



MD 4535 C1 2018.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4535** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *H01L 29/872* (2006.01)
H01L 21/04 (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2016 0129 (22) Data depozit: 2016.11.24	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2017.11.30, BOPI nr. 11/2017
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: FURTUNĂ Vadim, MD; DUCA Dumitru, MD; POTLOG Tamara, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a diodei Schottky pe bază de ZnPc

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnologia de producere a diodelor Schottky pe bază de semiconductor organic și poate fi utilizată pentru conversia energiei solare în energie electrică.

Procedeul de obținere a diodei Schottky pe bază de ZnPc include dizolvarea inițială a ftalocianinei de zinc în acid formic, agitarea

2
ultrasonică a soluției, doparea ulterioară a ei cu iod și depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS, prin metoda depunerii în picătură sau depunerii prin centrifugare.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4535 C1 2018.06.30

(54) Method for producing ZnPc-based Schottky diode**(57) Abstract:**

1
The invention relates to the production technology of Schottky diodes based on organic semiconductor and can be used to convert solar energy into electrical energy.

The method for producing ZnPc-based Schottky diode comprises initial dissolution of zinc phthalocyanine in formic acid, ultrasonic

2
machining of the solution, its subsequent iodine doping and deposition of the resulting solution onto the ITO substrate, coated with PEDOT:PSS, by dropwise deposition method or centrifugation method.

Claims: 1

Fig.: 3

(54) Способ получения диода Шоттки на основе ZnPc**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к технологии производства диодов Шоттки на основе органического полупроводника и может быть использовано для преобразования солнечной энергии в электрическую энергию.

Способ получения диода Шоттки на основе ZnPc включает первоначальное растворение фталоцианина цинка в

2
муравьиной кислоте, ультразвуковую обработку раствора, последующее его легирование йодом и осаждение полученного раствора на подложку из ITO, покрытую PEDOT:PSS, методом капельного осаждения или методом центрифугирования.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

Descriere:**(Descrierea se publică în redacția solicitantului)**

Invenția se referă la tehnologia de producere a unui anumit tip de diode Schottky pe bază de semiconductor organic (ftalocianina de zinc, ZnPc) și poate fi utilizată pentru conversia energiei solare în energie electrică.

Este cunoscut procedeul de obținere a diodelor Schottky, care constă în depunerea stratului semiconductor peste substrat (ITO, sau altul) și a contactului metalic peste stratul semiconductor, prin evaporarea termică în vid [1].

Neajunsul acestui procedeu constă în faptul că etapele de creare a vidului și de evaporare termică solicită mari cheltuieli de energie electrică, ceea ce duce la un sinecost mare al produsului.

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul care prevede obținerea diodelor Schottky: ITO+ZnPC_{evaporat}+Al și ITO+ZnPC_{evaporat, dopat cu iod}+Al, în care ftalocianina de zinc (ZnPC) a fost utilizată pentru fabricarea dispozitivelor de tip sandwich din pelicula subțire având Al/ZnPC/ITO, în care structura ZnPC/ITO este dopată cu Al/I₂. Dispozitivul a fost fabricat prin depunerea consecutivă a ZnPc și Al pe substratul ITO (indium tin oxide) prin metoda de depunere în vid. În timpul acestui proces, stratul subțire de ZnPc, depozitat prin evaporarea termică în vid, este expus iodului. Stratul de Al a fost apoi depus prin metoda evaporării în vid [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea evaporării și dopării ZnPc în vid, ceea ce duce la un sinecost foarte ridicat al produsului.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu care ar asigura obținerea diodelor Schottky cu parametri mai înalți, inofensive pentru organism și mediu și cu un sinecost al produsului cu mult mai mic.

Esența invenției constă în faptul că se propune un procedeu de obținere a diodei Schottky pe bază de ZnPc, care include dizolvarea ZnPc în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției timp de 30 min, dizolvarea separată a I₂ în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea completă a I₂, amestecarea soluțiilor prin agitarea ultrasonică timp de 10 min, depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) prin metoda depunerii în picătură sau depunerii prin centrifugare, uscarea stratului depus la temperatura camerei, depunerea contactelor de aluminiu prin evaporare termică în vid.

Rezultatul tehnic al invenției constă în faptul că metoda dată, pe lângă faptul că este cu mult mai ieftină și exclude lucrul cu substanțele toxice, permite obținerea unor parametri mai înalți decât cei obținuți prin metoda descrisă în cea mai apropiată soluție.

Tabel

Parametrii fotovoltaici ai dispozitivelor obținute prin evaporare termică și prin depunere din picături

Parametrul	Metoda indicată în cea mai apropiată soluție	Metoda nouă
V _{oc} (V)	0,89	1,05
J _{sc} (μA·cm ⁻²)	2,8	5,9

Rezultatul tehnic al invenției este cauzat de faptul că doparea în soluție a ftalocianinei de zinc (ZnPc) sporește concentrația golurilor și a acceptorilor ionizați în stratul semiconductor, micșorând bariera de potențial și lărgimea stratului de epuizare.

