



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00994**

(22) Data de depozit: **20/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/12/2012 BOPI nr. **12/2012**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;**
- **INCDMNR - IMNR, BD.BIRUIŢEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;**
- **INSTITUTUL DE ȘTIINȚE SPAȚIALE, STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;**
- **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, BD.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.36-46, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **LUNGU PETRICĂ CRISTIAN, CALEA MOȘILOR NR.241, BL.47, SC.3, ET.7, AP.92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **POROSNICU CORNELIU CONSTANTIN, ȘOS.GIURGIULUI NR.202, BL.P 12, SC.2, AP.15, COMUNA 1 DECEMBRIE, IF, RO;**
- **JEPU IONUȚ, STR.STEJARULUI NR.14, SC.B, AP.6, ONEȘTI, BC, RO;**

- **ANGHEL ALEXANDRU, STR.REPUBLICII NR.54, AP.9, ONEȘTI, BC, RO;**
- **CHIRU PETRICĂ, STR.BUJORILOR NR.8, BL.G 4, SC.1, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;**
- **LUNGU ANA MIHAELA, CALEA MOȘILOR NR.241, BL.47, SC.3, AP.92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **TICOS CĂTĂLIN, STR.SOFIA NR.4, CARTIER BOREAL, CONSTANȚA, CT, RO;**
- **ZAROSCHI VALER, ALEEA PRAVĂȚ NR.6, BL.M 2, SC.A, AP.21, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BURADA MARIAN, STR.STRAJA NR.3, BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY NR.29, BL.N3 - N3 A, SC.A, AP.9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **GHENESCU VETA, STR.RĂSĂRITULUI NR.1, BL.118, SC.2, ET.10, AP.95, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ANTOHE ȘTEFAN, STR.VICINA NR.2, BL.29, ET.1, AP.7, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- JP 2002246621 (A); US 3743708;**
- JP 2000273617 (A)**

(54)

METODĂ DE OBTINERE A UNUI ELECTROD TRANSPARENT DIN ZnO PENTRU CELULE SOLARE, PRIN ARC TERMOIONIC



RO 128030 B1

1 Invenția se referă la o metodă de obținere a unui electrod transparent din ZnO pentru
celule solare, pe suport flexibil, prin evaporare cu arc termoionic în vid, și se referă în special
3 la un proces de depunere fizică din stare de vapori a unor filme care să constituie electrozii
transparenti și conductori ai celulelor solare de tip CIS (Cu, In, Se).

5 Depunerile de filme subțiri de grosime 450...1000 nm, formate din ZnO, se folosesc
pentru producerea celulelor fotovoltaice pe bază de compozite CIS. Acestea trebuie să fie
7 depuse pe suporturi flexibile (Kapton), pentru a asigura versatilitatea celulelor solare. Filmele
de acest tip sunt generate pentru funcționarea celulelor solare, pe substraturi flexibile,
9 asigurând un cost de producție redus și o eficiență ridicată.

11 Pentru funcționarea celulei solare, prezintă un mare interes alegerea materialelor care
să constituie electrodul inferior (film flexibil din nichel) și electrodul superior (film flexibil din oxid
de zinc) cu două funcții: (i) conductivitate mărită și (ii) transparentă crescută în domeniul vizibil.

13 Având în vedere costurile semnificative asociate celulelor solare pe bază de siliciu
monocristalin, un efort substanțial a fost alocat cercetării în domeniul utilizării materialelor
15 semiconductoare alternative. O variantă adoptată pe scară largă a fost utilizarea filmelor subțiri
de tip siliciu-hidrogen, fie în formă microcristalină, fie amorfă, care conțin și alte elemente, cum
17 ar fi azot, carbon, germaniu, cositor etc. În plus, o varietate de compuși de tip semiconductori
binari, compuși ternari și cuaternari, au fost utilizați la scară largă la producerea de dispozitive
19 fotovoltaice; combinații de interes special includ compuși de tipul: II/VI, III/V, I/III/VI și II/IV/V.

21 Un compus deosebit de valoros pentru a fi utilizat în dispozitive fotovoltaice, de tip
semiconductor ternar, este compusul de tip I/III/VI, diselenită de cupru-indiu (CuInSe_2 sau CIS).
Acest compus are coeficienți mari de absorbție optică peste o mare parte a spectrului solar, și
23 poate absorbi 90% din spectrul solar util într-o grosime de mai puțin de 1000 nm.

25 Proceduri exemplificatoare pentru prepararea de dispozitive fotovoltaice inclusiv straturi
semiconductoare CIS sunt raportate în SUA, prin documentele: **US 4335266**, Mickelsen et al.;
US 4581108, Kapur et al. și **US 4465575**, Love et al.

27 O metodă de preparare a unui film CIS prin pulverizare magnetron în descărcare în
curent continuu, mai întâi de cupru și apoi de indiu utilizând catozi separați, urmate de încălzire
29 a filmului compozit, în prezența unui gaz care conține seleniu, este prezentată în documentul
US 4798660 (Ermer et al.).

