



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00685**

(22) Data de depozit: **20/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**29/03/2019** BOPI nr. **3/2019**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR-INCDFM, STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A, MĂGURELE, IF, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA HULUBEI", STR.REACTORULUI NR.30, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

- **GHIȚĂ RODICA, STR.VIORELE NR.34, BL.15, SC.2, ET.7, AP.66, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **NEGRILĂ CONSTANTIN-CĂTĂLIN, ALEEA GĂRII, BL. 1, ET.1, AP. 6, BUMBEȘTI-JIU, GJ, RO;**
- **LOGOFĂTU CONSTANTIN, STR.MARIA TĂNASE NR.3, BL.13, AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MIHAI MARIA-DIANA, STR.URANUS NR.42D, BL.4, SC.1, ET.1, AP.10, SAT VÂRTEJU, MĂGURELE, IF, RO;**
- **PREDOI DANIELA, CALEA PLEVNEI NR.94, BL.10D2, SC.1, ET.4, AP.12, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **STOICU MARIUS, STR.FLORILOR NR.36-40, BL.C1, AP.3, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- WO 2014/026293 A1; US 5217539;**
- RO 132453 A2**

(54)

## PROCEDEU DE REALIZARE A UNEI STRUCTURI FOTOACTIVE



# RO 133228 B1

1 Prezenta invenție se referă la condițiile de realizare a unei structuri fotoactive pe n-GaSb  
prin implantare ionică, precum și la definirea unei configurații de dispozitiv.

3 Prezentăm câteva informații generale asupra sistemelor termo-fotovoltaice (TPV) care  
se pot realiza pe semiconductorul din clasa compușilor III-V, respectiv, GaSb, cu prezentare  
5 principalelor caracteristici fizice ale GaSb și a problemelor de tehnologie ridicate de realizarea  
contactelor ohmice, ceea ce implică o rezistență serie de contact scăzută, element indispensabil  
7 unei bune funcționări a unui convertor fotovoltaic (PV).

Fluxul mediu de energie solară incidentă pe unitatea de suprafață în afara atmosferei  
9 Pământului este cunoscut drept constanta solară, și are valoarea:  $S = 1367 \text{ W/m}^2$ . În acest  
sens, celulele solare (convertori PV) reprezintă o sursă de energie durabilă, iar studiile legate  
11 de compușii semiconductori III-V, adică GaSb, care prezintă și efect termo-fotovoltaic (TPV),  
sunt un pas înainte către un sistem mai eficient de conversie a energiei solare. Menționăm că  
13 în design-ul unui sistem TPV se ține cont de acordul dintre proprietățile termice ale emisiei  
optice (lungime de undă, polarizare, direcție) și eficiența caracteristicii de conversie a celulei  
15 fotovoltaice, pentru că energia termică neconvertită este principala sursă a ineficienței celulei.  
Pentru celulele solare tradiționale, temperaturile peste temperatura camerei reduc perfor-  
17 manțele și, din acest punct de vedere, folosirea GaSb constituie un avantaj datorită posibilității  
de funcționare la temperaturi mai înalte.

19 Convertorii fotovoltaici sunt produși acum dintr-un număr diferit de semiconductori [1],  
iar dispozitivul dominant pe piață este siliciu monocristalin cu eficiența cea mai bună de 18%;  
21 în schimb, sistemele PV de eficiență ridicată din compuși III-V sunt folosite în aplicații speciale  
ca furnizori de putere pentru sateliți, sau în condiții de concentrare intensă a radiației solare.  
23 Legat de structurile în baza GaSb, putem spune că celula fotovoltaică prezentată de **L.M. Fraas**  
**et al - Photovoltaic Specialists Conference 1990** [2] reprezintă baza pentru celulele PV în  
25 sistemele moderne TPV. Celulele fotovoltaice care pot converti eficient radiația incidentă de o  
densitate de putere la nivelul  $100 \text{ Wcm}^{-2}$  sunt cerute pentru conversia fotovoltaică a radiației  
27 solare concentrate și a radiației de temperatură ridicată a emitorului, în cazul metodei termofoto-  
voltaice de conversie a puterii. În celulele clasice, fotonii cu energia mai mică decât gap-ul  
29 convertorului nu pot fi absorbiți pentru a genera perechi electron-gol, și aceștia sunt fie reflec-  
tați, fie pierduți la trecerea prin celulă. Fotonii cu energia peste gap pot fi absorbiți, dar excesul  
31 de energie de tip  $\Delta G = E_{\text{foton}} - E_g$  este din nou pierdut, generând încălzirea nedorită a celulei.

