



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00235

(22) Data de depozit: 11/04/2019

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. 11/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI-INFILPR, STR. ATOMIȘTILOR
NR.409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• GAROI PETRONELA, STR.SMARALDULUI
NR.8, BL.4, AP.20, BRAGADIRU, IF, RO;

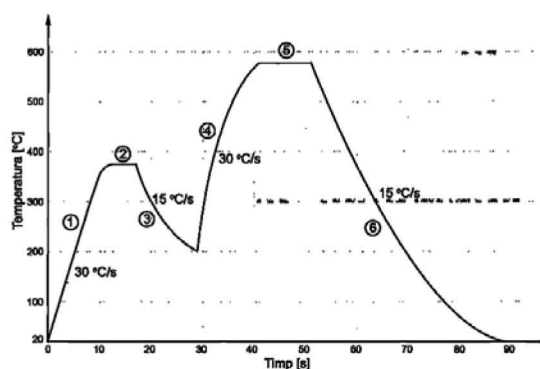
• VIESPE CRISTIAN, STR. DORNEASCA
NR.4, BL.P 64, SC.3, AP.86, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CRĂCIUN DOINA, CALEA FLOREASCA
208A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GAROI FLORIN, STR.SMARALDULUI
NR.8, BL.4, AP.20, BRAGADIRU, IF, RO;
• CRĂCIUN VALENTIN,
CALEA FLOREASCA NR.208 A, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE ÎNCĂLZIRE/RĂCIRE RAPIDĂ APLICAT
CONTACTELOR TRANSPARENTE DOPATE FOLOSITE
ÎN STRUCTURI CALCOGENIDICE DE CELULE SOLARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de încălzire/ răcire rapidă aplicat materialelor conductive transparente dopate constând din filme subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , depozitate pe substrat de cuarț, în urma aplicării procedurii obținându-se filme subțiri de contacte transparente dopate policristaline, cu calități structurale și optoelectronice îmbunătățite. Procedeu conform invenției constă din supunerea filmelor subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 unui proces de încălzire (1) rapidă, cu o viteză de încălzire de 30°C/s în atmosferă de oxigen, la o temperatură inițială de 375°C , fiind menținute timp de 5 secunde pe acest palier (2) de temperatură, urmat de răcirea (3) la 200°C , cu o viteză de răcire de 15°C/s , și de o nouă încălzire (4) la 575°C , cu aceeași viteză de încălzire de 30°C/s , menținută pe acest palier (5) de temperatură timp de 10 secunde, și urmată de o nouă răcire (6), la 20°C , cu o viteză de răcire de 15°C/s .

Revendicări: 2
Figuri: 1



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).



DESCRIEREA INVENȚIEI

**TITLU: PROCEDEU DE ÎNCĂLZIRE/RĂCIRE RAPIDĂ APLICAT
 CONTACTELOR TRANSPARENTE DOPATE FOLOSITE ÎN STRUCTURI
 CALCOGENIDICE DE CELULE SOLARE**

Invenția se referă la un procedeu de încălzire/răcire termică rapidă (viteză de încălzire 30 °C/s) în curgere de oxigen, aplicată pe materiale conductive transparente (MCT) dopate (filme subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂). Procedeu (Fig. 1) constă în încălzirea/răcirea filmelor subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂, MCT dopate, cu o viteză de încălzire 30 °C/s în atmosferă de oxigen (1), la o temperatură inițială de 375 °C, menținute timp de 5 secunde pe acest palier de temperatură (2), urmat de o răcire la 200 °C (cu o viteză de 15 °C/s) (3) și de o nouă încălzire la 575 °C (4) cu o viteză de încălzire 30 °C/s, menținute pe acest palier de temperatură timp de 10 secunde (5). Procedeu continuă prin răcirea la 20 °C (6) cu o viteză de răcire de 15 °C/s. Efectele încălzirii/răcirii rapide asupra contactelor transparente dopate au fost evidențiate prin creșterea dimensiunilor cristalitelor și a morfologiei suprafeței filmelor subțiri. Prin urmare, parametrii structurali depind de condițiile de încălzire/răcire și sunt investigați prin difracție cu raze X, spectroscopia fotonilor cu raze X și analize de microscopie electronică de scanare. Acest procedeu de încălzire/răcire rapidă poate fi aplicat pentru a obține contacte transparente dopate cu calități structurale și optoelectronice îmbunătățite, cu efect direct asupra performanțelor celulelor solare (eficiență cuantică mărită).

