

(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00226**

(22) Data de depozit: **06/05/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2022 BOPI nr. **11/2022**

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

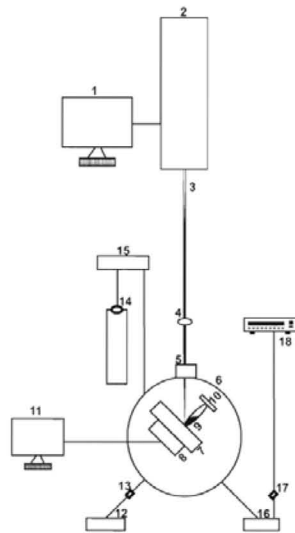
(72) Inventatori:
• **ENACHE CORNELIA, STR.LUICĂ, NR.23,
BL.M1, SC.1, ET.1, AP.9, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VIESPE CRISTIAN, STR.DORNEASCA
NR.4, BL.P 64, SC.3, AP.86, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FOTOELECTROZILOR
DE SnO₂ FOLOSIND LASER CU PICOSECUNDE
CU APLICAȚII ÎN CELULE SOLARE CU COLORANT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a fotoelectrozilor de SnO₂ folosind un laser cu emisie în pulsuri cu durată de ordinul picosecundelor, cu aplicații în celule solare cu colorant. Procedeu conform invenției constă în emisia unui fascicul (3) laser, folosind un laser (2) Nd:YVO₄ comandat de un calculator (1), care traversează o lentilă (4) de focalizare și străbate apoi o fereastră (5) poziționată la intrarea unei camere (6) de depunere unde este focalizat pe o țintă (7) de staniu metalic, în urma interacției dintre fasciculul (3) laser și ținta (7) de staniu metalic formându-se un nor (9) de ablație care se depune sub forma unui film pe un substrat (10) de oxid de staniu dopat cu fluor (FTO), în condițiile în care, în timpul procesului de depunere, ținta (7) este baleiată cu ajutorul unui sistem (8) de măsute de translație x-y, comandate de un calculator (11), iar înainte de depunere, camera (6) este vidată cu ajutorul unei pompe (12) turbomoleculare de vid înalt și, în timpul depunerii, în incintă este introdus un gaz, dintr-o butelie (14), cu un flux constant controlat de un sistem (15), și, de asemenea, presiunea de lucru dorită este menținută în camera (6) de depunere cu ajutorul unei valve (17) comandată de un controler (18) conectat la o pompă (16) de vid preliminar, după depunere, filmele fiind tratate într-un cuptor, în atmosferă de oxigen.

Revendicări: 1
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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. <u>a 2021 00 226</u>	
Data depozit <u>06-05-2021</u>	

DESCRIEREA INVENȚIEI

TITLU: PROCEDEU DE OBTINERE A FOTOELECTROZILOR DE SnO₂ FOLOSIND LASER CU PICOSECUNDE CU APLICATII IN CELULE SOLARE CU COLORANT

Invenția se refera la un procedeu de obtinere in situ a fotoelectrozilor de SnO₂ (filme (nanoporoase) folosind un laser cu picosecunde prin metoda ablatiei laser, cu aplicatii in obtinerea celulelor solare cu colorant, tip DSSC (dye sensitized solar cells). Acest tip de fotoelectrozi spre deosebire de alte materiale semiconductoare folosite, au ca si avantaj faptul ca, SnO₂ are o mobilitate mai mare a electronilor, absorbtie puternica in domeniul rosu-IR; largimea benzii interzise este mai mare, este un bun acceptor de electroni.

Pe plan mondial este cunoscuta nevoia dezvoltarii de tehnologii pentru energie. In acest sens s-au dezvoltat mai multe tipuri de celule solare precum cele pe baza de siliciu generatia I care sunt mult mai scumpe, din generatia a II a (CdTe) ce implica o tehnologie complexa si sunt instabile in timp; asadar, dezvoltarea celulelor din generatia a III a, bazate pe filme nanostructurate (fotoelectrozi) a fost o provocare fiind considerate cele mai promitatoare deoarece: sunt alcatuite din materiale ieftine [1], componente netoxice, sunt compatibile cu substraturi flexibile, au capacitatea de absorbtie mare intr-un domeniu larg VIS-IR si stabilitate mare. Fotoelectrodul este cea mai importanta componenta intr-o celula solara cu colorant si necesita un semiconductor oxidic de banda larga [2] cu suprafata specifica suficient de mare si porozitate crescuta pentru impregnarea cu colorant favorizand astfel o mare cantitate de perechi electron-gol in urma iradierii.