GaSb, alături de GaAs, este un compus semiconductor din clasa III-V, cu o structură  
33 cristalină tip blenda de zinc, cu caracteristicile: constanta de rețea de  $6,09 \text{ \AA}$ , temperatura  
Debye de  $266 \text{ K}$ , densitatea de  $5,61 \text{ gcm}^{-3}$ , masa efectivă a electronilor:  $0,041 m_0$ , masa efectivă  
35 a golurilor grele, respectiv, ușoare de:  $m_h: 0,4 m_0$ ,  $m_l 0,05 m_0$ , banda interzisă de energie (gap):  
 $E_g = 0,726 \text{ eV}$ , densitatea efectivă de stări în banda de conducție:  $2,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , densitatea  
37 efectivă de stări în banda de valență:  $1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , mobilitatea electronilor  $< 3 \text{ 000 cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  
mobilitatea golurilor  $< 1 \text{ 000 cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  și indicele de refracție: 3,8. Aceste proprietăți, în special  
39 valoarea benzii interzise, permit semiconductorului GaSb să răspundă la lumină pentru lungimi  
de undă mai mari decât răspund celulele convenționale din siliciu, suportând astfel densități de  
41 putere mai mari. Exemplele clasice pentru celulele solare, precum și cristalin ( $1,12 \text{ eV}$ ) și GaAs  
( $1,41 \text{ eV}$ ) sunt mai puțin potrivite pentru sistemele TPV, iar printre semiconductorii III-V,  
43 materialele în baza GaSb sunt preferate pentru că energia lor interzisă acoperă un domeniu  
extins de energie, și se potrivește bine cu banda de lungimi de undă a radiatorilor selectivi de  
45 temperatură mică ( $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ ). În practică, chiar și pentru sisteme în care numai lumina de  
lungime de undă optimă trece prin convertor, există pierderi datorate recombinării neradiative  
47 și a pierderilor ohmice. Formarea contactelor ohmice pe n și p-GaSb constituie, din punct de

# RO 133228 B1

vedere tehnologic, o abilitate considerată a fi un state-of-art experimental, după cum a fost prezentată, spre exemplu, de D.Z. Garbuzov et al (1998) [3]. Din acest punct de vedere, obținerea rezistenței serie de contact scăzute este un element cheie în creșterea eficienței unui convertor PV. Astfel, în cazul n-GaSb rezultatele pentru rezistența specifică de contact se întind de la  $0,4 \Omega \text{ cm}^2$  [4] la  $1,4 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  (nivel de dopare  $(1-5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [5]. Una dintre contribuțiile pe care munca noastră viitoare le va aduce este legată de fabricarea unei structuri viabile, cu eficiență bună pentru un convertor în baza GaSb, împreună cu optimizarea structurilor pe n și p-GaSb având o rezistență de contact specifică mică. 1  
3  
5  
7

Din această perspectivă, prezentele date sunt legate de fabricarea structurii fotoactive din GaSb cu conversia radiației IR a emitorului încălzit de radiația solară, structură în care joncțiune activă p-n este obținută prin implantare ionică. Procesul de implantare ionică la energii între 30...200 keV este un proces tehnologic curent în industria semiconductorilor [6]. În condițiile folosirii unor implantatori ionici mai fiabili a fost posibilă extinderea domeniului de aplicabilitate al acestei tehnologii în regiunea de energii de ordinul MeV, deschizând astfel posibilitatea dezvoltării unor noi structuri de dispozitiv [7]. Caracterizarea largă a procesului de implantare prin tehnici complementare, ca: microscopia electronică de transmisie (TEM), focalizarea ionică (ion channeling), măsurători electrice de transport, spectroscopie optică și spectroscopie Raman, a condus la evaluarea proprietăților structurale a materialelor implantate, legat de monitorizarea degradării la iradiere [8,9]. Când domeniul de energii la implantare este de ordinul MeV, efectele implantării se pot extinde în adânc în material, pe parcursul a câțiva micrometri, necesitând tratamente ulterioare de revenire a probelor. Când sunt introduse în rețeaua unui material (de exemplu: semiconductor), defectele de iradiere afectează simetria de translație a rețelei, ele fiind sursa defectelor structurale. Astfel, în cazul experimental mai intens studiat ca semiconductor III-V, respectiv, GaAs, spectrul Raman al GaAs implantat este explicat pe baza modelului „corelației spațiale” (SC) [9], care asigură un fit bun al datelor experimentale, deși nu există o relație evidentă între parametrul „L” - lungime de coerență, folosit în model, și orice lungime de defect caracteristică de implantare în GaAs. Putem afirma că datele experimentale legate de implantarea ionică în GaSb sunt cu mult mai restrânse [10, 11], și indică prezența unui proces anormal de „umflare” a semiconductorului expus bombardamentului ionic. Acest proces de umflare este similar cu caracteristicile prezente în straturile de InSb implantate cu ioni ușori [12], legate de formarea unor structuri poroase, porozitate care, în cazul GaSb și InSb, este atribuită aglomerării de vacante generate în urma ciocnirilor elastice cu ioni energetici. 9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33