31 Structura celulei de bază a unei celule solare CIS cuprinde un electrod frontal ZnO
transparent, un strat subțire de CdS interfacial, un strat absorbant de CuInSe_2 și un electrod
33 secundar din Mo sau Ni. Eficiența acestor dispozitive și densitatea de putere ce rezultă din
modulele cu suprafețe mari de CIS este puternic dependentă de un număr mare de factori,
35 inclusiv efectul electrodului frontal cu privire la densitatea fotocurentului din celulă, pierderile
rezistive ale modulelor. Modulele solare ce conțin filme subțiri presupun cerințe stricte cu privire
37 la proprietățile straturilor conductoare transparente. În structurile celulelor ce conțin filme subțiri,
stratul transparent conductor de obicei acționează atât ca un transmițător optic, cât și ca un
39 electrod conductor. Conductorul transparent trebuie să aibă o transmisie ridicată în spectrul de
absorbție al filmului semiconductor absorbant, de exemplu, CIS. CIS are banda interzisă optică
41 de aproximativ 1 eV, astfel că este esențial ca materialul conductor să transmită în totalitate
lungimile de unde mai mari (roșu) ale spectrului solar, care necesită ca efectele de absorbție
43 să fie minime. Structurile celulelor solare CIS sunt, de obicei, structuri heterojuncțiune capabile
de a fi receptive la cea mai scurtă lungime de undă a spectrului solar albastru, care impune ca
45 materiale conductoare transparente pe cele cu lățime de bandă largă, alese astfel încât să
transmită radiațiile cu lungime de undă mai scurte. A treia cerință optică, adesea dorită din
47 partea conductorului transparent, este un indice de refracție adecvat optic și structura de
suprafață ales/aleasă astfel încât să reducă la minimum reflectia optică.

RO 128030 B1

Concepției de module bazate pe filme subțiri îi lipsesc de obicei grilele frontale de colectare a curentului, prin urmare rezistența foii de electrod conductor transparent este mult mai importantă în module individuale decât în celulele solare grid. În special, rezistența foii joacă un rol important în determinarea puterii maxime realizabile pentru un modul. Pentru module CIS de putere mare, densități ale fotocurentului pe ordinul a 40 mA/cm^2 necesită electrozi de înaltă conductivitate pentru a minimiza pierderile rezistive. Structurile de celule solare cu filme subțiri rezolvă cerințele stricte optice și electrice de pe conductoarele transparente, prin adăugarea de straturi suplimentare optice în structura celulei. De exemplu, o structură de celule obișnuită CIS încorporează un conductor transparent optimizat pentru conductanță și claritate optică, și utilizează separat un strat antireflexie, cum ar fi SiO_x , pentru a optimiza fotocurentul celulei. Utilizarea de conductor separat transparent și straturi antireflexie adaugă complexitate și costuri suplimentare procesului de fabricație al modulului. Un factor suplimentar care trebuie să fie luat în considerare în optimizarea electrozilor transparenți pentru fabricarea unui modul de celule solare este efectul filmului electrod asupra conectorilor electrici între celulele modulului. Este esențial să existe un contact cu rezistență scăzută dintre fața electrodului unei celule și electrodul din spate al celulei adiacente. În plus, stratul de electrod transparent ar trebui să fie ușor de fabricat.

Depunerea filmelor subțiri de ZnO se poate face prin numeroase metode, dintre care cele mai folosite sunt cele care utilizează fenomenul de pulverizare cu plasmă a țintelor. Pulverizarea este un fenomen prin excelență superficial, iar materialul de pulverizat rămâne tot timpul în starea solidă inițială. În timpul procesului tehnologic se va pulveriza materialul de interes (ZnO), dar pe substratul supus depunerii, gazul de lucru utilizat pentru producerea plasmei (Ar, He etc.) se va regăsi în structura filmului depus, ducând la formarea de defecte.

Prin documentul **JP 2000273617 (A)** este cunoscută o metodă de realizare a unui electrod transparent din oxid de zinc, printr-o fază de vaporizare a unei încărcături de ZnO prin descărcare cu arc electric între un anod și un catod alimentați electric de la o sursă de curent continuu, într-o cameră de vid, în prezența unui gaz inert (argon), iar documentul **US 373708** prezintă o metodă similară, de producere a unui electrod transparent, prin vaporizarea unei încărcături de zinc sau oxid de zinc, realizată prin producerea unei plasme prin arc electric de descărcare la tensiune înaltă, în prezența unui gaz inert și a unui gaz oxidant (aer sau oxigen). De asemenea, documentul **JP 2002246621 (A)** prezintă un electrod transparent, din pulbere de oxid de zinc, cu o grosime corespunzătoare unei rezistivități de circa $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{m}$.

Metodele de depunere prin evaporare în vid au avantajul că nu utilizează gaze buffer în camera de depunere, ceea ce face ca incluziunile gazoase în depuneri să fie practic absente, și aceasta cu atât mai mult cu cât presiunea din camera de depunere este mai mică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei metode de depunere a oxidului de zinc pe un substrat prin arc termoionic în vid, care să permită obținerea unui electrod de oxid de zinc cu o transparență adecvată, dar și cu o conductivitate electrică adecvată utilizării pentru panouri fotovoltaice, în mod economic.