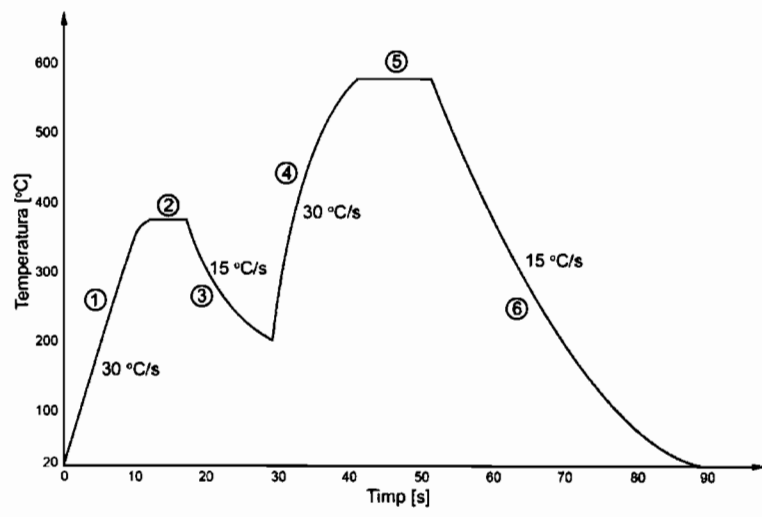


Figura 1. Diagrama de încălzire/răcire a contactelor transparente dopate folosite în structuri calcogenidice de celule solare



Sunt cunoscute procedee de tratamente termice aplicate unor contacte transparente dopate sub formă de **straturi subțiri**, care pot fi folosite în structuri de celule solare și nu au o tehnică rapidă de încălzire, cum ar fi: tratamentul termochimic sau tratamentul de suprafață mecanic.

Aceste tratamente prezintă o serie de dezavantaje. Tratamentul termochimic determină modificări de compoziție chimică în straturile superficiale ale filmelor subțiri de contacte transparente dopate, filmele nu-și păstrează stoichiometria [1], iar tratamentul de suprafață mecanic determină apariția unor modificări microstructurale [2].

Sunt cunoscute mai multe tipuri de contacte transparente dopate sub formă de straturi subțiri folosite în cadrul celulelor solare, cum ar fi: ZnO:Al, In₂O₃, Zn [3]. **Aceste structuri prezintă o serie de dezavantaje:** conductivitate scăzută și absorbție mare, comparativ cu filmele subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂ [4,5]. Filmele subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂, nesupuse tratamentelor termice prezintă o cristalitate, conductivitate și transmisie mai slabe, comparativ cu cele supuse unor tratamente de încălzire/răcire.

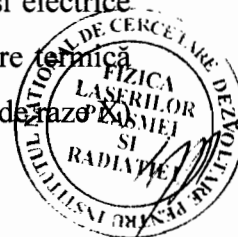
În urma procedurii de încălzire/răcire rapidă, filmele subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂ prezintă excelente proprietăți structurale și optice, caracteristici care contribuie la creșterea generării de electricitate a celulelor solare.

Scopul invenției este de a realiza un procedeu de încălzire/răcire termică rapidă pentru a fi aplicat unor filme subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂, în calitate de contacte transparente dopate, pentru a obține proprietăți electrice și optice îmbunătățite, în vederea utilizării lor în structuri calcogenidice de celule solare

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că prin aplicarea tratamentului de încălzire/răcire termică rapidă (controlat foarte bine în timp) se obțin filme subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂, stoichiometrice și cu proprietăți electrice și optice îmbunătățite (filme policristaline, conductivitate mare și absorbție mică).

Efectul morfologic și structural al procedurii de încălzire/răcire termică rapidă aplicat pe MCT dopat este observat prin măsurătorile de microscopie electronică de scanare, rezultând faptul că, filmele subțiri de In₂O₃ dopat cu SnO₂ sunt uniforme și cu o puternică adeziune la substrat. Prin utilizarea procedurii se obțin contacte transparente dopate, cu rezultate excelente, utile în structuri calcogenidice de celule solare (eficiența cuantică maximizată), comparativ cu alte tipuri de MCT dopate.

Problemele pe care le rezolvă invenția sunt îmbunătățirea calităților structurale și electrice ale filmelor subțiri de MCT dopate în urma aplicării procedurii de încălzire/răcire termică rapidă. Prin acest procedeu se obțin filme cu o structură policristalină (prin difracție de raze X)



și cu un plan texturat, care corespunde unei orientări preferențiale de-a lungul axei c . Efectul benefic al tratamentului de încălzire/răcire rapidă asupra compoziției chimice a filmelor subțiri de contact transparent dopat se confirmă prin spectroscopia fotonilor cu raze X, dovedindu-se că filmele subțiri sunt foarte stabile pe suprafața substratului de cuarț, după aplicarea procedurii de încălzire/răcire termică rapidă.

