

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00396

(22) Data de depozit: 24.05.2013

(41) Data publicării cererii:
28.03.2014 BOPI nr. 3/2014

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• ENESCU MONICA-LOREDANA,
STR. SITARULUI NR. 21, BL. D8, SC. B,
ET. 2, AP. 10, BRAȘOV, BV, RO;
• ALEXANDRU CĂTĂLIN,
STR. TRANSILVANIEI NR. 30, SC. B,
AP. 20, BRAȘOV, BV, RO

(54) PROCEDEU DE DEPUNERE PRIN PULVERIZARE
PIROLITICĂ ÎN MEDIU DESCHIS

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de depunere prin pulverizare pirolitică în mediu deschis. Procedeu conform invenției se caracterizează prin aceea că depunerea se efectuează prin pulverizare pirolitică în mediu deschis, utilizând o soluție (1) de precursor lichid, cu formarea unor aerosoli care sunt disperați într-un gaz (2) purtător, și care sunt apoi depuși pe substraturi (3) încălzite, prin uscarea picăturilor depuse rezultând cristalizarea nanostructurilor, pentru depunere fiind utilizat un robot (6) industrial, pe care este montat un pulverizator (4) a cărui traiectorie este generată automat, generarea automată a traiectoriei fiind bazată pe selectarea modelului CAD al piesei/substratului pe care urmează a se efectua pulverizarea, și stabilirea parametrilor caracteristici pulverizării pirolitice, și anume: unghiul de înclinare al pulverizatorului, pasul dintre două treceri succesive, înălțimea de pulverizare, presiunea gazului purtător, numărul de treceri, viteza de deplasare a pulverizatorului și timpul dintre două treceri succesive.

Revendicări: 4
Figuri: 5

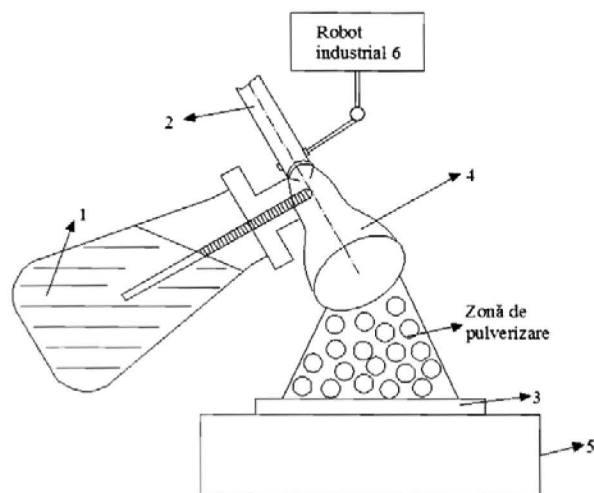


Fig. 1



Procedeu de depunere prin pulverizare pirolitică în mediu deschis

DESCRIEREA INVENȚIEI

Domeniul de aplicare al invenției se încadrează în depuneri prin pulverizare cu piroliză a straturilor subțiri. Pentru pulverizarea pirolitică se utilizează proiectarea asistată de calculator pentru generarea automată a traiectoriei necesară depunerii prin pulverizare cu piroliză prin intermediul unui robot industrial cu șase grade de libertate. Sistemul robotizat se utilizează pentru obținerea de straturi subțiri destinate conversiei energiei solare în energie electrică, respectiv termică.

În domeniul invenției s-au identificat în literatura de specialitate diverse tehnici și proceduri de obținere a straturilor subțiri, precum: depunerea chimică de vapori (CVD – Chemical Vapor Deposition), pulverizarea electrostatică (ESD – ElectroSpray Deposition), doctor blade, etc. Este cunoscut de asemenea și procedeul de pulverizare pirolitică prin folosirea metodei clasice (pulverizare manuală sau prin utilizarea unei instalații de pulverizare pirolitică) pentru acoperirea suprafețelor plane:

