

(11) Patent numeris: **6731** (51) Int. Cl. (2020.01): **C23C 14/00**

(21) Paraiškos numeris: **2019 521**

(22) Paraiškos padavimo data: **2019-09-13**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2020-03-25**

(45) Patent paskelbimo data: **2020-04-27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Martynas LELIS, LT
Šarūnas VARNAGIRIS, LT
Simona TUČKUTĖ, LT
Marius URBONAVIČIUS, LT

(73) Patent savininkas:

Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio
g.30, LT-01203 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Fotokatališkai aktyvių cinko oksido dangų turinčių metalinės cinko fazės
priemaišų nusodinimo metodas**

(57) Referatas:

Išradimas skirtas pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant magnetroniniu dulkinimu formuoti pagerinto fotokatalitinio aktyvumo plonasluoksnes cinko oksido dangas su metalinės cinko fazės priemaišomis. Šiame išradime, siekiant kontroliuoti formuojamose cinko oksido dangose esančių deguonies vakansijų, struktūrinių defektų ir metalinės cinko fazės (įskaitant ir ne pilnai oksiduotus cinko darinius) kiekius, dangas nusodinant magnetroninio dulkinimo būdu, darbinio Ar-O₂ dujų mišinio sudėtis valdoma, realiu laiku matuojant ir interpretuojant magnetrono kuriamos plazmos emisijos spektro duomenis. Aprašytas Ar-O₂ dujų mišinio sudėties valdymas leidžia formuoti dangas, kurių fotokatalitinis aktyvumas yra 2-3 kartus didesnis nei įprastinio cinko oksido dangų...

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas fotokatalitiškai aktyvių plonasluoksnių cinko oksido dangų turinčių metalinės cinko fazės priemaišų formavimui, panaudojant spektroskopiniu būdu kontroliuojamos dujinės fazės magnetroninio dulkavimo metodą.

TECHNIKOS LYGIS

Cinko oksidas yra netoksiškas, santykinai pigus, plačios (apytiksliai 3.3 eV) draustinės juostos pločio puslaidininkis, pasižymintis patraukliomis optinėmis ir elektrinėmis savybėmis, dėl kurių jis vertinamas kaip viena perspektyviausių medžiagų skirtų fotokatalitiniam taikymui (J.Wang, R.Chen, L.Xiang, S.Komarneni, "Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review", *Ceramics Int.*, vol. 44, pp. 7357–7377, 2018). Visgi, platesnį cinko oksido taikymą riboja tai, kad jame sugeneruojami krūviai santykinai greitai rekombinuoja, o dėl plačios draustinės juostos fotokatalitinės savybės pasireiškia tik naudojant UV šviesą (N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, „One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation“, *J. Alloys Compd. Vol. 648*, pp. 919-929, 2015).

Cinko oksido trūkumams šalinti į jį bandoma įvesti įvairių priemaišų, kurios sukuria papildomus elektroninius lygmenis ir veikia kaip elektronų akceptoriai / donoriai, kurie lėtina krūvių rekombinaciją (J.Liu, Y.Wang, J.Ma, Y.Peng, A.Wang, „A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO“, *J. of All. and Comp.*, vol 783, pp. 898-918, 2019). Priemaišų įvedimui daugiausia yra taikomi cheminiai sintezės metodai, kurie pabaigiami atkaitinimo (kalcinacijos) žingsniu, kurio metu pilnai oksiduojama visa sintezuojama medžiaga ir nei metalinio cinko, nei kitų naudojamų metalinių fazių priemaišų nebelyka (C.B.Ong, L.Y. Ng, A.W.Mohammad, „A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications“, *Ren. and Sust. Eng. Rev*, vol 81, pp. 536–551, 2018). Tarp įvairių fizikinių ZnO sintezės metodų, vienas iš labiausiai paplitusių yra dangų formavimas reaktyvaus magnetroninio dulkavimo būdu (H.Makino, H.Shimizu, *App. Surf. Scn.*, Vol. 439, pp. 839-844, 2018). Įprastai, šiuose darbuose naudojami santykinai didelės deguonies koncentracijos, fiksuoto srautų santykio Ar-O₂ darbinių dujų mišiniai. Darbų, kuriuose argono ir deguonies srautų

valdymas būtų atskirtas vienas nuo kito, o deguonies srauto valdymui būtų naudojamas realaus laiko magnetrono kuriamos plazmos cinko emisijos linijų spinduliuotės intensyvumo stebėjimas ir reagavimas į ją paskelbta nebuvo.

