidróxido sódico (NaOH).
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, caracterizado porque la sal es cloruro magnésico (MgCl_2) y la base es hidróxido magnésico ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).
- 30 13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende la adición de una preparación de sales iónicas con un exceso de una especie aniónica, alcanzado mediante la adición del ácido de la sal correspondiente, a una cantidad de partículas semiconductoras.
14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la especie aniónica es un halógeno, sulfato, carbonato, nitrato u otra especie o complejo cargados negativamente.
- 35 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, caracterizado porque la sal es cloruro sódico (NaCl) y el ácido es ácido clorhídrico (HCl).
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, caracterizado porque la sal es cloruro magnésico (MgCl_2) y el ácido es ácido clorhídrico (HCl).
- 40 17. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden un elemento del grupo IV; un semiconductor de compuesto binario, ternario o cuaternario; un óxido; o un material semiconductor de calcogenuro.
18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden silicio.
19. Un método de acuerdo con la reivindicación 17 o la reivindicación 18, caracterizado porque las partículas

semiconductoras comprenden material intrínseco.

20. Un método de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden silicio intrínseco.
- 5 21. Un método de acuerdo con la reivindicación 17 o la reivindicación 18, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden material tipo n.
22. Un método de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden silicio de calidad metalúrgica.
23. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque las partículas semiconductoras tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 10 nm a 1000 nm.
- 10 24. Un método de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado porque las partículas semiconductoras tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 50 nm a 500 nm.
25. Un método de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden nanopolvo de silicio nominalmente intrínseco con un tamaño de partícula medio de 60 nm.
- 15 26. Un método de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque las partículas semiconductoras comprenden nanopolvo de silicio de calidad metalúrgica con un tamaño de partícula medio de 200 nm.
27. Una composición imprimible que comprende partículas semiconductoras dopadas de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, un aglutinante y un disolvente.
- 20 28. Una composición imprimible de acuerdo con la reivindicación 27, caracterizada porque las partículas semiconductoras están dopadas con la sal iónica o una preparación de la sal antes de mezclar con el aglutinante y/o el disolvente.
29. Una composición imprimible de acuerdo con la reivindicación 27, caracterizada porque las partículas semiconductoras están mezcladas con el aglutinante y/o el disolvente antes de la adición de la sal iónica o una preparación de la sal.
- 25 30. Una composición imprimible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, caracterizada porque el aglutinante es acetato butirato de celulosa (CAB).
31. Una composición imprimible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 30, caracterizada porque el disolvente es cloroformo, acetona o diluyentes.
32. Una composición imprimible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, caracterizada porque el aglutinante es un poliéster o un éster autopolimerizante (monómero) y el disolvente es un alcohol, acetona o diluyentes.
- 30 33. Una composición imprimible de acuerdo con la reivindicación 32, caracterizada porque el alcohol es etanol.
34. Un material compuesto semiconductor formado por una mezcla de partículas semiconductoras dopadas de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, y un aglutinante.
- 35 35. Un dispositivo semiconductor que comprende un sustrato, capas primera y segunda de partículas semiconductoras depositadas sobre el sustrato en contacto entre sí, y contactos eléctricos respectivos hechos con las capas primera y segunda, caracterizado porque cada una de las capas primera y segunda comprende una composición imprimible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 33, teniendo una de las capas primera y segunda propiedades tipo n y teniendo la otra de las capas primera y segunda propiedades tipo p, de modo que se defina una unión p-n entre las capas.

40

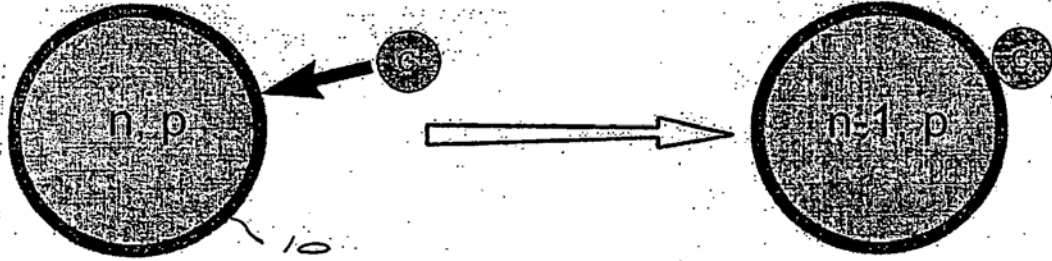


Fig. 1(a)