- Pulverizare pirolitică pentru obținerea pe scară largă a stratului absorbant calcopirită pentru sisteme fotovoltaice (Brevet US 7838403 B1/2010). **Dezavantajul** procedurii prezentat în această invenție este că nu permite o varietate mai largă a schimbării parametrilor de pulverizare, decât a temperaturii substratului care poate fi cuprinsă între 25⁰C și 400⁰C. Procedeul este efectuat doar pentru soluții de precursor pe bază de hidruri, iar înălțimea de pulverizare poate fi stabilită până la 300 mm. Un alt dezavantaj al acestui procedeu este acela că are aplicații doar pentru obținerea de celule solare fotovoltaice.
- Metode și sisteme de pulverizare pirolitică, cu adaos de materiale non-polare, volatile (Brevet US 0064699 A1/2012). Această metodă are principalul avantaj de a putea utiliza mai mulți pulverizatori, ceea ce permite acoperirea unei suprafețe mai mari. **Dezavantajele** acestei metode sunt următoarele: nu permite reglarea unghiului de pulverizare și a vitezei de pulverizare; metoda permite utilizarea doar a soluției de precursor pe bază de alcool, nu și pe bază de apă; parametrii care pot fi variați sunt înălțimea de pulverizare (100 – 300 mm), temperatura substratului (280⁰C – 500⁰C), debitul soluției de precursor (1 ml/min – 100 ml/min) și timpul de pulverizare (30 min – 40 min).
- Metodă pentru depunerea unui material prin depunere fizică în stare de vapori (Brevet US 0011582 A1/2009). Principalul **dezavantaj** al procedurii de depunere în stare de vapori (PVD – Physical Vapor Deposition) este dimensiunea mică a substratului plan datorită necesității de asigurare a vidului, dar și datorită sistemelor necesare pentru producerea plasmei. Totodată, tehnica presupune costuri ridicate.
- Sistem pentru obținerea stratului absorbant în vederea conversiei energiei solare (Brevet US 0232723 A1/2011). Procedeul de depunere chimică în stare de vapori – (CVD – Chemical Vapor Deposition) are ca și **dezavantaj** consumul ridicat de energie necesar pentru obținerea temperaturilor mari cerute de depunere. Un alt **dezavantaj** este acela că datorită temperaturilor ridicate ale substratului pulverizat nu se pot efectua materiale care au ca punct de topire valori scăzute. Și acest procedeu are **dezavantajul** limitării suprafeței substratului datorită dimensiunilor relativ mici ale cuptorului. Soluția de precursor utilizată în acest procedeu este o soluție costisitoare, iar substratul trebuie să nu se modifice ireversibil la temperatura de depunere.

Rowson S.H.

- Procesul de producere a unui sistem fotovoltaic (Brevet EP 1675186 A1/2004). Procedul de depunere electrostatică (ESD – ElectroSpray Deposition) prezintă **dezavantajul** unui consum energetic ridicat, ceea ce implică și un cost ridicat de producție. Acest procedeu ridică problema mediului, fiind un procedeu poluant datorită utilizării solvenților.
- Film de oxid de zinc, cu durabilitate chimică îmbunătățită (Brevet US 5106653/1992). **Dezavantajul** pulverizărilor cu piroliză clasice și a celor cu instalații de pulverizat pirolitice este acela că suprafața care poate fi acoperită este relativ mică. Un alt **dezavantaj** al instalațiilor existente de pulverizare cu piroliză este faptul că depunerea se efectuează numai pe suprafețe plane.

Aceste soluții tehnice cunoscute/existente au **dezavantajul** de a nu permite reglarea unghiului de pulverizare, depunerile pe substrat efectuându-se pentru o singură valoare a unghiului, și nici reglarea vitezei pulverizatorului, rezultând astfel o mai restrânsă diversitate a morfologie obținute. Un alt **dezavantaj** este acela că în cazul suprafețelor care nu sunt perfect plane, depunerea nu este realizată uniform, astfel încât rezultă variații de eficiență și un randament scăzut al acestor suprafețe. Aceste metode de acoperire a unei suprafețe prezintă și **dezavantajul** de a fi procedee tipizate, cu lipsa flexibilității sistemului, în raport cu variația suprafețelor de depus.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este elaborarea unui procedeu de depunere prin pulverizare pirolitică în mediu deschis prin care se obțin straturi subțiri pe suprafețe de mari dimensiuni și profile diferite, nu doar plane.

Procedul de depunere conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că depunerea se efectuează în mediu deschis, utilizând un robot industrial, pe care este montat un pulverizator, care este încărcat cu o soluție de precursor, soluția fiind pulverizată pe un substrat încălzit la o temperatură constantă, pe toată durata depunerii. Pentru utilizarea unei soluții de precursor, de exemplu $TiCl_4$, piesa (suprafață de depunere) de o geometrie anume este încălzită, presiunea gazului purtător se poate seta la diferite valori, înălțimea de pulverizare poate lua diverse valori, unghiul de pulverizare fiind de asemenea reglabil, viteza de deplasare a pulverizatorului este variabilă. Programul utilizat pentru robotul industrial permite și reglarea pasului dintre două treceri, dimensiunea suprafeței de depus, numărul de treceri succesive pe substrat și timpul între două treceri.