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimo tikslas – pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant magnetroniniu dulkinimu formuoti pagerinto fotokatalitinio aktyvumo plonasluoksnės cinko oksido dangas su metalinės cinko fazės priemaišomis. Šiame išradime, siekiant kontroliuoti formuojamose cinko oksido dangose esančių deguonies vakansijų, struktūrinių defektų ir metalinės cinko fazės (įskaitant ir ne pilnai oksiduotus cinko darinius) kiekius, dangas nusodinant magnetroninio dulkinimo būdu darbinio Ar-O₂ dujų mišinio sudėtis valdoma realiu laiku matuojant ir interpretuojant magnetrono kuriamos plazmos emisijos spektro duomenis.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinių paveikslus, kuriuose:

1 pav. pateikta magnetroninio dulkinimo proceso pagrindinių komponentų išdėstymo principinės schemos: a) plazmos spektras matuojamas tiesiogiai spektrometru esančiu vakuuminės kameros viduje, b) plazmos spektras matuojamas spektrometru esančiu vakuuminės kameros išorėje;

2 pav. pateikta pavyzdinė cinko emisijos smailės intensyvumo priklausomybė nuo deguonies srauto;

3 pav. pateiktos pavyzdinės cinko oksido dangų fotokatalitinio aktyvumo tyrimo (vandeninio Rhodamino B tirpalo blukinimo UV šviesoje) kreivės.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Siekiant formuoti pagerinto fotokatalitinio aktyvumo plonasluoksnės cinko oksido dangas su metalinės cinko fazės priemaišomis, vakuuminėje kameroje 1 sumontuojamas magnetronas 2, kuris kaip dulkinamąją medžiagą naudoja metalinį cinko taikinį 3. Prie magnetrono 2 prijungiamas pasirinkto tipo (nuolatinės srovės (DC), impulsinis nuolatinės srovės (pulsed-DC), radijo dažnio (RF) ar kt.) maitinimo šaltinis 4 ir aušinimas 5. Magnetroninio dulkinimo metu danga formuojama ant dangos pagrindo 6, kuris tvirtinamas priešais magnetrono 2 taikinį 3. Optimaliu atveju

atstumas tarp dangos pagrindo 6 ir magnetrono taikinio 3 turėtų būti tarp 3-20 cm.

Magnetroninio dulkinimo procesui vykdyti reikalingos argono ir deguonies dujos iš atitinkamų dujų šaltinių 7 ir 8 į vakuuminę kamerą 1 tiekiamos valdomais dujų įleidėjais 9 ir 10. Bendras dujų slėgis kameroje 1 matuojamas dujų slėgio matuokliu (vakuometru) 11. Magnetroninio dulkinimo metu susidaranti plazmos 12 emisijos spektras matuojamas spektrometru 13, kuris priklausomai nuo spektrometro tipo gali būti montuojamas vakuuminės kameros 1 viduje (1 pav. a) arba išorėje (1 pav. b). Kuomet spektrometras 13 montuojamas vakuuminės sistemos išorėje, plazmos spinduliuotė iki spektrometro privedama optiniu kabeliu (šviesolaidžiu) 14.