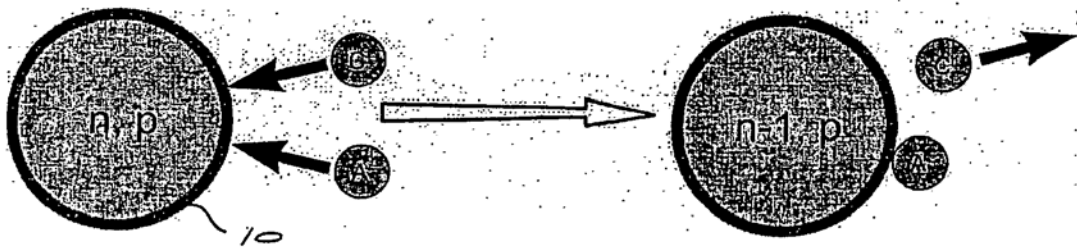


Fig.1(b)

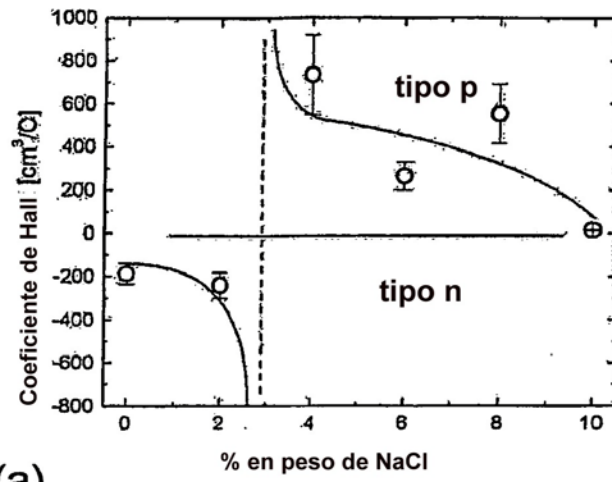


Fig.2(a)

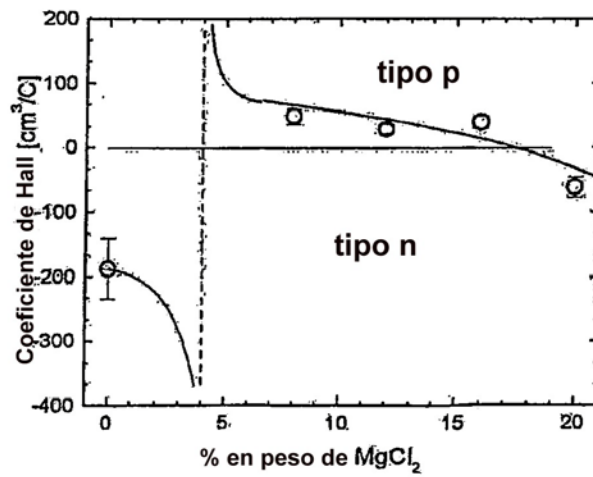


Fig.2(b)

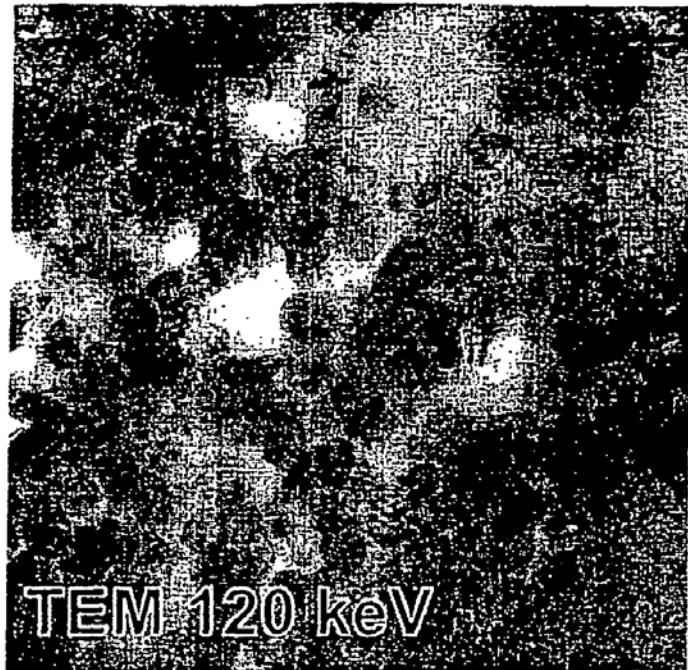


Fig.3(a)