În prezentarea problemei tehnice specificăm pentru început că realizarea unei structuri fotoactive pe n-GaSb, cu identificarea principalelor etape ale procesului tehnologic, reprezintă un stadiu inițial de obținere a unei structuri fotovoltaice cu caracteristici competitive cu cele ale convertorilor PV și, în particular, pentru semiconductorul GaSb cu a convertorilor de tip TPV. Prezenta invenție identifică astfel condițiile experimentale în care se poate obține o structură fotoactivă de tip homojoncțiune p-GaSb/n-GaSb, al cărei fotorăspuns este compatibil pe domeniul infraroșu apropiat cu un convertor TPV. Structura fotoactivă se realizează în principal într-un proces controlat de implantare ionică, folosind un accelerator linear, urmat de tratamentul termic de revenire în atmosfera controlată, procesarea ulterioară a plachetei semiconductoare pe care se definește o structură de dispozitiv fotoactiv implicând în mod obligatoriu realizarea contactelor ohmice de rezistivitate scăzută, și realizarea propriu-zisă a dispozitivului fotoactiv supus testelor de funcționare. Problemele tehnice care trebuie soluționate sunt legate de stabilirea condițiilor de implantare (energie, curent de fascicul), a condițiilor de tratament 35  
37  
39  
41  
43  
45

# RO 133228 B1

1 termic (temperatură, timp, atmosferă), a condițiilor de obținere a contactelor ohmice specifice  
pe GaSb în funcție de tipul de dopaj (condiții de depunere, tratament termic), și a modului de  
3 încapsulare a dispozitivului fotoactiv, pentru a fi folosit în circuitul exterior. Problema tehnică pe  
care o rezolvă invenția constă în asigurarea unei rezistențe de contact specifice scăzute. Rezol-  
5 varea acestei probleme se face printr-un procedeu de realizare a unei structuri fotoactive tip  
homojoncțiune p-GaSb/n-GaSb, prin obținerea dopajului controlat folosind procesul de  
7 implantare ionică, ce este caracterizat prin aceea că ionii de  $Si^+$  sunt introduși în placheta  
substrat de n-GaSb la accelerare cu energia  $E \sim 1$  MeV, într-un accelerator linear tip Tandem,  
9 în care procesul de implantare este urmat de un tratament termic de revenire tip RTA, etapa a  
doua a procesării tehnologice fiind depunerea contactelor ohmice tip PdGeAu/n-GaSb și Ag/p-  
11 GaSb astfel: întâi straturile metalice de PdGeAu se depun succesiv, prin evaporare în vid  
mediu, pe toata suprafața plachetei, și apoi stratul de Ag este depus prin masca metalică pe  
13 zona definită pentru contact.

Procedeul de realizare a acestei structuri fotoactive are următoarele avantaje:

15 - procesul de implantare ionică este bine controlat în ceea ce privește adâncimea de  
pătrundere, prin folosirea unei energii date a ionilor de  $Si^+$ , la o anumită fluență;

17 - folosirea ionilor de  $Si^+$  în realizarea dopării în GaSb ( $Si$  în compuşii semiconductori III-V  
având ca dopant un caracter amfoter);

19 - realizarea contactului ohmic PdGeAu/n-GaSb constituie o premieră care asigură un  
caracter linear al curbei I-V cu o pantă  $R \sim 10 \div 14 \Omega$ ; în plus acest contact este realizat prin  
21 depunere succesivă în condiții de vid mediu;

23 - realizarea contactului Ag/p-GaSb asigură un caracter linear al curbei I-V cu o pantă  
 $R \sim 10 \Omega$ ;

25 - folosirea la încapsularea dispozitivului a unui suport comercial, respectiv, ambaza TO3  
adaptată.

