

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241026**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429066**

(51) Int.Cl.  
**C01G 1/02 (2006.01)**  
**C23C 14/08 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **26.02.2019**

(54)

**Hydrotermalny sposób wytwarzania warstwy CuO na podłożu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**07.09.2020 BUP 19/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**18.07.2022 WUP 29/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII  
NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARTŁOMIEJ WITKOWSKI, Warszawa, PL**  
**MAREK GODLEWSKI, Warszawa, PL**  
**MONIKA OŻGA, Szczytno, PL**

**PL 241026 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hydrotermalny sposób wytwarzania warstwy CuO na podłożu. Warstwy CuO mają szerokie zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych, w czujnikach oraz w urządzeniach optoelektronicznych.

W literaturze opisane są różne sposoby wytwarzania warstw i nanostruktur CuO. Grupą metod pozwalających na stosunkowo dobrą kontrolę parametrów fizycznych są metody używane do wzrostu półprzewodników, np. CVD (ang. Chemical Vapor Deposition), PLD (ang. Pulsed Layer Deposition).

Z publikacji pt. "Vacuum, vol. 83 (6), 2009, pp. 927–930, Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition. A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, P. Lu, 10.1016/j.vacuum.2008.10.003" znany jest opis sposobu wzrostu warstw CuO metodą PLD. Jednak ze względu na stosunkowo kosztowną technologię oraz brak możliwości łatwej kontroli procesu, metoda ta nie nadaje się do zastosowań przemysłowych.

W przeglądowej pracy "Progress in Materials Science, vol. 60, 2014, pp. 208–337, CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003" opisanych jest wiele sposobów wzrostu nanostruktur z roztworu. W oparciu o opisywane tam sposoby wzrostu wytwarzane są nanostruktury o różnorodnych kształtach i rozmiarach i o bardziej lub mniej rozwiniętej powierzchni. Uzyskiwane nanostruktury tlenku miedzi przybierają przeróżne formy ale praca ta nie przedstawia metody wzrostu jednorodnych warstw CuO, które są kluczowe dla wielu zastosowań.

W publikacji: "Journal of Applied Physical Science International, 4(3): 178–184, 2015, Study on structure and optical properties of CuO thin films prepared by chemical spray pyrolysis, A. N. Hussein, S. K. Muhammad, S. A. Mohsin and F. N. Ajeel" przedstawiono sposób wzrostu warstwy CuO metodą pyrolizy natryskowej.

W sposobie tym, roztwór octanu miedzi był nakładany poprzez natrysk na podłoża o różnych temperaturach (od 300°C do 500°C).

Takie temperatury wzrostu wykluczają niestety możliwość zastosowania niektórych podłoży, np. szkła lub tworzyw sztucznych.

Z pracy "Materials Chemistry and Physics, vol. 83 (1), 2004, pp. 140–144, The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties, A. Y. Oral, E. Menşur, M. H. Aslan, E. Başaran, 10.1016/j.matchemphys.2003.09.015" znany jest sposób wytwarzania warstwy CuO na podłożu szklanym. W sposobie tym, najpierw octan miedzi rozpuszczono w izopropanolu i dietanolaminie, następnie dodano glikol polietylenu (PEG, H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH) oraz wodę. Później otrzymany roztwór rozprowadzano wielokrotnie na szkle używając metody „spin-coatingu”. Następnie szkło zostało podgrzane do 250°C i utrzymano tę temperaturę przez 5 minut, po czym przeniesiono je do pieca rozgrzanego do 300°C i podniesiono temperaturę do 600°C. Temperaturę 600°C utrzymano przez 30 minut. Opisany sposób uzyskania na podłożu szklanym warstwy CuO o grubości 800 nm. Proces wymagał zastosowania specjalnego szkła, które było w stanie wytrzymać temperaturę 600°C. Dość skomplikowana chemia procesu, użycie spin-coating'u oraz wieloetapowe wygrzewania powodują, iż przedstawiona metoda jest mało atrakcyjna dla zastosowań przemysłowych. W literaturze można znaleźć późniejsze modyfikacje tego sposobu ale w kwestiach technologicznych nie odbiegają one od opisanego powyżej sposobu.