Procedul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- Permite controlul rapid al aplicării temperaturilor înalte asupra filmelor subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , în calitate de contact transparent dopat, determinând obținerea unor straturi cu adeziune puternică la substratul de cuarț, deoarece ionii din material pot pătrunde în substrat la o adâncime de 1-2 straturi atomice.
- Permite eliminarea impurităților din filmele subțiri de contact transparent dopat, la temperaturi specifice (prin încălzire/răcire termică rapidă), în urma căruia, se obține îmbunătățirea cristalinității suprafeței și o uniformitate a filmelor pe întreaga suprafață supusă procedurii.
- Permite reducerea de defecte structurale de suprafață, prin creșterea mărimii cristalitelor, rezultând astfel o conductivitate mai ridicată ca urmare a procedurii de încălzire/răcire termică rapidă aplicat. De asemenea, adăugarea oxigenului determină îmbunătățirea calității filmelor de In_2O_3 dopat cu SnO_2 și are ca rezultat o transmisie și conductivitate crescută în filmele subțiri de contact transparent dopat.

Conform procedurii conform invenției cu scopul îmbunătățirii calităților structurale și optoelectronice a filmelor subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , pentru a fi folosite în calitate de contact transparent dopat în structuri ale celulelor solare calcogenidice, este aplicat un tratament termic în curgere de oxygen asupra acestora. Tratamentul se face în curgere de oxygen, prin încălziri/răciri rapide a filmelor subțiri de MCT dopate cu o viteză de încălzire $30\text{ }^\circ\text{C/s}$ (1), la o temperatură inițială de $375\text{ }^\circ\text{C}$, menținute timp de 5 secunde (2), urmat de o răcire la $200\text{ }^\circ\text{C}$ (3) (cu o viteză de $15\text{ }^\circ\text{C/s}$) și cu o nouă încălzire la $575\text{ }^\circ\text{C}$ (4) având o viteză de încălzire $30\text{ }^\circ\text{C/s}$, menținute timp de 10 secunde (5). Procedul continuă prin răcirea la $20\text{ }^\circ\text{C}$, (6) cu o viteză de răcire de $15\text{ }^\circ\text{C/s}$, rezultând straturi subțiri de MCT dopate, stoichiometrice și uniforme.

Procedul conform invenției constă în încălziri/răciri succesive, cu viteze rapide, a unor filme subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , plasate într-un tub controlat termic, în prezenta atmosferei de oxygen, care conduce la păstrarea stoichiometriei filmelor. Cele 2 încălziri rapide au fost la 375°C (1) cu menținere pe un palier de temperatură de 5 s (2) și la 575°C (4) cu menținere pe un palier de temperatură de 10 s (5), având viteze de încălzire de 30°C/s , iar răcirile au fost până la 200°C (3) și 20°C (6), cu o viteză de răcire de $15\text{ }^\circ\text{C/s}$. Filmele subțiri de



dopate, care se obțin în urma încălzirilor/răcirilor rapide, le sunt analizate parametrii structurali, dar și proprietățile optoelectronice rezultate.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedurii de aplicare a încălzirii/răcirii rapide a filmelor subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , pentru îmbunătățirea calităților structurale și optoelectronice, conform invenției (Fig. 1):

- Se montează filmele subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , de grosimi 200 nm - 300 nm, depuse pe substratul de cuarț, în tubul care permite controlul termic în timp real.
- Se conectează întreg sistemul termic de încălzire/răcire rapidă pentru a se realiza curgerea de oxigen, de la o butelie, iar cu ajutorul unui debitmetru se reagează debitul de introducere al oxigenului, la care filmele își păstrează stoichiometria.
- Cu ajutorul unor comenzi electronice, sunt setate etapele de încălzire/răcire, valorile temperaturilor, vitezele de încălzire/răcire, respectiv timpul de menținere pe fiecare palier de temperatură.
- În prima etapă de program, filmele subțiri de MTC dopate sunt supuse unei încălziri rapide la 375°C **(1)** cu viteză de încălzire de 30°C/s . Urmată de a doua etapă de program ce constă în menținerea probelor pe acest palier de temperatură timp de 5 secunde **(2)**.
- În a treia etapă, se programează o răcire la 200°C cu viteză de răcire de 15°C/s **(5)**.
- În etapa a patra de program filmele subțiri de MTC dopate sunt supuse unei încălziri rapide la 575°C **(4)** cu viteză de încălzire de 30°C/s și etapa a cincea menține pe acest palier de temperatură probele timp de 10 secunde **(5)**.
- În ultima etapă, se programează răcirea la temperatura de 20°C , **(6)** cu viteză de răcire de 15°C/s .
- După realizarea încălzirii/răcirii rapide și scoaterea filmelor subțiri de MTC dopate din tub, acestea sunt supuse unor investigații amănunțite din punct de vedere structural și optoelectronic, în vederea integrării lor viitoare, ca și **contacte transparente dopate** în structuri de celulele solare calcogenidice cu calități performante.