Prin variația acestor parametri, procedul conform invenției permite obținerea unor straturi subțiri cu morfologii diferite, specifice parametrilor respectivi.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele **avantaje**:

- straturile subțiri obținute se pot utiliza în sisteme de conversie a energiei solare atât în energie electrică cât și în energie termică, prin utilizarea substanțelor specifice fiecărui domeniu de aplicație (destinație), metoda fiind comună,
- straturile subțiri generate sunt fără limitări cu privire la suprafața acestora,
- straturi subțiri pot fi depuse pe suprafețe profilate, neplane,
- pulverizarea se produce după un program prestabilit și autoreglabil, care are ca date de intrare profilul suprafeței, dimensiunea suprafeței și parametrii fizico-chimici ai soluției de pulverizat,
- stratul depus are proprietăți controlate obținute prin reglarea parametrilor caracteristici depunerii prin pulverizare pirolitică.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției conform figurilor 1 – 5:

- Figura 1 reprezintă schema de principiu a procedului de pulverizare pirolitică.
- Figura 2 descrie etapele de realizare a depunerii în mediu deschis prin utilizarea unui robot industrial.

Rouzeau S. C.

- Figura 3 prezintă etapele metodei de generare automată a traiectoriei pentru situația în care se utilizează un sistem robotizat de pulverizare pirolitică.
- Figura 4 prezintă schema bloc a obținerii coordonatelor 3D ale punctelor ce formează traiectoria pe care pulverizatorul o urmărește pentru depunerea unui strat de material.
- Figura 5 reprezintă schema bloc a întregului procedeu de depunere în mediu deschis.

Procedeul de depunere conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că depunerea se produce prin utilizarea unei soluții de precursor lichid (1), cu formarea unor aerosoli care sunt dispersați în gaz purtător (2) și apoi sunt depuși pe substraturi încălzite (3). Pulverizatorul (4) este conectat la o sursă de gaz purtător (cum ar fi un compresor, un recipient cu gaz sub presiune sau un alt sistem echivalent), care creează o presiune în soluția de precursor cu valori cuprinse între 1 – 1.5 bar, și astfel este pulverizată soluția de precursor pe suprafață încălzită de către o plită (5) la o temperatură de 100 – 500°C, prin uscarea (piroliza) picăturilor depuse rezultând cristalizarea nanostructurilor. Pulverizatorul este montat, prin intermediul unui sistem de prindere, pe end-efectorul robotului industrial (6) cu șase grade de libertate, care urmează să efectueze traiectoria necesară pentru acoperirea substratului încălzit (figura 1).

Etapele de lucru pentru procedeul de pulverizare pirolitică sunt (conform figurii 2): prepararea soluției de precursor (a); încărcarea soluției de precursor, care poate fi pe bază de apă sau alcool în pulverizator (b); curățarea substratului ce reprezintă proba (c); amplasarea probelor de geometrii diferite (substratul) în sistemul de pulverizare (d); încălzirea substratului prin utilizarea unei plite izoterme (e); verificarea temperaturii, a presiunii gazului purtător și a poziției pulverizatorului (f); controlul parametrilor caracteristici procedurii de depunere, care se realizează pe toată durata procesului (g); efectuarea unei bucle de control și autoreglare a parametrilor (h); încărcarea datelor de intrare în microprocesorul sistemului (i); pulverizarea soluției de precursor din pulverizator pe substrat (j). După efectuarea depunerilor pe substrat, depunere efectuată conform datelor de intrare ale sistemului, proba este răcită (k) și se efectuează controlul parametrilor (l). Dacă parametrii de control sunt corespunzători, atunci se depozitează proba într-un spațiu protector (m), în caz contrar (parametri necorespunzători) făcându-se o întoarcere la bucla de control și autoreglare, conform figurii 2.

Procedeul de depunere prin pulverizare pirolitică în mediu deschis presupune utilizarea unui sistem robotizat. Pentru generarea automată a traiectoriei, este necesar să se efectueze modelul CAD al piesei ce urmează a fi acoperită, dar și a mediului de lucru virtual, care este identic cu cel real, și anume: modelul CAD al robotului industrial cu șase grade de libertate, masa de lucru, plita de încălzire a substratului, sistemul de prindere al pulverizatorului pe robot și pulverizatorul din sticlă (figura 3).

