

- (11) Patento numeris: **6768** (51) Int. Cl. (2020.01): **C23C 14/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2019 503**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2019-03-05**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2020-09-10**
- (45) Patento paskelbimo data: **2020-09-25**
- (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
Marius URBONAVIČIUS, LT
Simona TUČKUTĖ, LT
- (73) Patento 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:
Kontroliuojamos kristalinės struktūros dangų nusodinimo būdas
- (57) Referatas:

Išradimas skirtas pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant magnetroniniu dulkinimu formuoti pagerintas funkcines plonasluoksnes dangas (titano oksido, cinko oksido, titano nitrido ir kt.), kurių darbinės savybės priklauso nuo jų kristalinės struktūros. Dangų formavimui naudojami vienu metu tą pačią medžiagą dulkinantys magnetronai, turintys skirtingo tipo (RF ar pDC) maitinimo šaltinius. Šaltinių tipų parinkimas ir jų galių reguliavimas leidžia kontroliuoti formuojamų dangų kristalinių fazių susidarymą ir atitinkamų kristalinių fazių orientacijų pasiskirstymą.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas kontroliuojamos struktūros plonasluoksnių dangų, kurių darbinės savybės priklauso nuo jų kristalinės struktūros, formavimui, panaudojant vienalaikį tos pačios medžiagos dulkinimą iš kelių magnetronų su skirtingų tipų maitinimo šaltiniais.

TECHNIKOS LYGIS

Žinoma, kad įvairių funkcinų dangų darbinės savybės priklauso nuo jų kristalinės struktūros, tai yra nuo dangą sudarančios medžiagos kristalinės fazės (ar fazių) ir jos (ar jų) kristalinės orientacijos. Tos pačios elementinės sudėties, bet skirtingų kristalinių fazių dangos gali pasižymėti skirtingu draustinės juostos pločiu, nevienodu krūvių susidarymu ir rekombinacija, skirtinga laisvąja paviršiaus energija ir (arba) kitomis praktiniam taikymui svarbiomis savybėmis (U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5-8, pp. 53-229, 2003). Todėl, priklausomai nuo kristalinės fazės, skirsis ir konkrečių dangų tinkamumas fotokatalizės, fotoelektrocheminių elementų, saulės elementų ar kitiems taikymams (K. Fujishima, A. and Honda, A. Fujishima, and K. Honda, "1972 Nature Publishing Group," *Nature*, vol. 238, p. 37, 1972; M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, p. 338, Nov. 2001). Be to, net ir tos pačios kristalinės fazės dangų funkcionalumas (efektyvumas), gali skirtis priklausomai nuo to, kiek ir kokių kristalinių plokštumų bus jų paviršiuje. Pavyzdžiui, titano oksidas (TiO_2) gali būti amorfinis arba vienos iš trijų kristalinių fazių: anatazo, rutilo arba brukito. Iš jų fotokatalizės taikymams, geriausiomis darbinėmis savybėmis pasižymės tos TiO_2 dangos, kurios sudarytos iš anatazo fazės turinčios kuo didesnę $\{001\}$ kristalinių paviršių (E. Enache-Pommer, B. Liu, and E. S. Aydil, "Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells made from single-crystal rutile TiO_2 nanowires," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 42, pp. 9648-9652, 2009; A. S. Ichimura, B. M. Mack, S. M. Usmani, and D. G. Mars, "Direct synthesis of anatase films with ~100% (001) facets and [001] preferred orientation," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2324-2329, 2012).

Plonasluoksnės funkcinės dangos gali būti formuojamos cheminiais arba fizikiniais metodais. Dangas formuojant cheminiais metodais, augančios dangos kristalinės struktūros valdymui naudojamos taip vadinamos morfologijos-kontrolės-

medžiagos (angliškai „morphology-controlling agents“), kurių pavyzdžiai yra įvairūs fluoridai, diethylenetriaminas ir kt. (H. G. Yang *et al.*, „Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets,” *Nature*, vol. 453, no. 7195, pp. 638-641, 2008). Deja, tiek dažniausiai naudojamas vandenilio fluoridas (HF), tiek ir dauguma kitų morfologijos- kontrolės-medžiagų yra itin aktyvios ir platus jų naudojimas nėra pageidautinas dėl aplinkosauginių veiksnių (J.-Y. Zheng, S.-H. Bao, Y. Guo, and P. Jin, „Anatase TiO₂ Films with Dominant {001} Facets Fabricated by Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering at Room Temperature: Oxygen Defects and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Behaviors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 8, pp. 5940-5946, 2014). Tuo tarpu, fizikiniais metodais formuojamų dangų struktūra dažnai yra nulemiama paties metodo ir konkrečios naudojamos techninės įrangos.