În figurile 1 (a și b), pentru comparație sunt ilustrate caracteristicile curent-tensiune la iluminare 100 mW/cm², 300 K, iar în tabel, parametrii tensiunii de circuit deschis și a densității curentului de scurtcircuit.

În figura 2 este prezentată soluția de ZnPc dopat cu iod, iar în figura 3 – structurile tip dioda Schottky de grosimi diferite.

Exemplu de realizare a invenției:

Partea I

1) într-o eprubetă(1) curată și uscată se introduc 54 mg de ZnPc (de puritate cat mai înaltă, recomandabil produs Sigma Aldrich).

2) Peste ZnPc se adaugă 15 ml soluție de acid formic(FA) de concentrație 95%. Se pune un dop deasupra eprubetei și se agită foarte bine conținutul ei. După aceasta, eprubeta cu

soluție de ZnPc în FA se pune la sonificare timp de 0,5h.

3) în altă eprubetă(2) curată și uscată se introduc 18 mg de I₂.

4) Peste această cantitate de iod se adaugă 5 ml FA de 95%. Conținutul eprubetei se agită bine și se pune la sonificare până la dizolvarea completă a iodului în FA.

5) Eprubetele cu soluție de ZnPc și, respectiv, cu I₂, pot fi sonificate în același aparat, concomitent. La creșterea temperaturii apei în sonificator aceasta necesită a fi înlocuită cu apă rece.

6) După sonificarea conținutului eprubetelor 1 și 2, soluția de iod se toarnă peste cea de ZnPc, se pune dopul și se agită bine, apoi se sonifică 10 minute.

Evident, cantitățile de ZnPc, iod și FA, pot fi luate proporțional.

Partea II

1) Se iau 6 lamele de ITO de dimensiuni 2x2(cm²) și se pun la fiert în apă distilată pentru un interval de timp de 20 min. Această etapă se efectuează în scopul înlăturării impurităților de pe suprafața ITO.

2) Fiecare lamelă de ITO se usucă bine prin centrifugare și se verifică puritatea suprafeței. Dacă suprafața ITO nu este absolut curată, se repetă etapa 1.

3) Peste fiecare lamelă de ITO se depune prin spin coating un strat de PEDOT:PSS, care va asigura contactul ohmic dintre ITO și stratul semiconductor ce urmează a fi depus. Depunerea se efectuează la o turație de 1500 rot/min. Se verifică cu atenție calitatea așternerii stratului de PEDOT:PSS. Dacă stratul nu este așternut calitativ se repetă toate etapele din partea a II-a după curățirea suprafeței de ITO cu alcool izopropilic.

4) 5 dintre lamelele obținute se aranjează în ordine pe o suprafață de sticlă, strict orizontală (acest lucru se verifică cu un nivelometru fin) și se numerotează fiecare lamelă.

A șasea lamelă se introduce în bărcuța pentru spin coating.

Partea III

1) Soluția de ZnPc dopată cu I₂ se agită intens și apoi se filtrează.

2) Peste fiecare din cele 5 lamele aranjate pe suprafața de sticlă, strict orizontală, se depune cu picătura (drop casting deposition) soluție filtrată de ZnPc dopată cu I₂, cu mare atenție, pe toată suprafața lamelei. Coeficientul de tensiune superficială va menține lichidul pe suprafața lamelei. Depunerea se efectuează până la limita de menținere a lichidului pe lamelă. După aceasta, așteptăm să se usuce stratul depus, la temperatura camerei. Nu se recomandă grăbirea uscării stratului cu ajutorul sobei electrice sau alte aparate, deoarece aceasta duce la micșorarea parametrilor fotovoltaici.

3) După uscarea primului strat, peste lamelele 2,3,4,5 se depune altă cantitate de soluție și se așteaptă uscarea stratului depus. După uscare, peste lamelele 3,4,5 se depune altă cantitate de soluție și se așteaptă uscarea. Apoi, peste straturile 4,5 se pune a 4-a cantitate de soluție, iar după uscare, peste lamela a 5-a se depune a cincea cantitate de soluție și se așteaptă uscarea completă. Astfel se obțin 5 lamele pe care s-au depus straturi de semiconductor de grosimi diferite.

4) Separat, în intervalele de așteptare a uscării straturilor, peste a 6-a lamelă se depune stratul de semiconductor prin spin coating la o turație între 2000- 2500 rot/min.

Partea IV

1) Cele șase lamele diferite se acoperă cu măști de mică și se introduc în instalația de creare a vidului înalt.

2) După crearea vidului, se depune prin evaporare termică stratul de aluminiu

3) După extragerea din vid a dispozitivelor obținute, măsurările pot fi efectuate imediat.

Avantajele aplicării invenției

1) Tensiunea de circuit deschis și densitatea curentului de scurt circuit este mai înaltă.

2) Metoda exclude etapa de depunere a stratului semiconductor în vid, ceea ce micșorează considerabil sinecostul produsului.

3) Solventul este inofensiv și nu este costisitor. Totodată, lucrul cu el nu solicită echipamente speciale.