Piesa modelată CAD, având o geometrie triangulată, este salvată într-un format VRML, după care este introdusă în mediul virtual creat. Se efectuează apoi, din meniu, setările caracteristice pulverizării, adică înălțimea, unghiul, pasul de pulverizare, presiunea gazului purtător, numărul de treceri și timpul între două treceri. După efectuarea acestor pași, se execută generarea traiectoriei, obținându-se coordonatele X, Y și Z ale punctelor necesare generării traiectoriei pentru pulverizarea suprafeței introduse (figura 4). Prin utilizarea unui robot industrial cu șase grade de libertate, prin softul realizat, se introduce o piesă modelată CAD care urmează a fi acoperită (poate fi atât plană cât și profilată), iar robotul prin deplasarea pulverizatorului “învață” piesa, generând astfel traiectoria prin returnarea coordonatelor punctelor care o definesc. Softul permite setarea înălțimii de pulverizare, a unghiului de pulverizare, a pasului dintre două căi, presiunea gazului purtător, numărul de treceri și timpul între două treceri. Pentru generarea traiectoriei de pulverizare, trebuie

Rovescu gllc

obținute coordonatele punctelor prin care pulverizatorul trece astfel încât depunerea să se realizeze pe toată suprafața substratului.

Pentru satisfacerea condiției de obținere a unui strat uniform, pentru straturile obținute prin pulverizare cu piroliză, este necesar să se utilizeze parametrii caracteristici pulverizării pirolitice la diferite valori, în vederea obținerii unor straturi de grosimi și morfologii diferite, pe suprafețe relativ mari, atât pentru substraturi plane cât și profilate.

Metodologia de stabilire a valorilor grosimii de strat a fost elaborată pe baza datelor obținute experimental prin utilizarea diferitelor metode și instrumente existente în domeniu de specialitate, ca de exemplu utilizarea aparatului UV-VIS, determinarea grosimii stratului fiind efectuată în două puncte diferite de pe probă.

Etapele care constituie metodologia de stabilire a valorilor grosimii stratului obținut prin pulverizare pirolitică, care constituie revendicare a invenției, sunt:

– Evaluarea parametrilor caracteristici pulverizării pirolitice care influențează grosimea stratului depus. S-au utilizat șapte factori (variabile de proiectare), și anume: temperatura substratului X1, presiunea gazului purtător X2, înălțimea de pulverizare X3, unghiul de pulverizare X4, timpul între două treceri succesive pe substrat X5, numărul de treceri ale pulverizatorului pe substrat X6 și pasul dintre două treceri X7. Acești parametri au valori diferite în funcție de tipul soluției de precursor (apă/alcool).

– Stabilirea modelului matematic de predicție a valorilor parametrilor care dau cea mai mică diferență de grosime în cele două puncte de măsurare pe probă, adică răspunsul $Y3=|Y2 - Y1|$, unde Y2, Y1 sunt grosimile stratului în două zone diferite de pe probă, determinate prin utilizarea aparatelor și metodelor specifice de măsurare.

– Optimizarea modelului și a parametrilor de pulverizare conform condiției de minimizare a răspunsului Y3.

Cei șapte factori anterior precizați sunt definiți prin domeniile de variație, astfel: $X_j \in [\min(X_j), \max(X_j)]$, unde $j=1:7$, conform tabelului 1.

Tabelul 1

Proba	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
P1	min(X1)	min(X2)	min(X3)	max(X4)	max(X5)	max(X6)	min(X7)
P2	min(X1)	min(X2)	max(X3)	max(X4)	min(X5)	min(X6)	max(X7)
P3	min(X1)	max(X2)	min(X3)	min(X4)	max(X5)	min(X6)	max(X7)
P4	min(X1)	max(X2)	max(X3)	min(X4)	min(X5)	max(X6)	min(X7)
P5	max(X1)	min(X2)	min(X3)	min(X4)	min(X5)	max(X6)	max(X7)
P6	max(X1)	min(X2)	max(X3)	min(X4)	max(X5)	min(X6)	min(X7)
P7	max(X1)	max(X2)	min(X3)	max(X4)	min(X5)	min(X6)	min(X7)
P8	max(X1)	max(X2)	max(X3)	max(X4)	max(X5)	max(X6)	max(X7)