Prieš dangos formavimą, tarp dangos pagrindo 6 ir magnetrono 2 patalpinama sklendė 15, iš vakuuminės kameros 1 išsiurbiamas oras iki ne didesnio nei 1×10^{-3} mbar slėgio ir į vakuuminę kamerą 1 įleidėju 9 pradedamos tiekti argono dujos. Viso dangų formavimo proceso metu argono dujų tiekimas į vakuuminę kamerą 1 realiu laiku valdomas taip, kad bendras dujų slėgis matuojamas dujų slėgio matuokliu 11 būtų stabilus ir atitiktų pasirinktą darbinių dujų slėgio vertę. Orientacinė rekomenduotina darbinių dujų slėgio vertė yra 1×10^{-2} mbar, tačiau priklausomai nuo konkrečios naudojamos dangų formavimo sistemos savybių, optimalus naudotinas darbinis dujų slėgis gali būti iš platesnio 1×10^{-3} - 2×10^{-1} mbar slėgių intervalo.

Argono dujomis ties užsibrėžta verte stabilizavus darbinių dujų slėgį, norimu galios dydžiu įjungiamas magnetrono 2 maitinimo šaltinis 4 (įprastai priklausomai nuo konkrečios sistemos ypatybių magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia turi sudaryti nuo $0,5 \text{ W/cm}^2$ iki $20,0 \text{ W/cm}^2$) ir virš magnetrono taikinio 3 inicijuojama plazma 12. Spektrometru 13 matuojamas plazmos 12 skleidžiamos spinduliuotės spektras ir stebimi argono, deguonies bei cinko emisijos linijų intensyvumai. Formuojant cinko oksido dangas su metalinės cinko fazės priemaišomis, magnetroninio dulkinimo procesas turi būti vykdomas, naudojant Ar-O₂ darbinių dujų mišinį, o deguonies kiekis šiame mišinyje turi būti kontroliuojamas pagal cinko emisijos intensyvumą. Atitinkamai, siekiant nustatyti atskaitos tašką, išmatuojamas cinko emisijos smailės intensyvumas 476-482 nm bangų ilgio intervale (kaip alternatyva gali būti pasirenkamos ir kitos cinko smailės), o gautoji intensyvumo vertė pilyginama 100 %.

Atlikus aukščiau išvardintus paruošiamuosius veiksmus į vakuuminę kamerą

1 antruoju dujų įleidėju 10 pradedamos leisti deguonies dujos. Ar:O₂ darbinių dujų santykis mišinyje yra glaudžiai susijęs su cinko garavimo greičiu ir kitais plazmos procesais, todėl pradėjus leisti deguonį cinko emisijos smailių intensyvumas pakinta. Priklausomai nuo naudojamo deguonies srauto ir jo santykio su argono srautu galimi keturi 16, 17, 18, 19 dangos formavimo režimai (2 pav.).

Kuomet darbinės dujas sudaro tik argonas 16, cinko garavimo greitis yra maksimalus, o jo emisijos smailių intensyvumas aukštas (2 pav.). Dirbant šiuo režimu, formuojama metalinė cinko danga, kurios priemaišų kiekis daugiausiai priklauso nuo magnetrono 2 taikinio 3 grynumo.

I vakuuminę kamerą 1 leidžiant mažus deguonies srautus 17 (t.y. priklausomai nuo konkrečios sistemos ypatybių deguonies srautui sudarant iki apytiksliai 15-20 % nuo argono srauto), cinko garavimo greitis išlieka didelis, o jo emisijos smailių intensyvumas paauga iki 100-110 % (2 pav.). Tokiu režimu formuojama metalinė cinko danga su deguonies priemaišomis ir jų sukeltais struktūriniais defektais, kurių kiekis dangoje didėja, naudojant didesnius deguonies srautus.