Sunt cunoscute procedee de obtinere a fotoelectrozilor in celulele cu colorant precum *doctor blade*, in care nanoparticulele sunt obtinute prin diferite metode: solvotermala [2], electroforetic [3], sinteza electrochimica [4] hidrotermala [5-6].

Intrucat este o metoda chimica, **acest procedeu, prezinta o serie de dezavantaje:** implica aderenta slaba a filmului pe substrat; aparitia de crapaturi in film; grosimea filmului poate fi controlata cu greu; imposibilitatea de a varia compozitia elementala in timpul depunerii; obtinerea fotoelectrodului in mai multi pasi (costisitor si complicat).

Sunt cunoscute diferite materiale semiconductoare care se folosesc pentru obtinerea fotoelectrozilor depusi prin ablatie laser cu aplicatii in celule solare cum ar fi ZnO, TiO₂.

Aceste materiale prezinta o serie de dezavantaje precum: mobilitate scazuta a electronilor, nivelul benzii de conductie inferior la ZnO si TiO₂ comparativ cu SnO₂ iar acest lucru afecteaza eficienta fotoelectrodului din punct de vedere al absorbtiei si implicit se reflecta in raspunsul celulei.

Este stiut ca SnO₂ **este un bun acceptor de electroni** deoarece are banda de conductie mai sus decat a TiO₂ [7]. Asadar este de asteptat ca celulele bazate pe fotoelectrozi de SnO₂ sa aiba eficienta mai mare datorita: capabilitatii de **absorbție puternica in domeniul rosu- IR** [8], largimii benzii interzise [9] ($E_g = 3,5$ eV, comparativ cu ZnO (3,2 eV) sau TiO₂ (3,03 eV)) ducand **la o stabilitate pe termen lung sub iradiere UV** [4] precum si datorita **mobilitatii electronilor** care este mult mai mare decat la TiO₂, [la oxidul de staniu ($100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pana la $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), pe cand la TiO₂ este ($0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pana la $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)] faciliteaza transportul electronilor si astfel creste densitatea de curent de scurt-circuit [4].

Scopul inventiei este de a obtine fotoelectrozi de SnO₂ folosind laser cu picosecunde prin metoda ablatiei laser, cu aplicatii in obtinerea celulelor solare care sa fie eficiente datorita avantajelor pe care le aduce metoda laser.

Procedeu conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca elimina depunerea fotoelectrodului in mai multi pasi (costisitor si complicat) in loc de o singura etapa; asigura o buna aderenta a filmului pe substrat (fotoelectrodul de SnO₂); elimina

de asemenea aparitia de crapaturi in film ceea ce este un mare dezavantaj pentru functionarea celulei; inlatura incapacitatea de a controla grosimea filmului ca in cazul metodelor chimice. Metoda laser inlatura dezavantajul de a putea varia compozitia elementala in timpul depunerii, pentru a satisface necesitatea unui fotoelectrod intr-o DSSC.

Solutia propusa prin inventie consta in obtinerea prin metoda laser folosind laser cu picosecunde a unui film nanoporos de SnO₂ in situ (fiind partea activa si anume fotoelectrodul intr-o DSSC). Prin aceasta metoda am obtinut filme care satisfac cerintele unui fotoelectrod din punct de vedere morfologic, al aderenței, al compozitiei, comparativ cu alti semiconductori (ZnO, TiO₂) sau metode chimice folosite in prezent cu aplicatii in celulele solare cu colorant.

Procedeul, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- **Permite** depunerea intr-o singura etapa a fotoelectrozilor
- **Permite** obtinerea fotoelectrozilor ultrapuri, de calitate inalta (fotonii fiind sursa ablatiei)
- **Permite** controlul procesului de depunere (fluenta laser, dimensiunea spotului, lungimea de unda, durata pulsului, frecventa laser) din exterior
- **Permite** obtinerea unor filme poroase, in situ, fara crapaturi asa cum este de dorit in celulele DSSC; este stiut faptul ca proprietatile morfologice ale filmelor influenteaza performanta celulelor si este de dorit ca filmul sa fie poros, iar acest lucru se obtine cu usurinta prin metoda pe care noi o folosim; dat fiind faptul ca laserul cu picosecunde are rata mare de repetitie (\times kHz- \times MHz-) si energia/puls_mica (\times μ J)) particulele ejectate din procesul de ablatie sunt depuse in cantitati mici si foarte repede producand schimbari majore in structura filmului.