Filmele transparente și conductoare, depuse prin metoda propusă în cadrul acestei invenții, pot fi utilizate pentru realizarea celulelor fotovoltaice de tip CIS, și vor fi testate în condiții de iluminare în mediu natural, cu expunere la lumina intensă și intemperii.

Metoda propusă constă în generarea filmelor cu stoichiometrie controlată de oxid de zinc, și se referă la utilizarea de oxid de zinc în producerea de dispozitive fotovoltaice.

Metoda propusă a fi folosită este aceea a descărcărilor termoionice în vid (TVA) înaintat în materialul evaporat prin bombardament electronic, și depus sub formă de atom și ioni pe substrat, în condițiile monitorizării energiei ionilor materialului de depus și a concentrației stoichiometrice a filmului din oxid de zinc, prin controlul fluxului de oxigen în timpul depunerii.

RO 128030 B1

1 Într-o primă variantă a metodei, depunerea se realizează prin vaporizarea unei
încărcături de pulbere de ZnO cu concentrația atomică de 30...35% O relativ la Zn, plasată într-
3 o nacelă din TiB₂ utilizată ca anod de descărcare electrică, deasupra căreia este plasat
substratul de depunere, la 250...300 nm de aceasta, care este apoi încălzit la circa 200°C, iar
5 parametrii de lucru ai evaporatorului cu arc termoionic sunt reglați corespunzător obținerii unei
viteze de creștere a filmului de ZnO de 0,05...0,1 nm/s.

7 Într-o a doua variantă a metodei, depunerea este realizată prin vaporizarea unei
încărcături de pulbere de ZnO cu concentrația atomică de 45...50% O relativ la Zn, plasată
9 într-o nacelă din TiB₂, iar parametrii de lucru ai evaporatorului cu arc termoionic în vid sunt
reglați corespunzător obținerii unei viteze de creștere a filmului de ZnO de 1,5...2 nm/s, prin
11 introducerea în timpul depunerii a unui flux de oxigen cu o viteză de curgere de 0,1...1 m/s,
astfel încât să fie menținută în cameră o presiune totală de 2...5x10⁻³ Pa.

13 Metoda conform invenției prezintă avantajul că, în cazul utilizării arcului termoionic în
vid, vaporii materialului de depus sunt creați folosind un flux de electroni accelerați la tensiune
15 înaltă (1...5 kV), făcând posibilă aprinderea plamei la curenți scăzuți (sute de mA). Curentul
ridicat, folosit în alte descărcări de tip arc catodic, conduce la formarea aglomerărilor de materiale
17 cu rugozitate mare, fiind necesară o filtrare specială pentru devierea clusterilor de material care
s-ar putea depune pe stratul în creștere. Din acest punct de vedere, sistemul TVA este superior
19 arcurilor în plasmă cunoscute.

Un alt avantaj important al metodei TVA este gradul de controlabilitate a energiei ionilor
21 și a fluxului prin parametrii plamei. Aceasta se datorează faptului că plasma TVA este
localizată și ionii se deplasează în vid în linie dreaptă până la pereții/substraturile legate la
23 pământ. Energia le este dată de potențialul plamei, ușor de controlat de curenții arcului,
filamentului și de tensiunea anodică.

25 Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...7, ce reprezintă:

27 - fig. 1, schema instalației experimentale pentru realizarea electrozilor transparenți de
ZnO;

29 - fig. 2, grosimea filmelor de ZnO în cazul unei viteze de depunere de 0,05...0,1 nm/s
și a unei presiuni de lucru de 1...3x10⁻³ Pa;

31 - fig. 3, concentrația atomică relativă a oxigenului în filmul de ZnO în cazul unei viteze
de depunere de 0,05...0,1 nm/s și a unei presiuni de lucru de 1...3x10⁻³ Pa;

33 - fig. 4, transmisia optică a filmului de ZnO în cazul unei viteze de depunere de
0,05...0,1 nm/s și a unei presiuni de lucru de 1...3x10⁻³ Pa;

35 - fig. 5, grosimea filmelor de ZnO în cazul unei viteze de depunere de 1,5...2 nm/s, cu
adiționare de O în camera de depunere și realizarea unei presiuni de 3...5x10⁻³ Pa;

37 - fig. 6, concentrația atomică relativă a oxigenului în filmul de ZnO în cazul unei viteze
de depunere de 1,5...2 nm/s, cu adiționare de O în camera de depunere și realizarea unei
presiuni de 3...5x10⁻³ Pa;

39 - fig. 7, transmisia optică a filmului de ZnO în cazul unei viteze de depunere de 1,5...2
nm/s, cu adiționare de O în camera de depunere, cu realizarea unei presiuni de 3...5x10⁻³ Pa.

41 Principiul de bază al arcului termoionic în vid este aprinderea unei plame de arc în
vaporii materialului de interes.

43 Conform invenției, într-o primă variantă a metodei, depunerea se realizează prin
vaporizarea unei încărcături de pulbere de ZnO cu concentrația atomică de 30...35% O relativ
45 la Zn, plasată într-o nacelă din TiB₂ utilizată ca anod de descărcare electrică, deasupra căreia
este plasat substratul de depunere, la 250...300 nm de aceasta, care este apoi încălzit la circa
47 200°C, parametrii de lucru ai evaporatorului cu arc termoionic fiind reglați corespunzător
obținerii unei viteze de creștere a filmului de ZnO de 0,05...0,1 nm/s.

