



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE
ȘI MATERIE CONDENSATĂ,
STR. P.A. PODEANU NR. 144, TIMIȘOARA,
TM, RO**

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

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A FILMELOR SUBȚIRI CU
Cu₂O DE TIP n, IN SITU, PRIN METODA HIDROTÈRMALĂ**

(57) Rezumat:

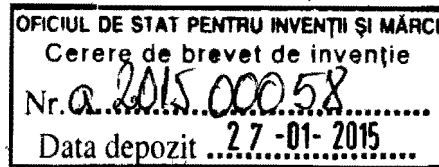
Invenția se referă la un procedeu de preparare a filmelor subțiri de Cu₂O de tip n, utilizate ca material pentru celule solare, rezistori cu memorie și senzori de gaz. Procedeu conform invenției constă în metoda hidrotermală de depunere a stratului de oxid de cupru de tip n pe o plăcuță de cupru, ce are două roluri: ca substrat și material precursor pentru filmul subțire, în

mediu de soluție de hidroxid de potasiu 2,5 M, în autoclave etanșe de teflon, cu cămașă de oțel, care sunt încălzite la temperatura de 250°C, timp de 30 min, din care rezultă filme subțiri de oxid de cupru, cu caracter semiconductor de tip n.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Procedeu de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, în situ prin metoda hidrotermala

Daniel Ursu, Marinela Miclău

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, în situ prin metoda hidrotermala, utilizate ca material pentru celule solare, rezistori cu memorie și senzori de gaz.

Oxidul de cupru (Cu_2O) este un semiconductor de tip p cu o banda interzisa în jurul valorii de 2.17 eV, ce satisface cerințele economice și de mediu datorita faptului ca este ieftin și nu este toxic. În cazul în care se utilizeaza pentru aplicații în celule solare, semiconductorul de tip p are un randament de doar 2%. Acest randament scazut se datoreaza lipsei unei joncțiuni p-n de Cu_2O .

Sunt cunoscute doua procedee de obținere a filmelor subțiri Cu_2O de tip n: prin depunere electrochimica și prin metoda solvotermala.

Dezavantajul depunerii electrochimice este determinat de condițiile speciale de depunere, și anume, utilizarea unei soluții de 0.02mol/L sulfat de cupru și a 0.08 mol/l acid lactic, cu pH-ul ajustat la 4.9, prin folosirea unei soluții de 1 mol/L hidroxid de sodium (NaOH) și a unui potențial pozitiv de +0.02 V față de electrodul de referință.

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

Procedeu de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, în situ prin metoda hidrotermala înlatura necesitatea unui material precursor în plus față de placuța de cupru și medii de reacție puternic acide. Astfel, depunerea stratului de Cu_2O de tip n se face folosind numai placuța de cupru, care are doua roluri. și anume, substratul filmului subțire și material precursor pentru filmul subțire. Mediul de reacție este unul bazic moderat, prepararea filmului subțire semiconductor de tip n facându-se direct în autoclave de Teflon, într-un timp de reacție scurt de ordinul minutelor.

Se da mai jos un exemplu de obținere a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, în situ prin metoda hidrotermala. Se taie o placuță de cupru cu diametrul de 10 mm și o grosime de 0.5 mm, care este slefuita în prima faza cu un smirghel aspru (granulație de P 800) pentru a îndeparta pelicula

antioxidanta 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 deionizată. Se pune la ultrasunete timp de 10 minute, pentru a se îndepărta toate impuritățile de pe suprafața plăcuței. Într-un alt pahar Belzelius, se pun 10 mL apă și 1.4 g KOH (2.5 M soluție de hidroxid de potasiu), amestecându-se cu ajutorul unui agitator magnetic timp de 2 minute, urmărindu-se dizolvarea hidroxidului 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 minute, 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 minute.

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.

Procedeul de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, în situ prin metoda hidrotermală, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- obținerea de filme subțiri Cu_2O de tip n printr-o metodă curată (mediul de reacție ușor bazic) și etanșă (autoclave de reacție) pentru mediul înconjurător;
- utilizarea plăcuței de cupru, atât ca substrat, cât și ca material precursor pentru filmul subțire, cu costuri reduse de obținere;
- scurtarea timpului de reacție de la 8h la 30 minute, cu consum corespunzător redus de energie electrică;
- precedeu de fabricare a filmelor subțiri ieftin, nefiind nevoie de utilizarea unor instalații complexe și foarte scumpe;
- controlul bun al morfologiei filmului subțire datorat metodei hidrotermale;
- deschiderea posibilității de obținere a homojoncțiunilor p-n pe baza de Cu_2O .

Revendicari

1. Procedul de preparare a filmelor subțiri Cu_2O de tip n, folosite ca material pentru celule solare, rezistori cu memorie și senzori de gaz, **caracterizat prin aceea ca se utilizeaza metoda hidrotermala, metoda ieftina și curată pentru mediul înconjurator, prepararea având loc în autoclave de Teflon, incinte etanșe, și în mediu de reacție ușor bazic de KOH.**
2. Procedul de preparare conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca filmele subțiri Cu_2O de tip n se obțin în situ în soluție hidrotermală la temperaturi joase, materialul precursor fiind atât substrat, cât și material precursor pentru filmul subțire, iar timpul de reacție se reduce la 30 minute.**