



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00058**

(22) Data de depozit: **27/01/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/07/2016 BOPI nr. **7/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE
ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCEMC
TIMIȘOARA,
STR. DR.PĂUNESCU-PODEANU NR.144,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **MICLAU MARINELA,
ALEEA STUDENȚILOR NR. 25, BL. G,
AP. 309, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **URSU DANIEL HORAȚIU,
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 103071498 (A); CN 104141159 (A);
CN 103132144 (A)**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A FILMELOR SUBȚIRI DE Cu₂O
DE TIP n, IN SITU, PRIN METODA HIDROTERMALĂ**



RO 131270 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, *in situ*
2 prin metoda hidrotermală, utilizate ca material pentru celule solare, rezistori cu memorie și
3 senzori de gaz.

4 Oxidul de cupru (Cu_2O) este un semiconductor de tip p cu o bandă interzisă în jurul
5 valorii de 2,17 eV, ce satisface cerințele economice și de mediu datorită faptului că este ieftin
6 și nu este toxic. În cazul în care se utilizează pentru aplicații în celule solare, semiconductorul
7 de tip p are un randament de doar 2%. Acest randament scăzut se datorează lipsei unei
8 joncțiuni p-n de Cu_2O .

9 Este cunoscută din cererea de brevet **CN 103071498 (A)** o metodă de preparare a unui
10 fotocatalizator Cu_2O pe bază de soluție de sare de cupru, grafit expandat, alcool etilic absolut
11 și hidroxid de sodiu, iar fotocatalizatorul rezultat poate degrada substanțe nocive în condiții de
12 lumină vizibilă și prelucrează poluanții organici.

13 De asemenea, este cunoscută, din cererea de brevet **CN 104141159 (A)**, o metodă
14 de control al tipului de conducție a unui semiconductor cu oxid cupros pe baza concentrației
15 agentului de suprafață în lichidul de galvanizare prin prepararea unei soluții de sare de cupru
16 bivalent, ajustarea soluției ca sare de cupru ca acid, adăugarea de dodecil sulfat de sodiu
17 astfel încât să se obțină un lichid de galvanizare prin utilizarea unui redresor, obținându-se o
18 peliculă de Cu_2O .

19 Din cererea de brevet **CN 103132144 (A)** este cunoscută o metodă de preparare a
20 filmelor de Cu_2O care cuprinde ca etape depunerea unui strat tampon de MgO pe un strat de
21 safir și depunerea unui film monocristalin pe stratul tampon de MgO .

22 Sunt cunoscute două procedee de obținere a filmelor subțiri Cu_2O de tip n: prin
23 depunere electrochimică și prin metoda solvotermală.

24 Dezavantajul depunerii electrochimice este determinat de condițiile speciale de
25 depunere, și anume utilizarea unei soluții de 0,02 mol/l sulfat de cupru și a 0,08 mol/l acid
26 lactic, cu pH-ul ajustat la 4,9, prin folosirea unei soluții de 1 mol/l hidroxid de sodium (NaOH)
27 și a unui potențial pozitiv de +0,02 V față de electrodul de referință.

28 Dezavantajul metodei solvotermale este legat de faptul că reacțiile au loc în mediu acid
29 puternic, cu pH-ul cuprins între valorile 1...5, folosind un precursor pentru depunerea oxidului
30 de cupru și timpul de reacție de ordinul orelor (mai mare de 8 h). Aceasta conduce la un
31 consum suplimentar de material precursor pe bază de cupru, dar și la un consum ridicat de
32 energie electrică.

33 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor filme subțiri de
34 Cu_2O de tip n, *in situ*, fără a utiliza un precursor, folosind numai plăcuța de cupru care are
35 două roluri, și anume de precursor și de substrat al filmului subțire.