Tabelul 1 este specific strategiei de investigare DOE (Design of Experiments) Response Surface, modelul fiind unul liniar, iar tipul analizei DOE este Fractional Factorial. Această tehnică implică minim opt probe, respectiv teste. P_i , $i=1:8$, reprezintă proba pulverizată cu parametrii definiți conform liniei “i”. În final se obțin opt probe, pentru care se determină grosimea stratului în două puncte ale probei. Prin compararea diferenței de grosime între cele două puncte pentru fiecare dintre cele opt probe, se obține piesa cu diferența cea mai mică a grosimii de strat și astfel se obțin valorile optime pentru pulverizare, conform soluției de precursor utilizată. Acest algoritm de optimizare face parte din procedeu de pulverizare pirolitică.

Etapele acestui procedeu sunt descrise în figura 5, astfel: utilizatorul este interogată despre forma piesei, dacă este plană sau profilată; în situația suprafețelor plane, se introduc

Rodescu G. I.

lungimea și lățimea care definesc suprafața; în cazul suprafețelor profilate, se introduce modelul CAD realizat anterior; următoarea etapă constă în selectarea tipului soluției, de exemplu $TiCl_4$, care este o soluție de precursor pe bază de alcool; în continuare se apelează programul de optimizare a factorilor caracteristici pulverizării pirolitice; după introducerea acestora, se așează proba anterior curățată pe plită; introducerea în procedeul de depunere a unei bucle de autocontrol și reglare a parametrilor; după obținerea temperaturii optime a substratului, se efectuează pulverizarea; în momentul în care au fost efectuate toate cele "n" treceri succesive pe substrat, proba este răcită și depusă într-un spațiu special amenajat.

Procedura de depunere robotizată de straturi subțiri prin pulverizare pirolitică în mediu deschis a fost testată pentru obținerea unor straturi subțiri de TiO_2 , folosind ca substrat probe de sticlă, așezate pe plită de dimensiunea $400 \times 200 \text{ mm}^2$, cu diverse valori ale parametrilor caracteristici pulverizării prin piroliză. Această depunere a soluției alcoolice reprezintă doar o variantă de aplicare a invenției, domeniul de aplicabilitate fiind însă mult mai larg.

Emerson J. H.

Procedeu de depunere prin pulverizare pirolitică în mediu deschis

REVENDICĂRI:

1. Procedeu de depunere prin pulverizare pirolitică în mediu deschis, caracterizat prin aceea că se efectuează după un program prestabilit care are ca date de intrare profilul suprafeței, dimensiunea suprafeței și parametri fizico-chimici ai soluției de pulverizat, rezultând ca date de ieșire (parametri de lucru) viteza de deplasare a pulverizatorului, traiectoria pulverizatorului, distanța și unghiul de pulverizare, autoreglarea în timp real a poziției capului de pulverizare față de suprafața de lucru pe trei direcții. Programul de pulverizare presupune parcurgerea următoarelor etape (figura 5): utilizatorul este interogat despre forma piesei, dacă este plană sau profilată (în situația suprafețelor plane, se introduc lungimea și lățimea care definesc suprafața, iar în cazul suprafețelor profilate, se introduce modelul CAD realizat anterior), după care se alege tipului soluției care poate fi pe bază de alcool sau de apă, în continuare se apelează programul de optimizare a factorilor caracteristici pulverizării pirolitice, prin introducerea valorilor pentru cei șapte factori, probele sunt așezate pe plită după ce au fost în prealabil curățate, se începe procesul de pulverizare pentru cele opt probe, cu determinarea grosimii de strat în două puncte de pe probă, pentru fiecare probă în parte, pentru a se determina care probă are cea mai mică diferență de grosime în cele două puncte de măsurare, astfel obținându-se valorile optime ale parametrilor caracteristici procedeuului de pulverizare, după care se efectuează depunerea cu valorile optime obținute, se răcește proba optimă rezultată și se depozitează în spații special amenajate.
2. Procedeu de pulverizare pirolitică conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că face posibilă acoperirea atât a suprafețelor plane cât și a celor profilate (cu diferite geometrii), fără limitare la dimensiunile acestor suprafețe.
3. Procedeu de pulverizare pirolitică în mediu deschis conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că este realizat prin parcurgerea următoarelor etape (figura 2): prepararea soluției de precursor (**a**); încărcarea soluției de precursor, care poate fi pe bază de apă sau alcool, în pulverizator (**b**); curățarea substratului ce reprezintă proba (**c**); amplasarea probelor de geometrii diferite (substratul) în sistemul de pulverizare (**d**); încălzirea substratului prin utilizarea unei plite izoterme (**e**); verificarea temperaturii, a presiunii gazului purtător și a poziției pulverizatorului (**f**); controlul parametrilor caracteristici procedeuului de depunere, care se realizează pe toată durata procesului (**g**); efectuarea unei bucle de control și autoreglare a parametrilor (**h**); încărcarea datelor de intrare în microprocesorul sistemului (**i**); pulverizarea soluției de precursor din pulverizator pe substrat (**j**); răcirea probei (**k**); controlul parametrilor (**l**); dacă parametrii de control corespund, proba este depozitată într-un spațiu protector (**m**), în caz contrar (parametri necorespunzători) făcându-se o întoarcere la bucla de control și autoreglare.
4. Procedeu de pulverizare pirolitică în mediu deschis conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că pentru stabilirea valorilor optime ale parametrilor de lucru, în scopul obținerii grosimii de strat depus, sunt parcurse următoarele etape: evaluarea parametrilor caracteristici pulverizării pirolitice care influențează grosimea stratului depus, utilizându-se șapte factori (temperatura substratului X1, presiunea gazului purtător X2, înălțimea de pulverizare X3, unghiul de pulverizare X4, timpul între două treceri succesive pe substrat X5, numărul de treceri ale