Bibliografie:

1. Y. Wang et al; "Preparation of layered alpha-Al₂O₃/TiO₂ composite coating by pack cementation process and subsequent thermochemical treatment", Surface & Coatings Technology Vol. 330, p. 277-284 (2017).
2. J. Marteau; S. Bouvier;" Characterization of the microstructure evolution and subsurface hardness of graded stainless steel produced by different mechanical or thermochemical surface treatments", Surface & Coatings Technology Vol. 296, p. 136-148 (2016).
3. Lu, Yilei; Wang, Shurong; Yang, Min; Xu, X; Li, Q, Comparative study of AZO and ITO thin film sputtered at different temperatures and their application in Cu₂ZnSnS₄ solar cells, Journal of Materials Science-Materials in Electronics Vol. 29, p. 17525-17532 (2018).
4. F. Garoi et al; "THz Laser Beam Profiling by Homogeneous Photodoping of High Resistivity Silicon in a Compact Single-Pixel Detection Setup", IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology Vol. 9, p. 200 – 208 (2019).
5. J.H. Kim et al; "Flexible ITO films with atomically flat surfaces for high performance flexible perovskite solar cells", Nanoscale Vol. 10, p. 20587-20598 (2018).



REVENDICĂRI

1. Procedul de încălzire/răcire rapidă aplicat unor filme subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , materiale conductive transparente (MCT) dopate, utilizabile ca și contacte transparente în structuri calcogenice de celule solare, **caracterizat prin aceea că** încălzirea/răcirea filmelor subțiri se face rapid (viteza mare de încălzire), determinând eliminarea impurităților și o uniformitate a filmelor pe întreaga suprafață supusă procedului.

2. Procedul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, utilizează filme subțiri de In_2O_3 dopat cu SnO_2 , MCT dopate care supuse încălzirii/răcirii rapide, obțin o îmbunătățire a cristalinității suprafeței și o adeziune la substratul de quartz.



DESEN EXPLICATIV

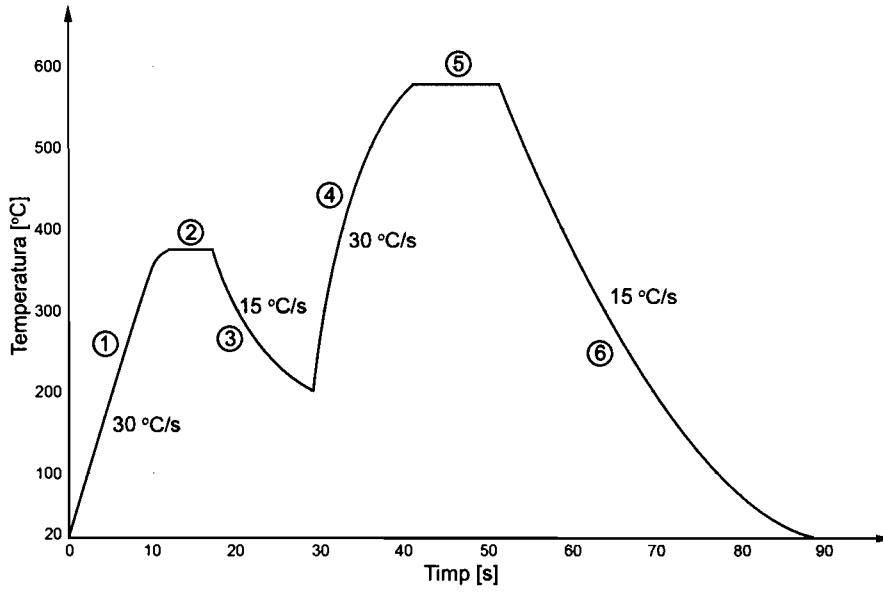


Figura. 1