27 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1..4, ce  
reprezintă:

- fig. 1, plachetă semiconductoare cu structura activă;

29 - fig. 2, structură cu contact ohmic de față;

- fig. 3, structura dispozitivului;

31 - fig. 4, caracteristica responsivității structurii fotoactive .

33 Procesul de obținere a structurii active tip p-GaSb/n-GaSb se realizează prin implan-  
tarea ionică folosind ioni de  $Si^+$  la energii de ordinul  $E \sim 1$  MeV. Condițiile experimentale de  
implantare sunt stabilite la Acceleratorul linear de tip Tandem, domeniul fluențelor de implantare  
35 fiind:  $\Phi = (10^{13} \div 10^{14}) \text{ cm}^{-2}$ , la un curent de fascicul  $I \sim 15$  nA, în condiții de presiune atmosferică  
normală și temperatura camerei. Înaintea implantării se realizează orientarea plachetei substrat  
37 de n-GaSb pe fața (100), iar prin procedeele de RBS channeling se poate realiza profilul de  
defecte după implantare. Adâncimea de pătrundere a ionilor de  $Si^+$  în placheta substrat este de  
39 aproximativ  $d \sim 0,9 \mu\text{m}$ .

41 Placheta de GaSb de suprafață  $S = 1 \text{ cm}^2$ , pe care s-a realizat joncțiunea p-n, este  
supusă unui tratament termic de revenire în următoarele condiții: tratament termic rapid (RTA)  
 $T_t = 600^\circ\text{C}$ , timp  $t = 30$  s în atmosferă controlată (flux de  $N_2$ ).

43 Definirea configurației de dispozitiv presupune procesarea plachetei în vederea obținerii  
contactelor ohmice pe p-GaSb și n-GaSb, și a încapsulării pe o ambază tip TO 3 adaptată.  
45 Procesarea structurii semiconductoare p-GaSb / n-GaSb cuprinde următoarele etape:

47 1 - spălarea probei prin fierbere în tricloretilenă ( $t \sim 1$  min) și apoi clătire în acetonă la  
temperatura camerei;