RO 128030 B1

Într-o a doua variantă a metodei, depunerea este realizată prin vaporizarea unei încărcături de pulbere de ZnO cu concentrația atomică de 45...50% O relativ la Zn, plasată într-o nacelă din TiB_2 , iar parametrii de lucru ai evaporatorului cu arc termoionic în vid sunt reglați corespunzător obținerii unei viteze de creștere a filmului de ZnO de 1,5...2 nm/s, prin introducerea în timpul depunerii a unui flux de oxigen cu o viteză de curgere de 0,1...1 m/s, astfel încât să fie menținută în cameră o presiune totală de $2...5 \times 10^{-3}$ Pa.

Un element de originalitate a metodei constă în faptul că energia introdusă în sistem, pentru aprinderea plamei, este dată simultan de un tun electronic și de o sursă de tensiune înaltă. Crearea de vapori este obținută prin încălzirea materialului care este în fapt anodul, cu electroni accelerați între electrozi. Prin acest bombardament electronic, materialul este evaporat cu viteză de evaporare mică, și nu se produc formațiuni de particule, spre deosebire de plamele de arc standard. Metoda TVA este foarte eficientă prin faptul că filmele obținute folosind această tehnologie se caracterizează printr-un grad foarte ridicat al aderenței, densității și purității.

Dispozitivul experimental pentru realizarea depunerilor prin metoda TVA constă într-un catod la potențial zero, un filament de Wolfram încălzit cu o sursă externă, înconjurat de un cilindru tip Wehnelt, pentru focalizarea electronilor, și anodul, care este de obicei o nacelă în care se află materialul de depus, în stare de pulbere.

După cum s-a menționat, este posibil a se depune materiale conductoare, printre care nichel, fier, cupru etc., în condiții de puritate crescută (în vid înaintat).

Evaporarea se face sub temperatura de topire a materialului.

Depunerea se poate face cu atomi neutri, evaporați din suprafața materialului.

Depunerea se poate face și prin generarea plamei în vaporii produși, către substrat sosind atât atomi neutri, cât și ioni din materialul de depus.

Ionii generați în plasmă se pot accelera aplicând un potențial de ordinul sutelor de volți pe suportul izolat electric. Se pot aplica tensiuni mari pe probe (ioni de energie mare), controlând tensiunea anodică prin reducerea curentului de încălzire a filamentului emisiv (I_f).

Potrivit invenției, sistemul de evaporare este format din: un suport rotativ **1**, încălzit, utilizat pentru fixarea substraturilor flexibile; un dispozitiv pentru introducerea gazului adițional (oxigen), format dintr-un tub circular din oțel inoxidabil **2**, având orificii de diametru 0,5...1 mm, dispuse la intervale de 10...20 mm; un catod încălzit **3**, din fir de W, de diametru 1...2 mm, alimentat cu ajutorul unei surse de curent alternativ **4**, care poate genera curent în domeniul 0...150 A și 0...24 V; o nacelă **5** din material TiB_2 în care se introduce pulberea ZnO și care constituie anodul descărcării în arc termoionic în vid; bara de wolfram **6**, de diametru 2...4 mm și lungime 50...100 mm, care suportă nacela din TiB_2 și care, datorită diametrului redus, limitează transmiterea căldurii către incintă; cilindrul din material inoxidabil refractar **7**, ce are rolul de a focaliza electronii generați de catodul încălzit; rezistența de balast **8** de valoare 30...120 Ω , cu rolul de stabilizare a plamei produse în vaporii de oxid de zinc; sursa de tensiune înaltă **9**, care poate genera curenți de 0...4 A la tensiuni de 0...5 kV; reductorul de gaz **10**, butelia de oxigen **11**, sistemul de vidare **12**, care asigură, prin intermediul unei pompe de vid preliminar cuplată cu o pompă de difuzie cu ulei, un vid rezidual de 10^{-5} Pa, și camera de depunere **13**, cu pereți din oțel inoxidabil, răcit cu apă.

În detaliu, se poate obține un film ZnO prin variația parametrilor de descărcare, astfel:

a) *Temperatura filamentului.* Se încălzește un anumit catod din wolfram cu un curent variabil, furnizat de sursa externă de curent mare (I_f) și tensiune mică (V_f) - această încălzire asigurând un curent de emisie termoelectronică a catodului în spațiul din preajma sa. Să presupunem că tensiunea aplicată este de V_f , iar curentul este I_f . Puterea introdusă este $I_f V_f$