Rovescu

pulverizatorului pe substrat X6 și pasul dintre două treceri X7), stabilirea modelului matematic de predicție a valorilor parametrilor care dau cea mai mică diferență de grosime în cele două puncte de măsurare pe probă, adică răspunsul $Y3=|Y2 - Y1|$, unde Y2, Y1 sunt grosimile stratului în două zone diferite de pe probă, determinate prin utilizarea aparatelor și metodelor specifice de măsurare, și respectiv optimizarea modelului și a parametrilor de pulverizare conform condiției de minimizare a răspunsului Y3.

Armand S. I. C.

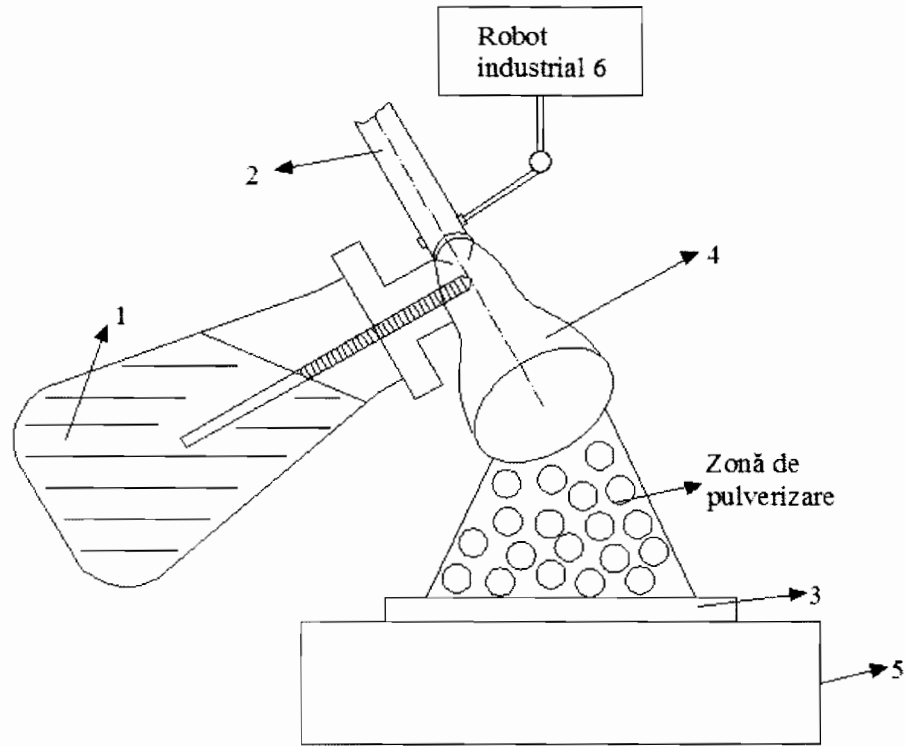


Figura 1.