36 Procedeu de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, *in situ* prin metoda
37 hidrotermală, înlătură necesitatea unui material precursor în plus față de plăcuța de cupru și
38 medii de reacție puternic acide. Astfel, depunerea stratului de Cu_2O de tip n se face folosind
39 numai plăcuța de cupru, ce are două roluri, și anume: substratul filmului subțire și material
40 precursor pentru filmul subțire. Mediul de reacție este unul bazic moderat, prepararea filmului
41 subțire semiconductor de tip n făcându-se direct în autoclave de Teflon, într-un timp de reacție
42 scurt, de ordinul minutelor.

43 Se dă, în continuare, un exemplu de obținere a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, *in situ* prin
44 metoda hidrotermală.

45 Se taie o plăcuță de cupru cu diametrul de 10 mm și o grosime de 0,5 mm, care este
46 șlefuită în prima fază cu un smirghel aspru (granulație de P 800) pentru a îndepărta pelicula
47 antioxidantă de pe suprafața plăcuței de cupru, urmată de o șlefuire cu un smirghel fin
(granulație de P 1500). Plăcuța este pusă într-un pahar Belzelius, peste care se introduce apa

RO 131270 B1

deionizată. Se pune la ultrasunete timp de 10 min, pentru a se îndepărta toate impuritățile de pe suprafața plăcuței. Într-un alt pahar Belzelius, se pun 10 ml apa și 1,4 g KOH (2,5 M soluție de hidroxid de potasiu), amestecându-se cu ajutorul unui agitator magnetic timp de 2 min, urmărindu-se dizolvarea hidroxidul de potasiu, obținându-se astfel o soluție omogenă. Soluția obținută se transferă într-o autoclavă de teflon cu cămașa de oțel cu volumul de 60 ml. Autoclava închisă se introduce într-un cuptor și se începe încălzirea cuptorului până la atingerea palierului de temperatură de 250°C, cu rampa de creștere a temperaturii de 10°C/min. După timpul de autoclavare de 30 min, autoclava se scoate și se lasă la răcit până când temperatura autoclavei devine 25°C. Plăcuța este scoasă și se spală cu apă deionizată de câteva ori pentru a îndepărta surplusul de ioni de hidroxid de potasiu. Apoi, se pune la uscat la temperatura de 60°C, timp de 10 min.	1 3 5 7 9 11
Calitatea filmului a fost analizată prin analize structurale (difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj), precum și prin analize electrochimice de punere în evidență a caracterului semiconductor de tip n.	13
Procedeele de preparare a filmelor subțiri Cu ₂ O de tip n, <i>in situ</i> prin metoda hidrotermală, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	15
- obținerea de filme subțiri Cu ₂ O de tip n printr-o metodă curată (mediul de reacție ușor bazic) și etanșă (autoclave de reacție) pentru mediul înconjurător;	17
- utilizarea plăcuței de cupru, atât ca substrat, cât și ca material precursor pentru filmul subțire, cu costuri reduse de obținere;	19
- scurtarea timpului de reacție de la 8 h la 30 min, cu consum corespunzător redus de energie electrică;	21
- precedeu de fabricare a filmelor subțiri ieftin, nefiind nevoie de utilizarea unor instalații complexe și foarte scumpe;	23
- controlul bun al morfologiei filmului subțire datorat metodei hidrotermale;	25
- deschiderea posibilității de obținere a homojoncțiunilor p-n pe bază de Cu ₂ O.	

RO 131270 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de sinteză a filmelor subțiri de Cu_2O de tip n, *in situ* prin metoda hidrotermală, **caracterizat prin aceea că** se depune stratul de Cu_2O de tip n pe o plăcuță de cupru, în mediu de soluție de hidroxid de potasiu 2,5 M, într-o autoclavă de teflon la o temperatură de 250°C , timp de 30 min, rezultând filme subțiri de oxid de cupru cu caracter semiconductor de tip n, plăcuța de cupru utilizată având dublu rol, de substrat și de material precursor pentru filmul subțire.

5

7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 228/2018