Pavyzdžiui vienas dažniausiai taikomų TiO₂ dangų fizikinių formavimo metodų yra reaktyvus magnetroninis dulkinimas deguonies arba deguonies-argono dujų aplinkoje. Kai šiam dulkinimui naudojamas impulsinis nuolatinės srovės šaltinis (pDC), esant žemesniam nei 1×10^{-2} mbar darbiniam slėgiui, įprastai formuojasi amorfinės TiO₂ dangos. O darbiniam slėgiui pasiekus apie 1×10^{-2} mbar slėgį, arba 400-500°C temperatūroje atkaitinus žemesniame slėgyje nusodintas dangas, įprastai gaunamos anatazo fazės TiO₂ dangos (Z. Can, D. Wanyu, W. Hualin, C. Weiping, and J. U. Dongying, „Influences of working pressure on properties for TiO₂ films deposited by DC pulse magnetron sputtering,” *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 741-744, 2009; D. Li *et al.*, „Applied Surface Science Nanostructure and photocatalytic properties of TiO₂ films deposited at low temperature by pulsed PECVD,” vol. 466, no. July 2018, pp. 63-69, 2019). Tuo tarpu, dangų nusodinimui naudojant magnetroną su radijo dažnio (RF) tipo šaltiniu, gaunamos dangos gali turėti tiek anatazo, tiek ir rutilo fazes (S. Nezar *et al.*, „Applied Surface Science Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 395, pp. 172-179, 2017). Svarbu pastebėti, kad jeigu garinimas atliekamas iš vieno magnetrono, nepriklausomai nuo naudojamo maitinimo šaltinio, praktiškai visais atvejais dangas sudarančios TiO₂ fazės (ar fazė) turi tik vieną dominuojančią kristalinę orientaciją (rutilo atveju dažniausiai gaunamos (110), anatazo - (101) orientacijos dangos), o dominuojančios krypties koreliacija su įvairiais magnetroninio dulkinimo parametrais yra silpna. Todėl nusodinimą atliekant vienu

magnetronu, augančių dangų struktūros kontroliavimo galimybės yra ribotos.

Tos pačios medžiagos nusodinimas iš dviejų magnetronų, naudojant du skirtingo tipo maitinimo šaltinius, iš esmės tyrinėtas nebuvo.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas - pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant magnetroniniu dulkinimu formuoti pagerintas plonasluoksnes dangas (titano oksido, cinko oksido, aliuminio oksido ir kt.), kurių darbinės savybės priklauso nuo jų kristalinės struktūros. Šiame išradime, siekiant kontroliuoti formuojamų dangų kristalinių fazių susidarymą ir atitinkamų fazių kristalinių orientacijų pasiskirstymą, dangų nusodinimas atliekamas, vienu metu naudojant ne mažiau kaip du magnetronus, turinčius tą pačią dulkinamąją medžiagą, bet skirtingo tipo maitinimo šaltinius (nuolatinės srovės (DC), radijo dažnio (RF), impulsinį nuolatinės srovės (pDC) ir kt.).