RO 128030 B1

1 care asigură o creștere a temperaturii filamentului până la valoarea T_f determinată de egalarea
acestei puteri introduse cu puterea disipată. Presupunând că principalul fenomen de disipare
3 este radiația termică determinată de $\epsilon\delta T^4$, obținem următoarea ecuație care determină
temperatura filamentului:

$$5 \quad I_f V_f = \epsilon\delta T_f^4 \Rightarrow V_f^2/R_f = \epsilon\delta T_f^4 \quad (1)$$

unde: ϵ - emisivitatea termică a filamentului,

7 δ - constanta Ștefan-Boltzmann,

T_f - temperatura filamentului,

9 R_f - rezistența filamentului.

Se observă faptul că, variind tensiunea aplicată pe filament, putem varia temperatura
11 filamentului. Cum curentul termoemis de filament variază după legea Richardson Dushman, care
spune că:

$$13 \quad I_{em} \sim \exp(\Phi/kT_f) \sim \exp[-\Phi(R_{f\epsilon\delta}/k^4 V_f^2)^{1/4}] \quad (2)$$

unde: I_{em} - curentul termoemis de filament,

15 Φ - lucrul de ieșire al wolframului folosit ca material catodic (energia cheltuită pentru
extragerea unui electron),

17 k -constantă Boltzmann.

b) *Tensiunea aplicată pe anod* V_a accelerează electronii termoemiși de catod.

19 Acești doi parametri (T_f și V_a) pot fi variați după dorință în timpul depunerii. În cazul în
care curentul ce este dirijat către anod (determinat atât de curentul termoemis de catod, cât și
21 de potențialul aplicat pe anod) este I_d , atunci când aplicăm o tensiune pe acesta egală cu V_a ,
energia introdusă în anod prin bombardamentul electronic este $I_d V_a$, care se disipă în principal
23 prin radiație termică, iar temperatura anodului va fi dată de ecuația:

$$25 \quad I_d V_a = \epsilon\delta T_a^4 \quad (3)$$

viteza de evaporare a atomilor din anod fiind dată în principal de:

$$27 \quad V_{ev} \sim A \exp(-B/kT_a) = A \exp[-B(\epsilon\delta/I_d V_a k^4)^{1/4}] \quad (4)$$

unde A și B sunt constantele caracteristice materialului de evaporat, iar V_{ev} este viteza de
evaporare egală cu numărul de atomi evaporați într-o secundă de pe unitatea de suprafață a
29 anodului.

În cazul depunerii cu plasmă, ionii ce sosesc la probe pot fi accelerați și prin aplicarea
31 unui potențial negativ pe probe (tensiune de polarizare), care mărește energia ionilor ce
bombardează filmul ZnO în timpul creșterii. Sursa pentru polarizare trebuie să asigure o
33 tensiune de ~ 500...1000 V la un curent de 10...100 mA.

Acești ioni energetici pot provoca o înlăturare a atomilor care nu sunt bine integrați în
35 structura cristalină care se formează, pe de o parte, și pot provoca o încălzire locală a atomilor
care capătă astfel o mobilitate mai mare, ceea ce duce la o mai bună organizare a lor în rețea,
37 pe de altă parte.

Prin alegerea adecvată a punctului de funcționare stabilă a descărcării în arc termoionic
39 în vid, este posibil să se controleze energia ionilor care au bombardat stratul în timpul creșterii.

În acest mod se pot depune filme stoichiometrice cu viteze de ordinul nanometrilor pe
41 secundă, la concentrații relative foarte variate.

Pentru aceasta trebuie ca instalația să asigure un vid de cel puțin 5×10^{-3} Pa, să fie
43 asistată de o sursă electrică de joasă tensiune (variabilă în domeniul 0...24 V), curent mare
(0...150 A), și de o sursă de înaltă tensiune (0...5 kV) și de curent mediu (0...4 A).

45 Substraturile pe care se vor depune straturile trebuie să fie încălzite la $200 \pm 20^\circ\text{C}$ și să
se rotească în timpul depunerii. Suportul lor trebuie montat izolat, pentru a se putea aplica
47 tensiuni de accelerare a ionilor ce vin la substraturi, pentru a obține un strat dens și aderent.

Exemplul 1

Se efectuează evaporarea pulberii de ZnO (puritate 99,99%) cu viteze de depunere în domeniul 0,05...0,1 nm/s, păstrând presiunea în camera de depunere la valori în domeniul 1...3x10⁻³Pa. Grosimea totală a filmului depus, măsurat pe probe situate la distanțe de X = 0, 50, 100, 150 și, respectiv, 200 mm față de o linie imaginară orizontală, având punct de origine verticală corespunzătoare anodului din TiB₂, este ușor descrescătoare în domeniul 450...500 nm, așa cum se poate observa din fig. 2.

Raportul concentrațiilor relative de Zn și O determinat cu ajutorul microprobei EDS (energy dispersive spectroscopy - spectroscopie dispersivă de energii) nu se modifică semnificativ. Așa cum se observă în fig. 3, concentrația atomică relativă a oxigenului crește monoton atunci când proba se depărtează de zona centrală de evaporare (X = 0), în timp ce concentrația relativă a Zn descrește. Astfel, de la o concentrație atomică relativă de oxigen de aproximativ 30% în poziția X = 0, se obține o concentrație de oxigen de aproximativ 35% în poziția X = 200 mm. În fig. 4 este prezentată transmisia optică prin filmul de ZnO. Rezistența filmelor obținute, măsurată cu metoda celor 4 puncte, a variat în domeniul 4...3,5 kΩ·m.