4) Dispozitivele realizate pe baza structurilor ITO/PEDOT:PSS/ZnPc_{dopat}/Al sunt fiabile.

5) Prin metoda drop casting deposition, practic nu sunt pierderi de materiale și pot fi create un număr cu mult mai mare de celule fotovoltaice, comparativ cu metoda spin coating.

6) în cazul slăbirii în timp a parametrilor, structurile nu vor fi aruncate, deoarece de pe suprafața ITO cu ușurință vor putea fi înlăturate straturile de ZnPc dopat și Al (inofensive pentru mediu), iar lamela de ITO, după o prelucrare simplă, va putea fi reutilizată.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Arnab Dhabal. Fabrication and Characterization of Schottky Diode. 22 Apr 2010, Regăsit pe < The University of Maryland, <https://www.astro.umd.edu/~adhabal/Reports/Mod%20Phy%20Project.pdf>>
2. G.D.Sharma, S.G.Sangodkar, M.S.Roy. Influence of iodine on the electrical and photoelectrical properties of zinc phthalocyanine thin film devices. Materials Science and Engineering: B Volume 41, Issue 2, November 1996, Pages 222-227

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a diodei Schottky pe bază de ZnPc, care include dizolvarea ZnPc în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției timp de 30 min, dizolvarea separată a I₂ în acid formic, agitarea ultrasonică a soluției până la dizolvarea completă a I₂, amestecarea soluțiilor prin agitarea ultrasonică timp de 10 min, depunerea soluției obținute peste substratul de ITO, acoperit cu PEDOT:PSS prin metoda depunerii în picătură sau depunerii prin centrifugare, uscarea stratului depus la temperatura camerei, depunerea contactelor de aluminiu prin evaporare termică în vid.

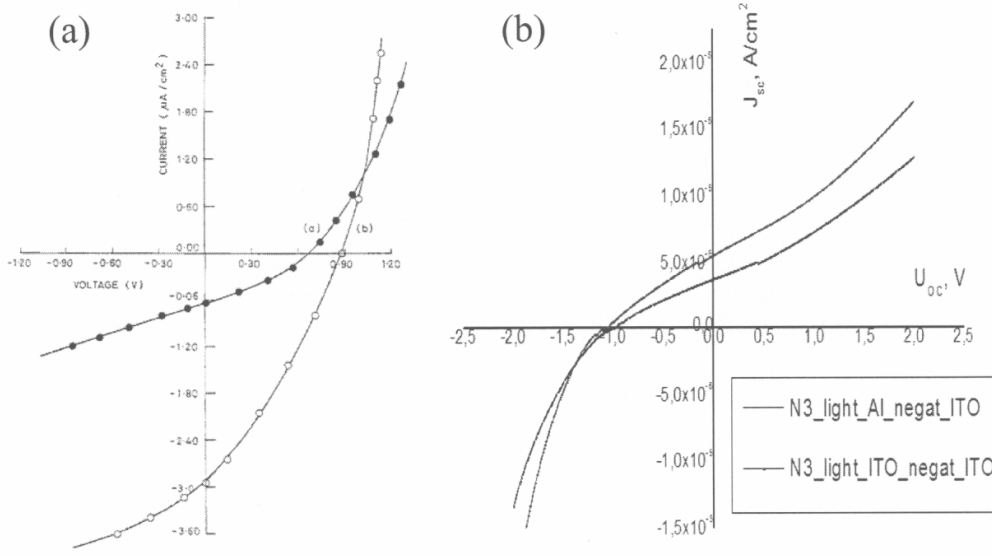


Fig. 1

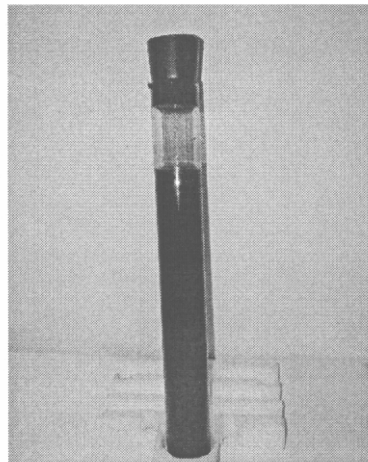


Fig. 2

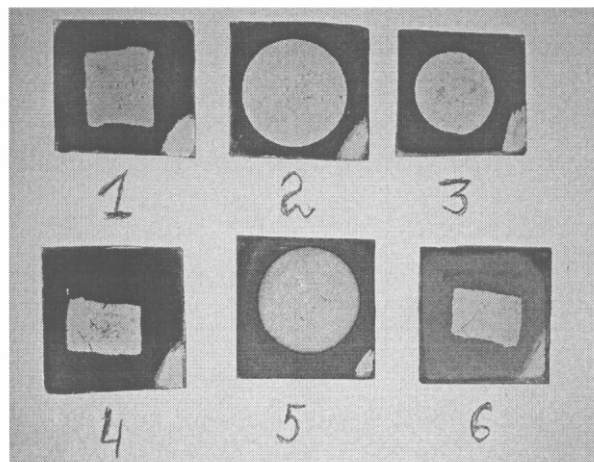


Fig. 3