Kuomet tiekiamo deguonies srautas yra santykinai didelis 19 (t.y. sudaro virš 20-25 % nuo argono srauto), magnetronu dulkinamas cinkas prieš pasiekdamas dangos pagrindą yra pilnai oksiduojamas ir formuojamos pilnai oksiduotos cinko oksido dangos, kuriose Zn/O santykis yra artimas 1. Didelė deguonies koncentracija, taip pat lemia tai, kad ženkliai oksiduojamas ir magnetrono taikiny 3, todėl, lyginant su aukščiau aprašytais atvejais, dirbant šiuo režimu cinko dulkinimo greitis ir jo emisijos smailių intensyvumas tampa žemi (cinko emisijos smailės intensyvumas sieki iki 10-15 %), ir santykinai mažai priklauso nuo deguonies kiekio darbinių dujų mišinyje (2 pav.)

Naudojant tarpinio dydžio (apytiksliai 18-22 % nuo argono srauto) deguonies srautus 18, iki pasiekiant dangos pagrindą yra oksiduojama tik dalis nudulkinto cinko, todėl formuojama nevienalytė danga, susidedanti iš defektuotų cinko oksido ir metalinio cinko fazių. Didelis defektų skaičius ir metalinės cinko fazės priemaišos lemia tai, kad aprašytu metodu suformuotos cinko oksido dangos su metalinės cinko fazės priemaišomis 20 pasižymi iki 2-3 kartų didesniu fotokatalitiniu aktyvumu nei įprastinės pilnai oksiduotos cinko oksido dangos 21 (3 pav.) ir yra tinkamesnės įvairiems praktiniams fotokatalizės taikymams.

Dangos formavimas tarpiniu režimu 18 pasižymi tuo, kad nors cinko emisijos smailės intensyvumo pokytis yra ženklus (cinko emisijos smailės intensyvumas kinta apytiksliai nuo 15 iki 110 %), atitinkamas deguonies srauto pokyčio langas, skaičiuojant nuo argono srauto vertės, yra itin mažas ir įvertinant histerizę gali tesudaryti vos 1-2 %. Todėl įprastiniai dujų mišinio valdymo būdai, naudojant fiksuoto santykio $\text{Ar}:\text{O}_2$ dujų srautus, lemia didelį proceso nestabilumą, kurį galima stabilizuoti realiu laiku vykdant nedideles tiekiamo deguonies srauto korekcijas. Atitinkamai norint formuoti tarpinio tipo dangas, reikia pasirinkti koks turi būti išlaikomas cinko emisijos smailės intensyvumas ir, realiu laiku stebint cinko emisijos smailės intensyvumą, atitinkamai koreguoti deguonies srautą: nukritus cinko emisijos smailės intensyvumui jam kompensuoti reikia deguonies įleidimą sumažinti, o cinko emisijos smailės intensyvumui viršijus norimą vertę – deguonies įleidimą padidinti.

Įprastai geriausiomis fotokatalitinėmis savybėmis pasižyminčios metalinės cinko fazės priemaišų turinčios cinko oksido dangos gaunamos, kuomet cinko emisijos smailės intensyvumas siekia 60-95 % nuo atitinkamos smailės intensyvumo, išmatuoto, naudojant tik argono dujas. Tačiau, priklausomai nuo naudojamos vakuuminio garinimo sistemos ypatybių, didžiausio fotokatalitinio aktyvumo dangos gali būti gaunamos ir kituose tarpinio režimo zonos 17 taškuose.

Pasirinkus norimą dangos formavimo režimą ir aukščiau aprašytu metodu $\text{Ar}:\text{O}_2$ mišinio sudėties valdymu stabilizavus cinko emisijos smailės intensyvumą, atidaroma sklendė 15 ir atliekamas dangos formavimas ant dangos pagrindo 6.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Fotokatalitiškai aktyvių cinko oksido dangų su metalinės cinko fazės priemaišomis nusodinimo metodas, panaudojant magnetroninį dulkinimą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnetroninio dulkinimo metu Ar-O₂ dujų mišinio sudėtis valdoma dujų įleidėjais (9, 10), realiu laiku kompleksiskai reaguojant į matuojamą ir interpretuojamą slėgio matuoklio (11) rodomą bendrąjį dujų slėgį ir magnetrono (2) kuriamos plazmos (12) emisijos spektrą; cinko oksido dangų su metalinės cinko fazės priemaišomis formavimo metu atstumas tarp dangos pagrindo (6) ir magnetrono taikinio (3) turėtų būti tarp 3-20 cm, magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia turi sudaryti nuo 0,5 W/cm² iki 20,0 W/cm², o naudotinas darbinis dujų slėgis yra nustatomas iš 1×10^{-3} - 2×10^{-1} mbar slėgių intervalo.