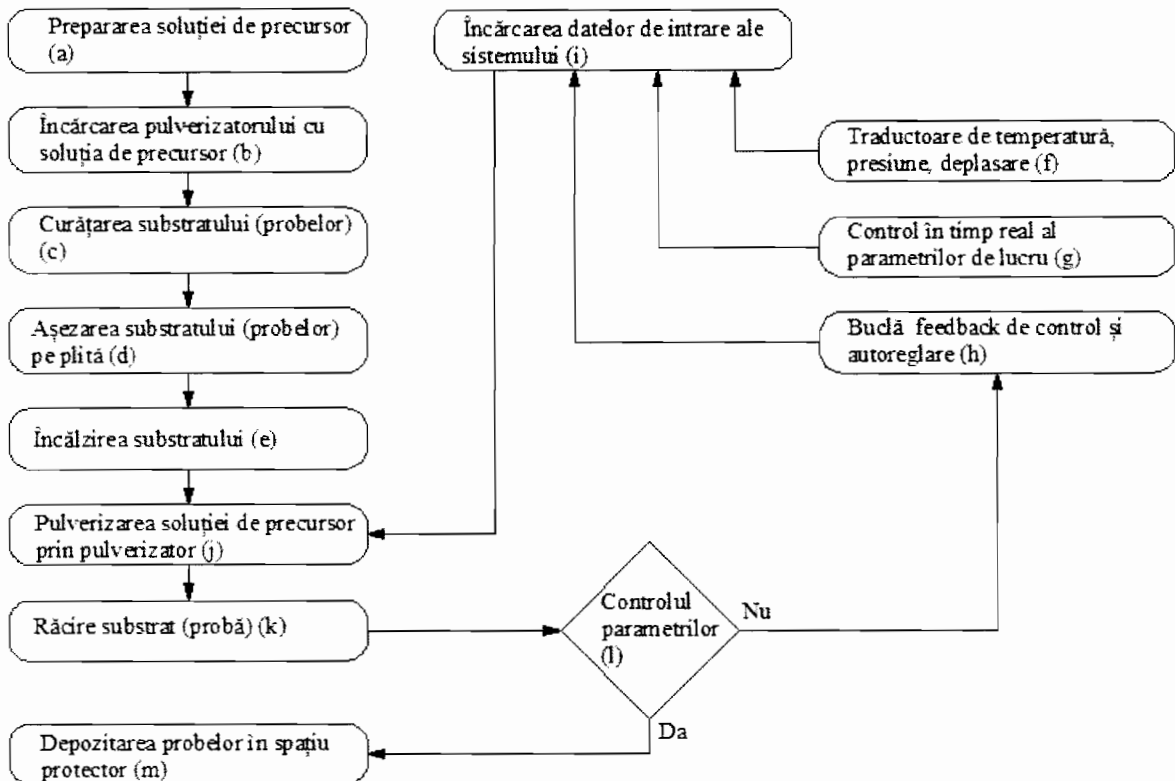


Figura 2.

Rowleson

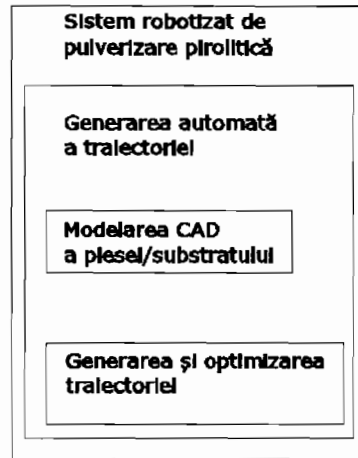


Figura 3.

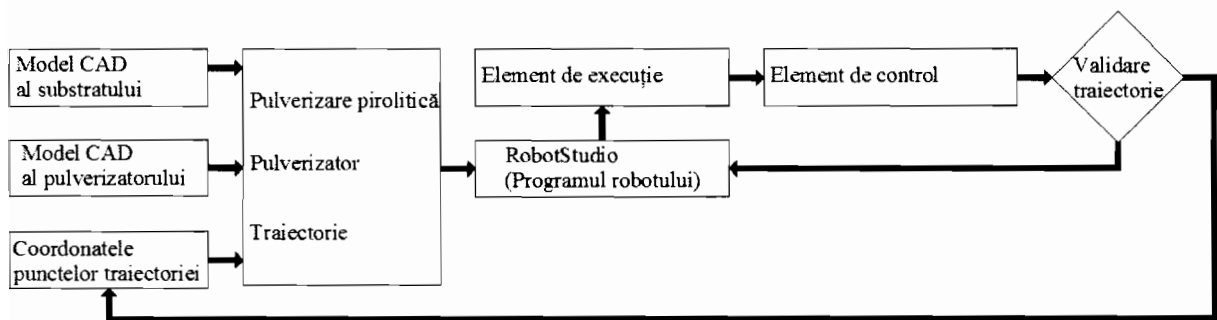


Figura 4.