Exemplul 2

În al doilea exemplu, viteza de evaporare a fost crescută de 2 ori, până la aproximativ 1,5...2 nm/s, în plus, introducându-se oxigen în camera de depunere, cu o viteză de curgere de 0,2...1 ml/s, în așa fel încât presiunea totală să fie în domeniul 3...5x10⁻³ Pa. În acest nou regim de lucru, grosimea totală a filmului compozit depus a variat în domeniul 950...1000 nm (fig. 5), cu o variație de maximum 5% între grosimea obținută în zona centrală, față de zona situată la 200 mm față de origine. Concentrația atomică relativă de oxigen față de Zn s-a situat în domeniul 45...50% (fig. 6).

În fig. 7 este prezentată transmisia optică prin filmul de ZnO, rezistivitatea filmelor obținute fiind în domeniul 2...2,2 kΩ·m.

Efectul creșterii concentrației de oxigen în filmele depuse poate fi explicat calitativ considerând particularitățile plamei în vapori de ZnO: potențialele de ionizare ale celor 2 elemente sunt 17,06 eV la Zn și 13,61 eV la O. Astfel, un gaz format din atomi de O cere mai puțină putere electrică pentru a fi ionizat. Această situație este reflectată în puterea generată de sursa de înaltă tensiune. La o tensiune aplicată pe electrozi de aproximativ 1,2 kV, curentul stabilit în descărcarea în arc este de ordinul a 1,5 A. Prin adiționarea de atomi de oxigen în timpul depunerii, concentrația relativă de oxigen crește, obținându-se filme stoichiometrice ZnO.

În timpul procesului de evaporare a pulberii ZnO și introducerea simultană de oxigen, am observat că filmul de ZnO nu este afectat drastic de presiunea totală în camera de reacție în domeniul 1...5x10⁻³ Pa. O presiune reziduală mai mare poate conduce la creșterea concentrației atomice de oxigen în filmul în formare.

Utilizând metoda descrisă mai sus, s-au realizat filme din ZnO de grosime 450...1000 nm, cu concentrații atomice relative de 30...35% oxigen și, respectiv, 45...50% oxigen, variind parametrii de depunere.

RO 128030 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29
31

1. Metodă de obținere a unui electrod transparent din ZnO pentru celule solare, prin arc termoionic, printr-o fază de vaporizare a unei încărcături de oxid de zinc prin descărcare cu arc electric între un anod și un catod alimentați electric de la o sursă de curent continuu, într-o cameră vidată, urmată de depunerea pe substrat a vaporilor formați, **caracterizată prin aceea că** depunerea se realizează prin vaporizarea unei încărcături de pulbere de ZnO cu concentrația atomică de 30...35% O relativ la Zn, plasată într-o nacelă din TiB₂ utilizată ca anod de descărcare electrică, deasupra căreia este plasat substratul de depunere, la 250...300 nm de aceasta, care este apoi încălzit la circa 200°C, iar parametri de lucru ai evaporatorului cu arc termoionic sunt reglați corespunzător obținerii unei viteze de creștere a filmului de ZnO de 0,05...0,1 nm/s.

2. Metodă de obținere a unui electrod transparent din ZnO pentru celule solare, prin arc termoionic, printr-o fază de vaporizare a unei încărcături de oxid de zinc prin descărcare cu arc electric între un anod și un catod alimentați electric de la o sursă de curent continuu, într-o cameră vidată în care se introduce și un gaz oxidant, urmată de depunerea pe substrat a vaporilor formați, **caracterizată prin aceea că** depunerea este realizată prin vaporizarea unei încărcături de pulbere de ZnO cu concentrația atomică de 45...50% O relativ la Zn, plasată într-o nacelă din TiB₂ utilizată ca anod de descărcare electrică, deasupra căreia este plasat substratul de depunere, la 250...300 nm de aceasta, care este apoi încălzit la circa 200°C, iar parametri de lucru ai evaporatorului cu arc termoionic în vid sunt reglați corespunzător obținerii unei viteze de creștere a filmului de ZnO de 1,5...2 nm/s, prin introducerea în timpul depunerii a unui flux de oxigen cu o viteză de curgere de 0,1...1 m/s, astfel încât să fie menținută în cameră o presiune totală de 2...5x10⁻³ Pa.

3. Metodă de obținere a unui electrod transparent din ZnO, conform revendicării 1 sau 2, **caracterizată prin aceea că** nacela de TiB₂ este umplută cu pulbere de ZnO de puritate 99,99%, care generează o plasmă localizată în vapori de ZnO cu ioni de Zn și O care bombardează stratul de ZnO în timpul depunerii.

4. Metodă de obținere a unui electrod transparent din ZnO, conform revendicării 1, 2 sau 3, **caracterizată prin aceea că** depunerea pe substrat este continuată până la obținerea unui strat transparent de ZnO de 450...1000 nm grosime.

(51) Int.Cl.