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

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

1 pav. pateiktas dviejų magnetronų išdėstymo pavyzdys;

2 pav. pateiktos pavyzdinės vieno RF magnetrono dulkinimu suformuotų TiO_2 dangų XRD kreivės: naudojant $5,0 \text{ W/cm}^2$ RF magnetrono galią, gaunama metastabili anatazo fazė (apačioje), naudojant $7,0 \text{ W/cm}^2$ RF magnetrono galią, gaunamos metastabili anatazo ir termodinamiškai stabiliausia rutilo fazės (viršuje);

3 pav. pateiktos pavyzdinės vieno pDC magnetrono dulkinimu suformuotos metastabilios fazės (amorfinės) TiO_2 dangos (apačioje) ir vienu metu naudotų dviejų magnetronų (pDC ir RF) dulkinimu suformuotos polikristalinės TiO_2 dangos (viršuje) su įvairiomis kristalinėmis orientacijomis XRD kreivės.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Siekiant suformuoti kontroliuojamos struktūros funkcines plonasluoksnes dangas, vakuuminėje kameroje sumontuojami ne mažiau kaip du magnetronai 1, 2, turintys tą pačią medžiagą 3, iš kurios magnetroninio dulkinimo metu formuojama danga. Magnetronai 1, 2 kameroje montuojami taip, kad paviršių 4, ant kurio formuojama danga, vienu metu galėtų pasiekti dalelių srautai iš visų atitinkamų

dulkinamąją medžiagą turinčių magnetronų 1, 2. Optimaliu atveju atstumas tarp dangos formavimo paviršiaus 4 ir magnetronų 1, 2 turėtų būti tarp 3-20 cm.

1 pav. pavaizduotieji magnetronai 1 ir 2 yra plokštuminiai magnetronai. Kampai α tarp atskirų magnetronų 1, 2 dulkinamojo paviršiaus normalių 5 ir dangų formavimo pagrindo plokštumos 6 gali būti pasirenkami laisvai nuo 10 iki 90 laipsnių (1 pav.), tačiau 90 laipsnių kampu į bandinio plokštumą gali būti montuojamas tik vienas iš naudojamų magnetronų. Naudojant kampus, artimus 90 laipsnių, įprastai bus gaunamos vos 1-3 kristalinėmis kryptimis orientuotos dangos. Tuo tarpu, esant mažesniems kampams, gaunamos polikristalinės dangos su skirtingomis kristalinėmis kryptimis orientuotais domenais.

Magnetronus 1, 2 montuojant 70-90 laipsnių kampu, skatinamas kristalografiškai orientuotų dangų (1-3 kristalinių orientacijų) augimas; esant mažesniems nei 70 laipsnių kampams, skatinamas polikristalinių dangų su įvairiomis kristalinėmis kryptimis orientuotais domenais augimas; vienu metu naudojant skirtingais kampais orientuotus magnetronus (dalis magnetronų montuojami 70-90 laipsnių kampu, likę - mažesniais nei 70 laipsnių kampais), formuojamos polikristalinės, įvairiomis kristalinėmis kryptimis orientuotos dangos, turinčios aiškiai išreikštas dominuojančias kristalines orientacijas.

Naudojant cilindrinės geometrijos magnetronus, jų pakreipimo kampai neturi prasmės, todėl atitinkamas funkcionalumas pasiekiamas, keičiant atstumus tarp magnetronų ir dangos formavimo pagrindo.

Toliau, iš vakuuminės kameros išsiurbiamas oras iki ne didesnio nei 1×10^{-3} mbar slėgio. Į kamerą paduodamos atitinkamų dangų nusodinimui įprastai naudojamos darbinės dujos: argonas, deguonis, argono-deguonies mišinys ar kt. Magnetroninį dulkinimą vienu metu vykdant iš dviejų magnetronų, darbinių dujų slėgis atitinka tas pačias slėgio vertes, kurios įprastai naudojamos konkrečios pasirinktos medžiagos nusodinimui vienu magnetronu. Priklausomai nuo dulkinamos medžiagos ir naudojamos dangų formavimo sistemos savybių, naudotinas darbinis dujų slėgis yra nustatomas iš 1×10^{-3} - 1×10^{-1} mbar slėgių intervalo.

Prie magnetronų 1, 2 prijungiami skirtingų tipų maitinimo šaltiniai. Pavyzdžiui, magnetronų 1, 2 maitinimui gali būti naudojami radijo dažnio (RF) ir impulsinis nuolatinės srovės (pDC) šaltiniai. Maitinimo šaltinių tipas ir konkreti jų galia

pasirenkami, atsižvelgiant į nominalią magnetrono galią, jo aušinimo ir konstrukcinių elementų ypatybes. Didžiausiam formuojamų dangų kristalinės struktūros kontrolės efektyvumui pasiekti kiekvieno magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia turi sudaryti nuo $0,5 \text{ W/cm}^2$ iki $20,0 \text{ W/cm}^2$.