Revescu S.M.C.

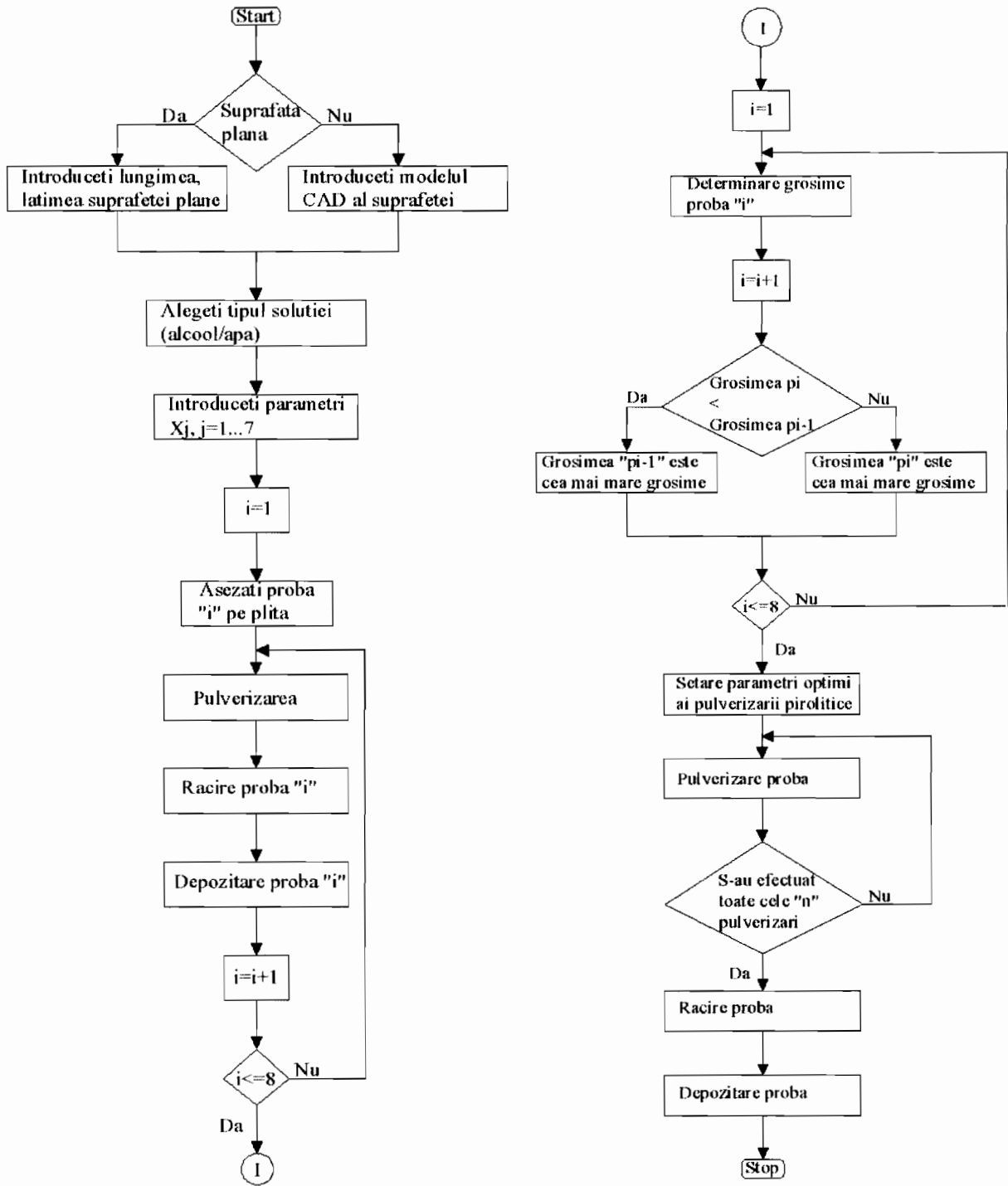


Figura 5.

reviser *[Handwritten signature]*