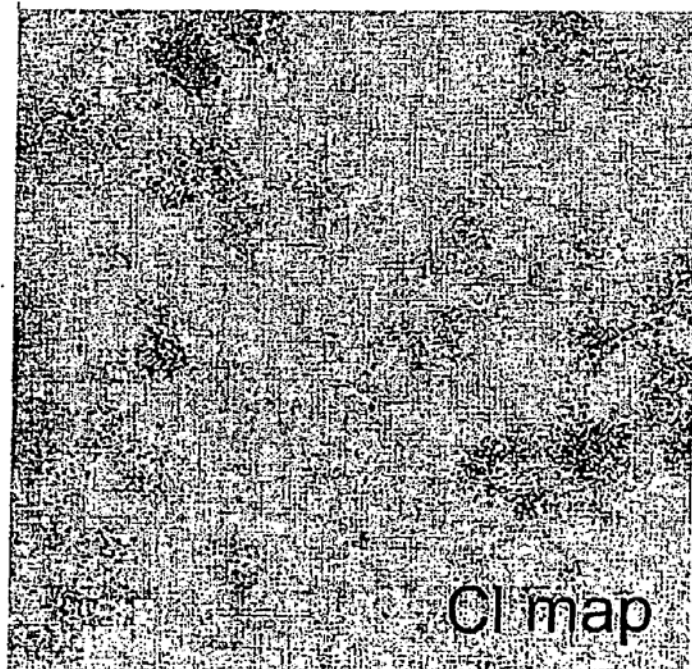


Fig.3(b)

Fig.4(a)

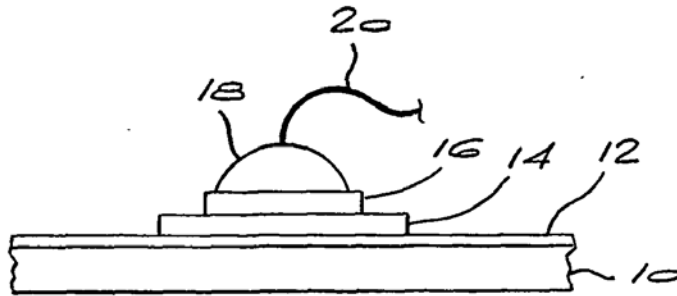


Fig.4(b)

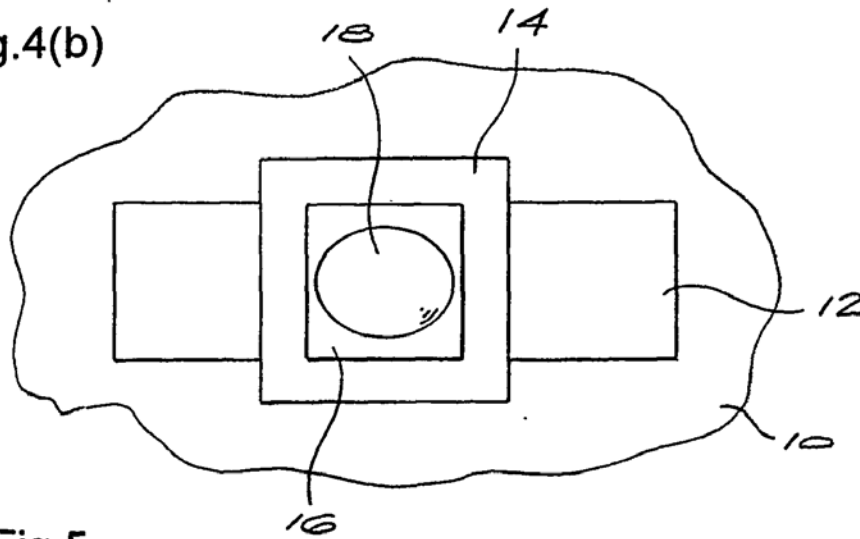


Fig.5