2. Metodas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad viso proceso metu argono dujų srautas reguliuojamas taip, kad bendras darbinių dujų slėgis vakuuminėje kameroje (1), matuojamas slėgio matuokliu (11), būtų pastovus ir atitiktų norimą vertę iš 1×10^{-3} - 2×10^{-1} mbar slėgių intervalo.

3. Metodas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dujų įleidėju (9) leidžiamomis argono dujomis vakuuminėje kameroje (1) stabilizavimus norimą darbinių dujų slėgį iš 1×10^{-3} - 2×10^{-1} mbar slėgių intervalo, pasirinktą galia (nuo 0,5 W/cm² iki 20,0 W/cm²) įjungiamas magnetrono (2) maitinimo šaltinis (4) ir spektrometru (13) matuojamas magnetrono (2) kuriamos plazmos (12) emisijos spektras.

4. Metodas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojant vien argono dujas, prie pasirinktos magnetrono galios spektrometru (13) 476-482 nm bangų ilgių intervale išmatuojamas cinko emisijos smailės intensyvumas, kuris prilyginamas 100 % ir toliau naudojamas kaip atskaitos taškas deguonies įleidimo reguliavimui.

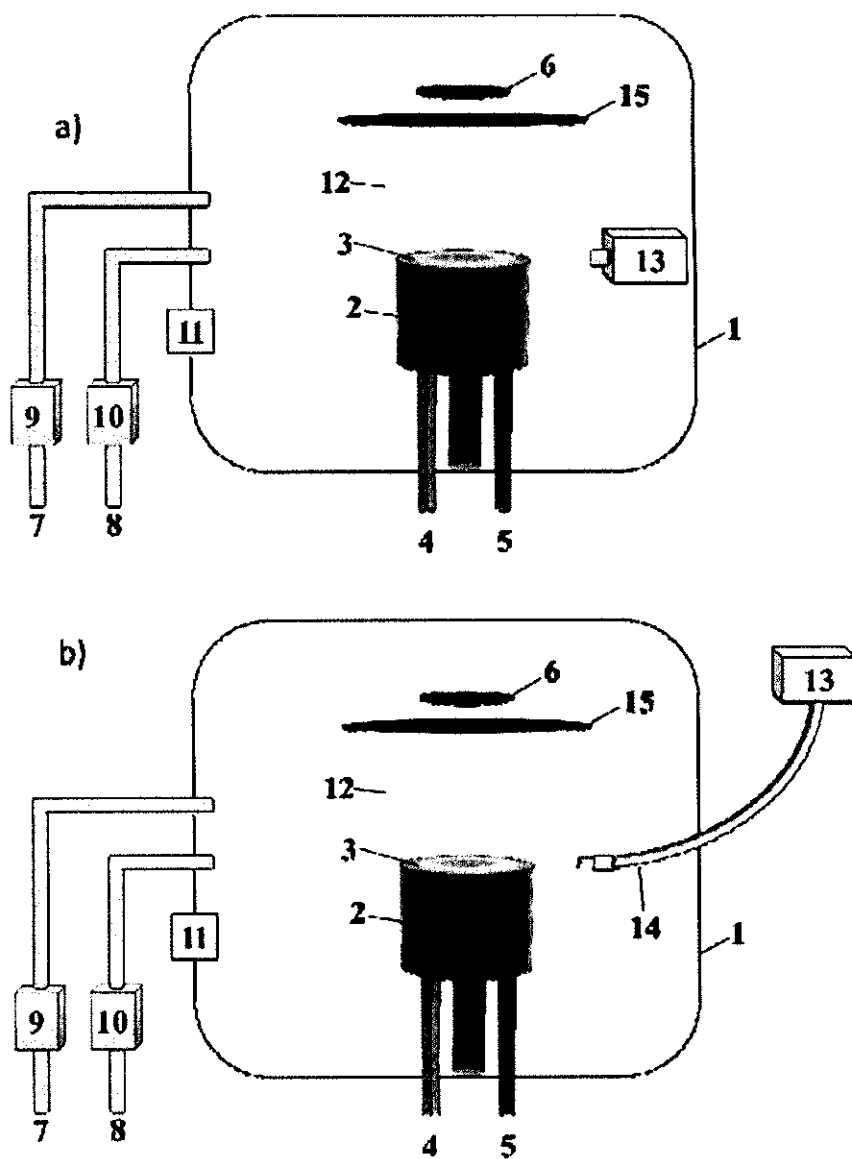
5. Metodas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kuomet leidžiant deguonį cinko emisijos smailės intensyvumas sudaro apytiksliai 100-110 % nuo 4 punkte nustatytos vertės, formuojama metalinė cinko danga su deguonies priemaišomis ir jų sukeltais struktūriniais defektais, kurių kiekis dangoje didėja, naudojant didesnius deguonies srautus.