C23C 14/08 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01);

H01L 31/0445 (2014.01)

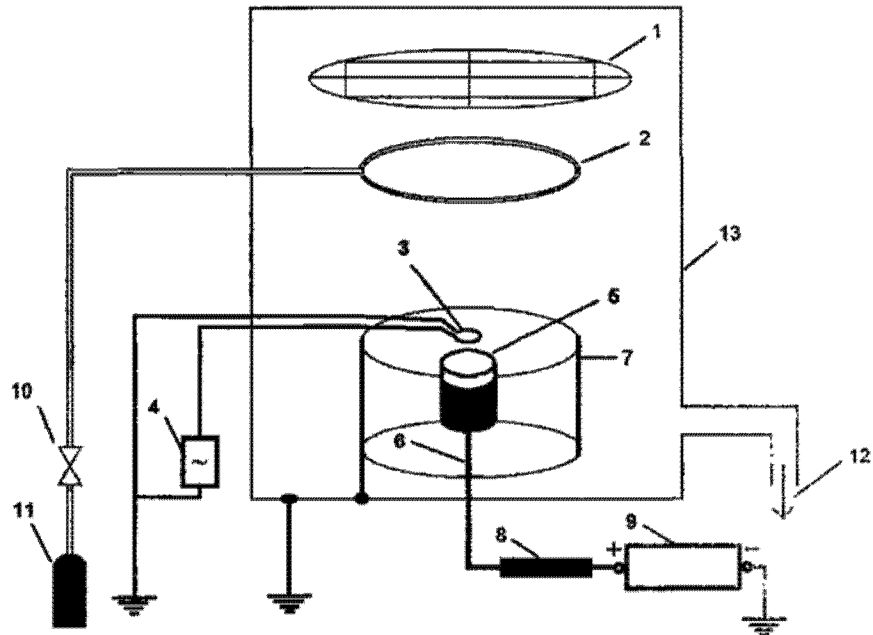


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C23C 14/08 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01);

H01L 31/0445 (2014.01)

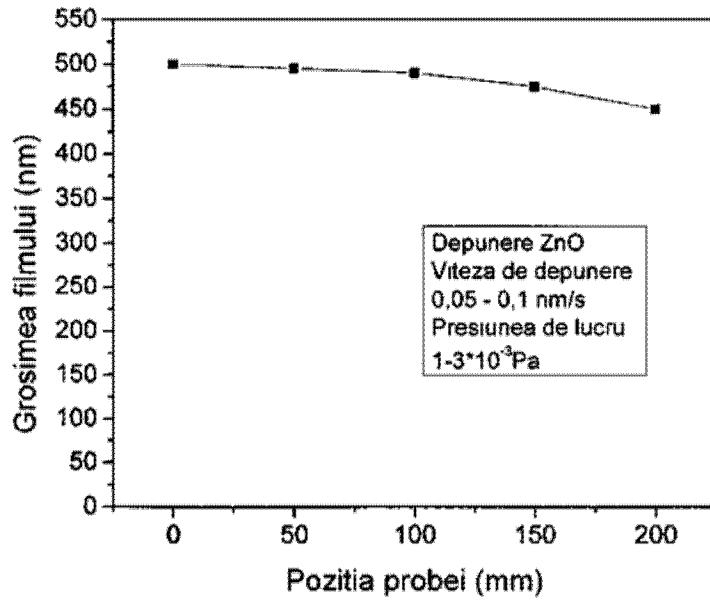


Fig. 2

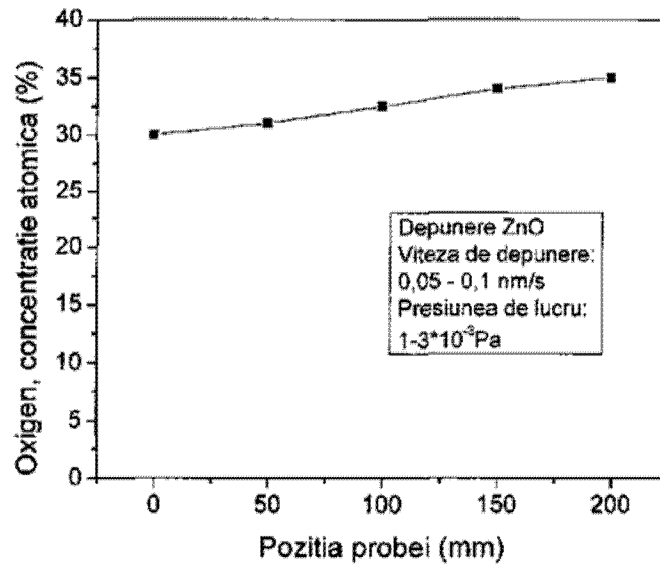


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C23C 14/08 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01);

H01L 31/0445 (2014.01)