Celem wynalazku jest opracowanie taniego, prostego i szybkiego sposobu wytwarzania warstwy CuO na podłożu. Sposobu, który gwarantowałby równomierną grubość i właściwości elektryczne warstwy oraz łatwość skalowania metody do dużych rozmiarów podłoża.

Sposób wytwarzania warstwy CuO na podłożu, według wynalazku jest dwuetapowy. W pierwszym etapie na podłożu korzystnie półprzewodnikowym lub szklanym wytwarza się warstwę zarodkującą wzrost warstwy CuO. Przy czym wytwarzanie warstwy zarodkującej prowadzi się poprzez napylenie warstwy metalu takiego jak Au, Ag, Cu grubości co najmniej 0,1 nm lub przez osadzanie z roztworu nanocząstek takiego metalu. Korzystnie jest jeżeli ilość nanostruktur Au, Ag, Cu na powierzchni podłoża jest większa niż 100/µm<sup>2</sup>. W drugim etapie sporządza się mieszaninę reakcyjną o wartości pH od 6,5 do 9, składającą się z rozpuszczalnika, co najmniej jednego prekursora tlenu i co najmniej jednego prekursora miedzi. Korzystnie jest jeżeli prekursorem tlenu jest woda, prekursorem miedzi jest octan miedzi lub azotan miedzi. Następnie podłoże zawierające warstwę zarodkującą wzrost umieszcza w tej mieszaninie, mieszaninę podgrzewa się do temperatury 60–100°C, i przez co najmniej 1 sekundę prowadzi się wzrost warstwy CuO.

Hydrotermalny sposób wytwarzania na podłożu warstwy CuO jest bardzo prosty, nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury do kontroli przepływu gazów lub cieczy czy utrzymania wysokiej próżni. Jest procesem bezpiecznym, bo wzrost odbywa się przy stosunkowo niskiej temperaturze (ok. 60–100°C) i przy ciśnieniu atmosferycznym. Przygotowanie mieszaniny reakcyjnej wymaga jedynie wymieszania prekursorów w wodzie lub w innym rozpuszczalniku.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na trzech przykładach wykonania.

W pierwszym przykładzie wytwarzanie warstwy CuO prowadzi się na podłożu krzemowym. Sposób według wynalazku wykorzystuje mechanizm zarodkowania wzrostu poprzez nanostruktury metaliczne, w tym przykładzie nanostruktury złota. Przykładowy sposób składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap polega na odpowiednim przygotowaniu podłoża. W przykładowym sposobie jako podłoża użyto płytki krzemowej o grubości 0,5 mm. Na powierzchnię tego podłoża, metodą rozpylania katodowego, napyłono ciekłą (ok. 0,4 nm) warstwę złota (przy czym warstwa metalu/złota może być znacznie grubsza). W drugim etapie przygotowuje się mieszaninę reakcyjną o pH równym 6,5. W tym celu rozpuszczono 1,5 g octanu miedzi w 150 ml wody destylowanej (która spełnia rolę rozpuszczalnika i prekursora tlenu). Odpowiednie pH mieszaniny uzyskano po dokładnym wymieszaniu, poprzez strącanie wodorotlenku metalu jakim jest wodorotlenek sodu. W tak przygotowanej mieszaninie umieszczono przygotowane w etapie pierwszym podłoża z uformowanymi na powierzchni kulkami złota, które w sposób naturalny powstały z napyłonej warstwy złota. Proces wzrostu nanostruktur prowadzony był przy ciśnieniu atmosferycznym, w temperaturze 90°C przez 10 sekund. W wyniku tak prowadzonego procesu, złote kulki zarodkują jednorodny wzrost warstwy CuO. Rezultatem procesu była warstwa CuO o grubości 100 nm, na powierzchni podłoża krzemowego.