6. Metodas pagal 1-4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kuomet leidžiant deguonį cinko emisijos smailės intensyvumas sudaro iki 10-15 % nuo 4 punkte nustatytos vertės, formuojamos pilnai oksiduotos cinko oksido dangos, kuriose Zn/O santykis yra artimas 1.

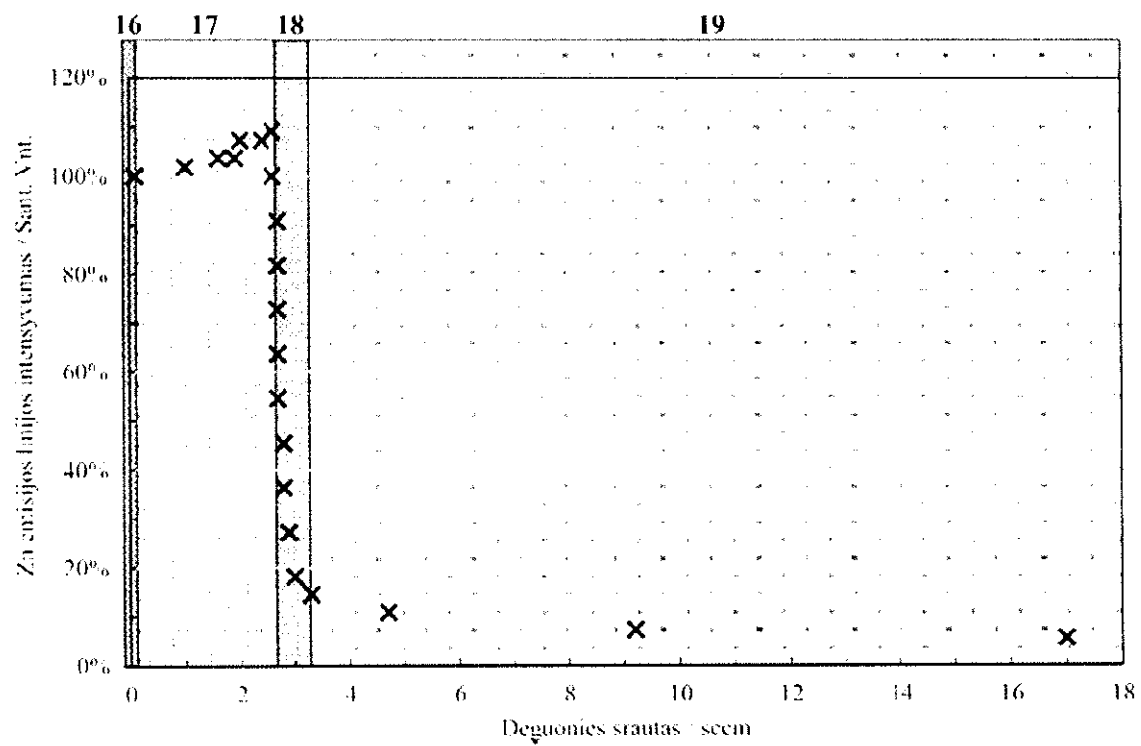
7. Metodas pagal 1-4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kuomet leidžiant deguonį cinko emisijos smailės intensyvumas sudaro apytiksliai 15-110 % nuo 4 punkte nustatytos vertės, formuojama tarpinės sudėties danga, sudaryta iš cinko oksido ir metalinio cinko fazių.