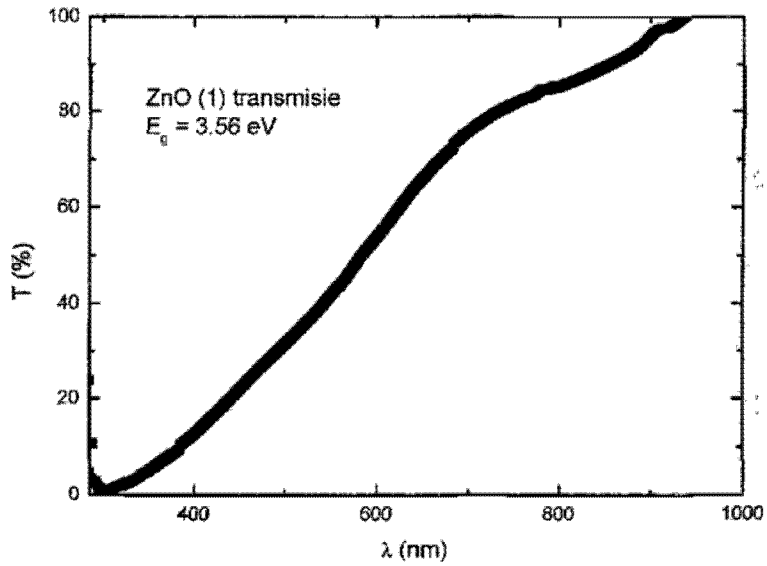


Fig. 4

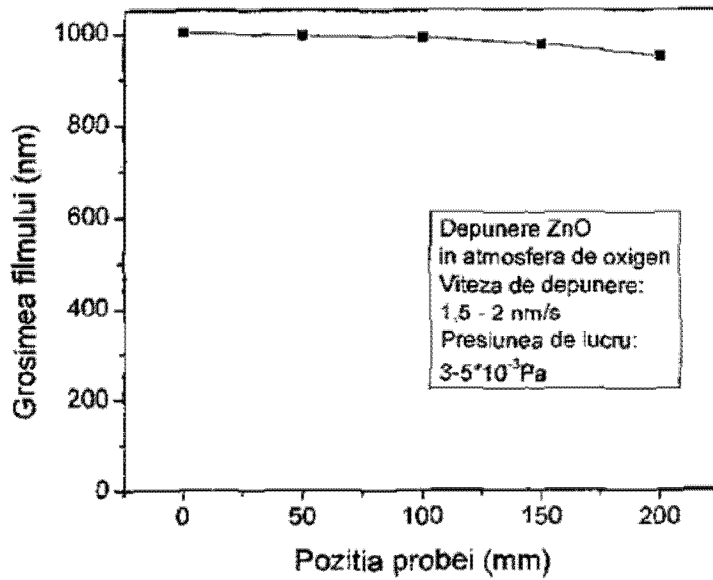


Fig. 5

(51) Int.Cl.

C23C 14/08 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01);

H01L 31/0445 (2014.01)

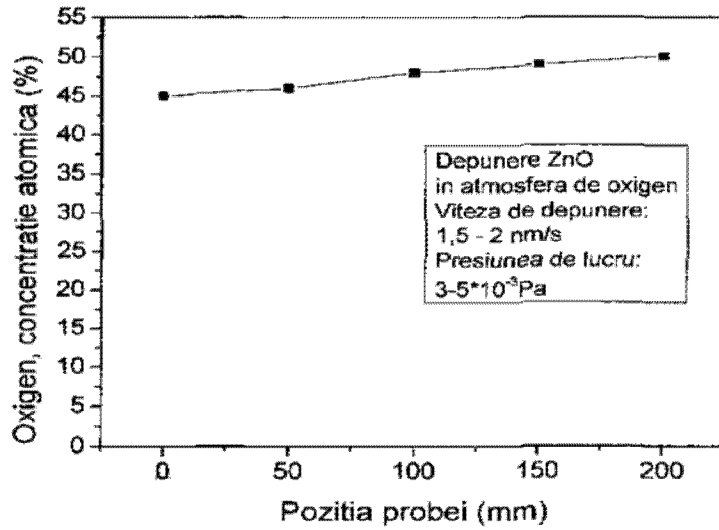


Fig. 6

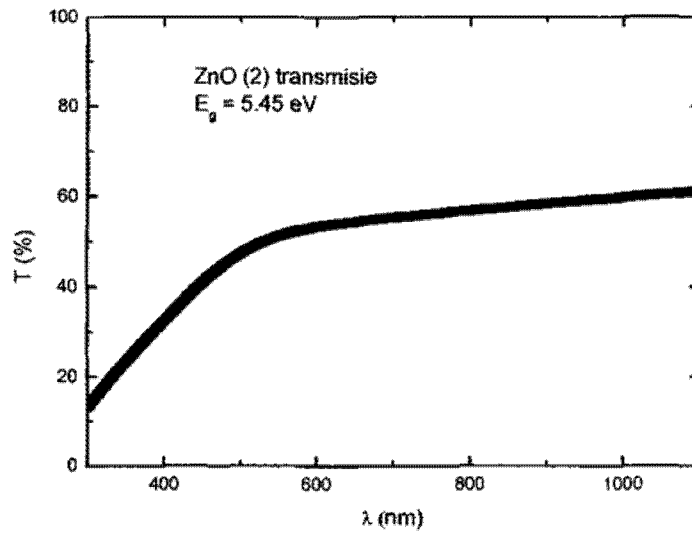


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 379/2016