# RO 133228 B1

|  |    |
|--|----|
| 2 - corodare chimică în soluție de HCl:H <sub>2</sub> O (deionizată) (1:1) (t ~ 20 s), cu clătire în H <sub>2</sub> O (deionizată) la temperatura camerei;   | 1  |
| 3 - depunerea contactelor ohmice în condițiile care vor fi explicitate;  | 3  |
| 4 - tratamentul termic al contactelor depuse.  |    |
| Anterior depunerii contactelor, placheta este rotunjită la o suprafață S ~ 1 cm <sup>2</sup> printr-un proces de șlefuire cu hârtie abrazivă, spre exemplu, Klingspor tip PS11A, granulație P2000 (material abraziv SiC, diametru granule: 10,3 μm). Condițiile de realizare a contactelor ohmice includ pentru contactul PdGeAu/n-GaSb depunerea succesivă (evaporare) în vid mediu (p ~ 5,6÷5,7 · 10 <sup>-5</sup> torr) din barcuta de W a straturilor cu următoarele grosimi estimate Pd ~ 30 nm, Ge ~ 65 nm, Au ~ 40 nm, ceea ce conduce la grosime de contact d ~ 130 nm. Contactul obținut este tratat termic în condiții de vid preliminar p ~ 6 · 10 <sup>-2</sup> torr la o temperatură T ~ 250°C, timp t = 10 min. Contactul ohmic Ag/p-GaSb se realizează prin evaporarea în vid mediu (p ~ 5,6÷5,7 · 10 <sup>-5</sup> torr) din barcuta de Mo, a unui strat de grosime d ~ 240 nm. Contactul obținut este tratat termic în condiții de vid preliminar p ~ 6 · 10 <sup>-2</sup> torr, la o temperatură T ~ 440°C, timp t = 10 min. Depunerea contactului de Ag se face printr-o mască metalică de Al în care sunt practicate două deschideri de dimensiuni 2 · 2 mm. | 5  |
| Placheta semiconductoare cu structura activă și contactele ohmice este prezentată în fig. 1 și 2. Precizăm că respectivul contact ohmic PdGeAu este lipit pe suportul (ambaza) TO3 adaptat folosind pasta de argint, realizându-se astfel contactul de masă, după cum se poate observa în fig. 3, în care este prezentată structura dispozitivului. Contactele ohmice de Ag sunt lipite cu fire conductoare de In de trecerile conductoare în număr de două ale ambazei TO3 adaptate folosind pasta de argint, realizându-se astfel contactele active ale dispozitivului (fig. 3). Dispozitivul este etanșat prin folosirea la încapsulare a unui capac cu fereastra din sticlă optică BK7, realizat din cupru nichelat, pentru o bună dispersie a căldurii. Dispozitivul astfel realizat poate fi supus testelor de funcționare, caracteristica responsivității structurii fotoactive fiind prezentată în fig. 4.   | 7  |
| Procedeele de realizare a acestei structuri fotoactive are următoarele avantaje:   | 9  |
| - procesul de implantare ionică este bine controlat în ceea ce privește adâncimea de pătrundere, prin folosirea unei energii date a ionilor de Si <sup>+</sup> , la o anumită fluentă;   | 11 |
| - folosirea ionilor de Si <sup>+</sup> în realizarea dopării în GaSb (Si în compușii semiconductori III-V având ca dopant un caracter amfoter);  | 13 |
| - realizarea contactului ohmic PdGeAu/n-GaSb constituie o premieră care asigură un caracter linear al curbei I-V cu o pantă R ~ 10÷14 Ω; în plus, acest contact este realizat prin depunere succesivă în condiții de vid mediu;  | 15 |
| - realizarea contactului Ag/p-GaSb asigură un caracter linear al curbei I-V, cu o pantă R ~ 10 Ω;  | 17 |
| - folosirea la încapsularea dispozitivului a unui suport comercial, respectiv, ambaza TO3 adaptată.  | 19 |
| <b>Bibliografie</b>  | 21 |
| [1] T. Markert, „ <i>Photovoltaic Solar Energy Conversion</i> ”, European Summer Energy for Europe, Strasbourg, 7-14 July, 2002.   | 23 |
| [2] L.M. Fraas, J.E. Avery, V.S. Sundaram, V.T. Dinh, T.M. Davenport, J.M. Yerkes, „ <i>Photovoltaic Specialists Conference 1990</i> ”, Conference Record of the Twenty First IEEE, Vol. 1, p. 190, 21-25 May 1990, Kissimmee, FL, USA.  | 25 |
| [3] D.Z. Garbuzov, R.V. Martinelli, V. Khalfin et al, “ <i>Proceedings of Space Technology and Applications</i> ”, International Forum (Albuquerque, NM, 1998), p. 1400.   | 27 |

# RO 133228 B1

- 1 [4] A. Subekti, V.W.L. Chin and T.L. Tansley, *Solid-State Electron*, 39, p. 329 (1996).  
2 [5] K. I. Kossi, M. Goldenberg and J. Mittereder, *Solid-State Electron*, 46, p. 1627  
3 (2002).  
4 [6] M.D. Giles in *VLSI Technology*, 2 nd ed., edited by S.M.Sze (McGraw-Hill, New  
5 York), p. 327(1988).  
6 [7] N.W. Cheung, *SPIE Proceedings*, 530, p. 3 (1985).  
7 [8] R. Beserman, *Acta Electron.* 19, p. 67 (1976).  
8 [9] K.K. Tiong et al. *Appl.Phys.Lett*, 44, p. 122 (1984).  
9 [10] R. Callec et al. *Appl.Phys.Lett*, 59, p. 1872 (1991).  
10 [11] P. Kluth et al. *Appl. Phys.Lett*, 104, 023105 (2014).  
11 [12] D. Kleitman and H.J. Yearing, *Phys. Rev.* 108, p. 901 (1957).

# RO 133228 B1

## Revendicare

1

Procedeu de realizare a unei structuri fotoactive tip homojoncțiune p-GaSb/n-GaSb, prin obținerea dopajului controlat, folosind procesul de implantare ionică, **caracterizat prin aceea că** ionii de Si<sup>+</sup> sunt introduși în placheta substrat de n-GaSb la accelerare cu energia E~1 MeV într-un accelerator linear tip Tandem, în care procesul de implantare este urmat de un tratament termic de revenire tip RTA, apoi de depunerea contactelor ohmice tip PdGeAu/n-GaSb și Ag/p-GaSb astfel: întâi straturile metalice de PdGeAu se depun succesiv, prin evaporare în vid mediu, pe toata suprafața plachetei, și apoi stratul Ag este depus prin masca metalică pe zona definită pentru contact.