8. Metodas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad norint formuoti bet kurio aukščiau aprašyto tipo dangas, reikia pasirinkti koks turi būti išlaikomas cinko emisijos smailės intensyvumas ir, realiu laiku stebint cinko emisijos smailės intensyvumą, atitinkamai koreguoti deguonies srautą: nukritus cinko emisijos smailės intensyvumui jam kompensuoti reikia deguonies įleidimą sumažinti, o cinko emisijos smailės intensyvumui viršijus norimą vertę – deguonies įleidimą padidinti.

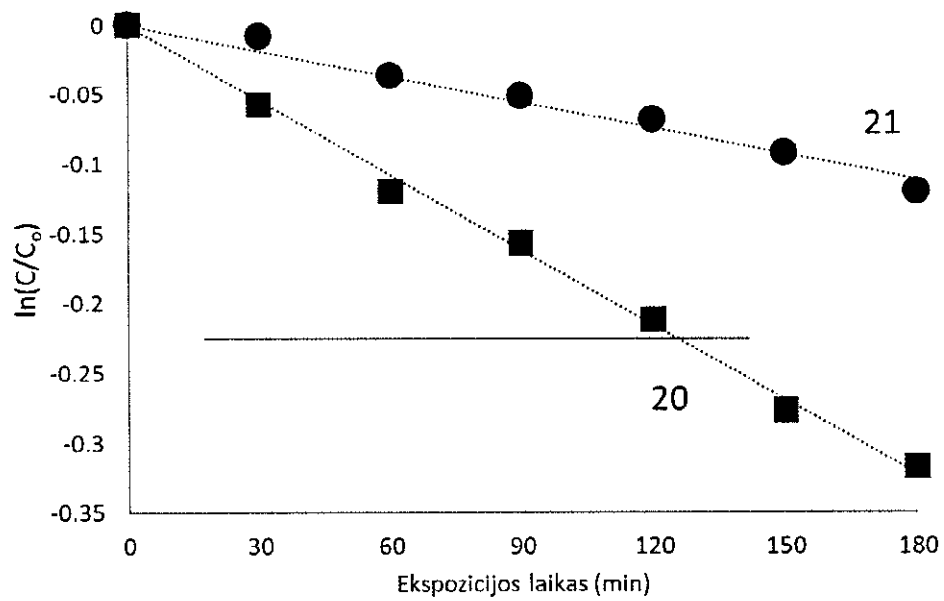
9. Metodas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad įprastai geriausiomis fotokatalitinėmis savybėmis pasižyminčios metalinės cinko fazės priemaišų turinčios cinko oksido dangos, kurių fotokatalitinis aktyvumas yra iki 2-3 kartų aukštesnis už įprastų cinko oksido dangų, gaunamos, kuomet cinko emisijos smailės intensyvumas siekia 60-95 % nuo atitinkamos smailės intensyvumo, išmatuoto, naudojant tik argono dujas, tačiau priklausomai nuo naudojamos vakuuminio garinimo sistemos ypatybių didžiausio fotokatalitinio aktyvumo dangos gali būti gaunamos ir kituose tarpinio režimo zonos (17) taškuose.



1 pav.



2 pav.



3 pav.