Conform procedului conform inventiei de obtinere a fotoelectrozilor, metoda permite depunerea filmelor direct prin ablatie laser cu posibilitatea de control a morfologiei atat prin folosirea laserului de picosecunde cat si prin varierea presiunii oxigenului in camera de depunere, **obtinand filme nanoporoase in situ, fara crapaturi, care corespund cerintelor fotoelectrozilor de SnO₂ pentru realizarea celulelor solare DSSC.**

Procedeul conform inventiei, consta in:

Un fascicul laser (3) emis de un laser de ps (2) comandat de calculator (1) ajunge pe lentila de focalizare (4) si apoi trece prin fereastra (5) asezata la intrarea camerei (incintei) de depunere (6) si este focalizat pe tinta (7) (staniu metalic). In urma interactiei fascicul laser (3) - tinta (7) se formeaza un nor de ablatie (9) care se depune pe un substrat de FTO (fluorine doped tin oxide) (10). In timpul procesului de depunere, tinta este baleiata cu ajutorul unui sistem de masute de translatie x-y (8) comandate de calculator (11).

Inainte de depunere, camera (6) este vidata cu ajutorul unei pompe turbomoleculare de vid inalt (12); in timpul depunerii in incinta este introdus gaz din butelia (14) cu un flux constant controlat de un sistem (15).

Presiunea de lucru dorita este mentinuta in camera de depunere (6) cu ajutorul unei valve (17) comandata de un controler (18) conectat la o pompa de vid preliminar (16).

Dupa depunere, filmele au fost tratate in atmosfera de oxigen intr-un cuptor conectat la butelia de gaz.

Se da in continuare, un exemplu de realizare a procedului

Figura 1 reprezinta schema experimentală de depunere a fotoelectrozilor de SnO₂ folosind laserul cu picosecunde cu scopul final de realizare a celulelor solare tip DSSC.

Referitor la Figura 1, procedeul de obtinere a fotoelectrozilor depusi prin ablatie laser folosind laser cu picosecunde pentru realizarea celulelor solare DSSC presupune urmatoarele:

- Se iradiază o tinta de staniu metalic (7) cu un laser Nd:YVO₄ (2) cu durata pulsului de 8 ps la: 355 nm, 50 kHz, 0,25 W; energia / puls a fost de 15 μ J/puls
- Distanța tinta (7) - substrat (10) a fost de 4 cm

- Fotoelectrozii au fost depusi la presiunea oxigenului de 450 mTorr la temperatura camerei plecand de la o tinta de staniu metalic (7) pe substrat de FTO (10)
- Inainte de depunere, camera (6) a fost vidata pana la o presiune de 10^{-5} Torr cu ajutorul unei pompe turbomoleculare (12) si separata printr-o valva sertar (13) care este inchisa in timpul ablatiei
- Presiunea de lucru dorita este mentinuta in incinta cu ajutorul unei valve (17) comandate de un controler (18) conectat la o pompa de vid preliminar (16) iar fluxul de gaz este constant de 5 sccm fiind controlat de un sistem (15)
- In urma interactiei fascicul laser (3) - tinta (7) se formeaza un nor de ablatie (9) care interactioneaza cu moleculele de gaz din camera de depunere (6) si se depun sub forma unui film (fotoelectrod) pe substratul FTO (10)
- Dupa depunere, filmele (fotoelectrozii) au fost tratate intr-un cuptor in atmosfera de oxigen la 550 °C

Bibliografie:

1. D. Niinobe, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, Origin of enhancement in open-circuit voltage by adding ZnO to nanocrystalline SnO₂ in dye-sensitized solar cells, *J. Phys.Chem. B*, 2005, 109, 17892-17900
2. M. M. Rashad, I. A. Ibrahim, I. Osama, A. E. Shalan, Distinction between SnO₂ nanoparticles synthesized using co-precipitation si solvothermal methods for the photovoltaic efficiency of dye-sensitized solar cells, *Bull. Mater. Sci.*, 2014, 37, 903-909
3. A. P. S. Souza, F. G. S. Oliveira, V. F. Nunes, F. M. Lima, A. F. L. Almeida, I. M. M. de Carvalho, M. P. F. Graca, F. N. A. Freire, High performance SnO₂ pure photoelectrode in dye-sensitized solar cells achieved via electrophoretic technique, *Solar Energy*, 2020, 211, 312-323
4. M. Abrari, M. Ghanaatshoar, H. R. Moazami, S. S. H. Davarani, Synthesis of SnO₂ nanoparticles by electrooxidation method and their application in dye-sensitized solar cells: the influence of the counterion, *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48, 445-453
5. W. M. N. M. B. Wanninayake, K. Premaratne, R. M. G. Rajapakse, High efficient dye-sensitized solar cells based on synthesized SnO₂ nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 2016, 5203068-1-8
6. J. Duan, S. Zou, C. Yang, W. Liu, H. Wu, T. Chen, Full SnO₂ double-layer dye-sensitized solar cells: Slowly increasing phenomenon of power conversion efficiency, *Solar Energy*, 2020, 196, 99-106
7. R. Vasanthapriya, N. Neelakandeswari, N. Rajasekaran, K. Utayarani, M. Chitra, S. Sathiesh Kumar, Synthesis and characterisation of SnO₂ nanostructures for dye sensitized solar cells, *Materials Letters*, 2018, 220, 218-221
8. B. N. DiMarco, R. N. Sampaio, E. M. James, T. J. Barr, M. T. Bennett, G. J. Meyer, Efficiency considerations for SnO₂-based dye sensitized solar cells, *ACS, Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12, 23923-23930
9. D. Wang, S. Liu, M. Shao, Q. Li, Y. Gu, J. Zhao, X. Zhang, J. Zhao, Y. Fang, Aqueous solution-processed multifunctional SnO₂ aggregates for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 7136-7145

REVENDICARI

- Procedeu de realizare a fotoelectrozilor de SnO₂ prin ablatie laser folosind laser cu picosecunde **caracterizat prin aceea ca** am obtinut filme nanoporoase, in situ care satisfac cerintele unui fotoelectrod din punct de vedere morfologic, al aderenței, al compozitiei pentru realizarea celulelor solare cu colorant (DSSC).

DESEN EXPLICATIV

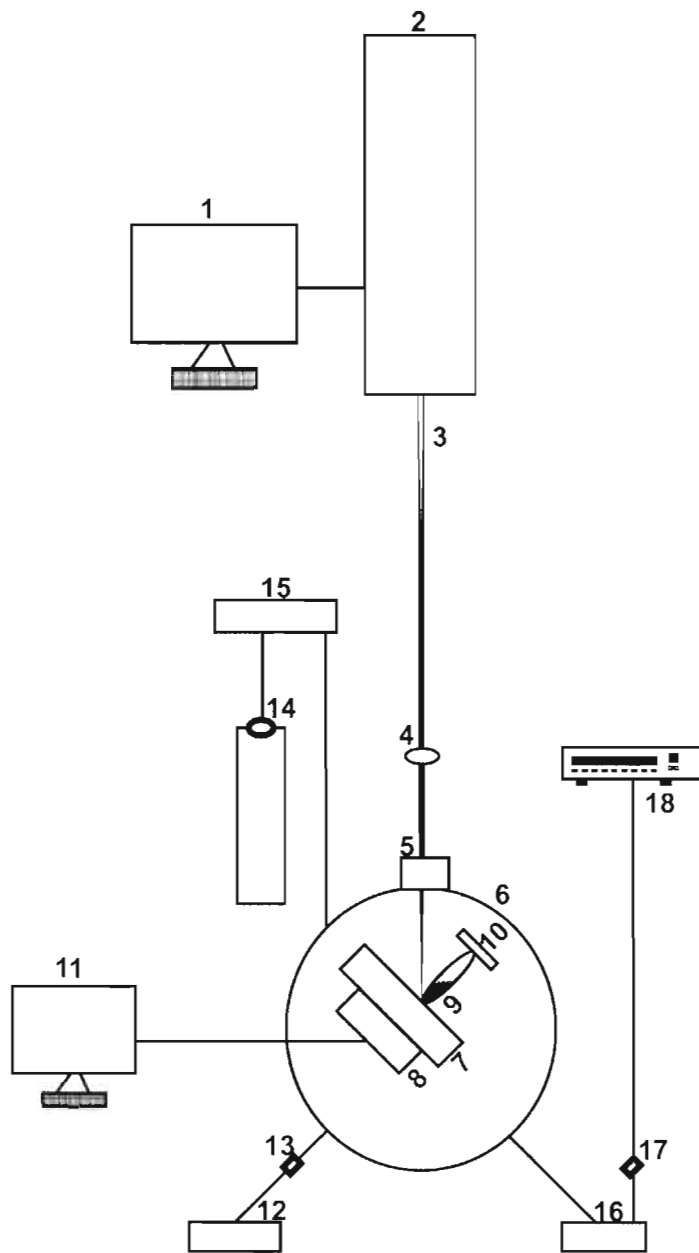


Figura 1