3

5

7

9

(51) Int.Cl.

H01L 31/04<sup>(2006.01)</sup>;

H01L 21/265<sup>(2006.01)</sup>

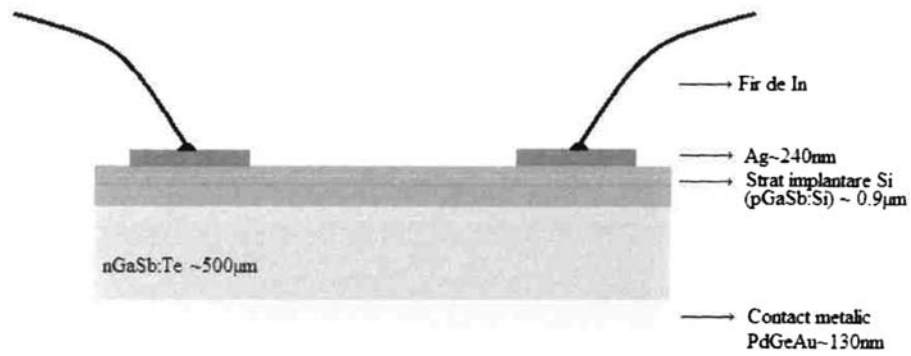


Fig. 1

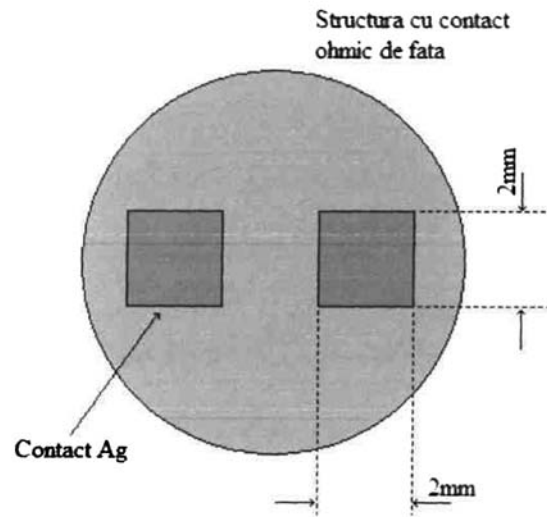


Fig. 2



(51) Int.Cl.

H01L 31/04 (2006.01);

H01L 21/265 (2006.01)

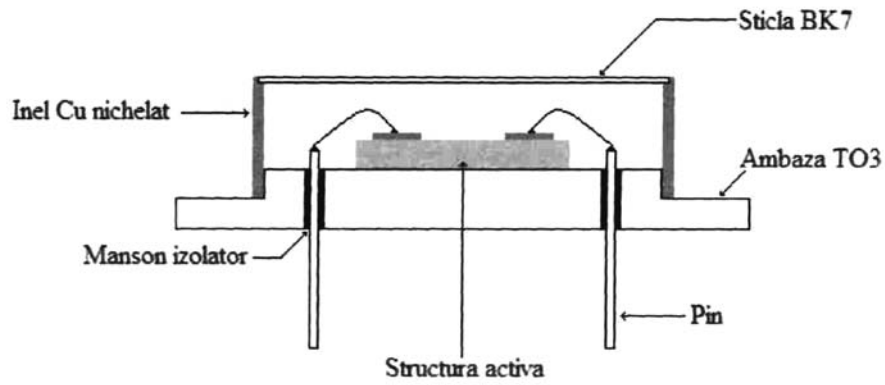


Fig. 3

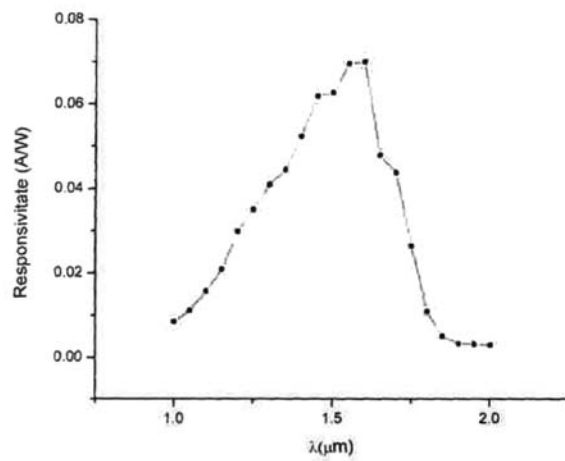


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 89/2020