W drugim przykładzie jako podłoża użyto płytki kwarcowej o grubości 1 mm. W pierwszym etapie tego sposobu na powierzchnię tego podłoża, metodą rozpylania katodowego, napyłono ciekłą (ok. 3 nm) warstwę srebra. W drugim etapie tego sposobu przygotowano mieszaninę reakcyjną o pH równym 9. W tym celu rozpuszczono 1,5 g octanu miedzi w 150 ml wody destylowanej (która spełnia rolę rozpuszczalnika i prekursora tlenu). Odpowiednie pH mieszaniny uzyskano po dokładnym wymieszaniu, poprzez strącanie wodorotlenku metalu jakim jest wodorotlenek sodu. W tak przygotowanej mieszaninie umieszczono wcześniej przygotowane podłoża, na którego powierzchni znajdowały się nanostruktury srebra uformowane naturalnie z napyłonej warstwy. Proces wzrostu nanostruktur prowadzony był przy ciśnieniu atmosferycznym, w temperaturze 95°C przez 5 sekund. W wyniku tak prowadzonego procesu, srebrne kulki zarodkują jednorodny wzrost warstwy CuO. Rezultatem procesu była warstwa CuO na powierzchni kwarcowego podłoża o grubości 10 nm.

W trzecim przykładzie jako podłoża użyto płytki krzemowej o grubości 0,5 mm. Na powierzchnię tego podłoża, metodą rozpylania katodowego, napyłono ciekłą (2 nm) warstwę miedzi. W drugim – tego sposobu przygotowano mieszaninę reakcyjną o pH równym 7,5. W tym celu rozpuszczono 3 g octanu miedzi w 150 ml wody destylowanej (która spełnia rolę rozpuszczalnika i prekursora tlenu). Odpowiednie pH mieszaniny uzyskano po dokładnym wymieszaniu, poprzez strącanie wodorotlenku metalu jakim jest wodorotlenek sodu. W tak przygotowanej mieszaninie umieszczono wcześniej przygotowane podłoża z warstwą miedzi na powierzchni. Proces wzrostu nanostruktur prowadzony był przy ciśnieniu atmosferycznym, w temperaturze 90°C przez 20 sekund. W wyniku tak prowadzonego procesu, miedź na podłożu zarodkuje jednorodny wzrost warstwy CuO. Rezultatem procesu była warstwa CuO na powierzchni podłoża o grubości 100 nm.

Otrzymane warstwy są trwale związane z podłożem i mogą być wykorzystywane do praktycznych zastosowań typu sensorowego, fotowoltaicznego czy emisyjnego. Sposób według wynalazku nie wymaga stosowania wysokiej próżni, może być prowadzony na podłożach o dużych rozmiarach, jest szybki i prosty, przez co jest sposobem tanim, wydajnym i doskonale nadaje się do zastosowań na skalę przemysłową.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Hydrotermalny sposób wytwarzania warstwy CuO na podłożu, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie na podłożu, korzystnie półprzewodnikowym lub szklanym wytwarza się warstwę zarodkującą wzrost, przy czym wytwarzanie warstwy zarodkującej prowadzi się poprzez napylenie warstwy metalu lub przez osadzanie z roztworu nanocząstek metalu, w drugim etapie sporządza się mieszaninę reakcyjną o wartości pH od 6,5 do 9, składającą się z roz-

puszczalnika, co najmniej jednego prekursora tlenu i co najmniej jednego prekursora miedzi, następnie podłoże zawierające warstwę zarodkującą wzrost umieszcza w tej mieszaninie, mieszaninę tę podgrzewa się do temperatury 60–100°C, i przez co najmniej 1 sekundę prowadzi się wzrost warstwy CuO.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwą zarodkującą wzrost jest warstwa metalu, korzystnie Au, Ag, Cu o grubości co najmniej 0,1 nm.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwą zarodkującą wzrost są metaliczne nanostruktury, korzystnie nanostruktury Au, Ag, Cu w ilości większej niż 100 nanostruktur na powierzchni 1  $\mu\text{m}^2$ .
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursorem tlenu jest woda.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursorem miedzi jest octan miedzi.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursorem miedzi jest azotan miedzi.