Tolstant nuo magnetrono paviršiaus, visų procesų energetika ir dangų nusodinimo greitis mažėja. Kai atstumas tarp magnetrono paviršiaus ir dangos formavimo pagrindo neviršija 15 cm, didžiausias formuojamų dangų kristalinės struktūros kontrolės efektyvumas pasiekiamas, kai kiekvieno magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia sudaro nuo $0,5 \text{ W/cm}^2$ iki $5,0 \text{ W/cm}^2$. Esant didesniems atstumams atitinkamai gali didėti ir optimalių galių intervalas.

Didžiausias formuojamų dangų kristalinės struktūros kontrolės efektyvumas pasiekiamas, kai atstumas tarp magnetrono paviršiaus ir dangos formavimo pagrindo yra tarp 7-15 cm, kiekvieno magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia sudaro nuo $1,0 \text{ W/cm}^2$ iki $9,0 \text{ W/cm}^2$, o darbinių dujų slėgis yra tarp 4×10^{-3} - $1,6 \times 10^{-2}$ mbar.

Šiuo kelių magnetronų 1, 2 vienalaikio dulkinimo metodu nusodinamų dangų struktūra (kristalinių fazių susidarymas ir jų orientacija) gali būti kontroliuojama, atitinkamai keičiant naudojamų skirtingų tipų šaltinių galią. RF tipo maitinimo šaltinio galios didinimas gali būti naudojamas termodinamiškai stabiliausių kristalinių fazių susidarymo skatinimui (2 pav.), tuo tarpu pDC tipo šaltinio naudojimas stiprins metastabilių kristalinių fazių susidarymą ir, naudojant kartu su RF magnetronu, leis formuoti skirtingomis kristalinėmis kryptimis orientuotas dangas (3 pav.). Nusodinamų dangų kristalinei kryptčiai keisti, taip pat galima keisti magnetronų orientaciją vienas kito ir dangos pagrindo atžvilgiu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kontroliuojamos kristalinės struktūros dangų nusodinimo būdas, panaudojant magnetroninį dulkinimą, besiskiriantis tuo, kad dangų ant dengiamoj o pagrindo (4) nusodinimui magnetroninio dulkinimo būdu vienu metu naudojami keli tą pačią dulkinamąją medžiagą, bet skirtingo tipo (RF arba pDC) maitinimo šaltinius turintys magnetronai (1, 2), iš kurių dalelių srautai dengiamąjį paviršių pasiekia vienu metu; kampai (a) tarp atskirų plokštuminių magnetronų (1, 2) dulkinamojo paviršiaus normalių (5) ir dangų formavimo pagrindo plokštumos (6) gali būti pasirenkami laisvai nuo 10 iki 90 laipsnių, tačiau 90 laipsnių kampu į bandinio plokštumą gali būti montuojamas tik vienas iš naudojamų magnetronų; formuojamų dangų kristalinės struktūros kontrolei pasiekti atstumas tarp dangos formavimo paviršiaus (4) ir magnetronų (1, 2) turėtų būti tarp 3-20 cm, kiekvieno magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia turi sudaryti nuo $0,5 \text{ W/cm}^2$ iki $20,0 \text{ W/cm}^2$, o naudotinas darbinis dujų slėgis yra nustatomas iš 1×10^{-3} - 1×10^{-1} mbar slėgių intervalo.

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad naudojami mažiausiai du magnetronai (1, 2).

3. Būdas pagal 1 ir 2 punktus, besiskiriantis tuo, kad plokštuminius magnetronus (1, 2) montuojant 70-90 laipsnių kampu, skatinamas kristalografiškai orientuotų dangų (1-3 kristalinių orientacijų) augimas.

4. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad esant mažesniems nei 70 laipsnių kampams, skatinamas polikristalinių dangų su įvairiomis kristalinėmis kryptimis orientuotais domenais augimas.

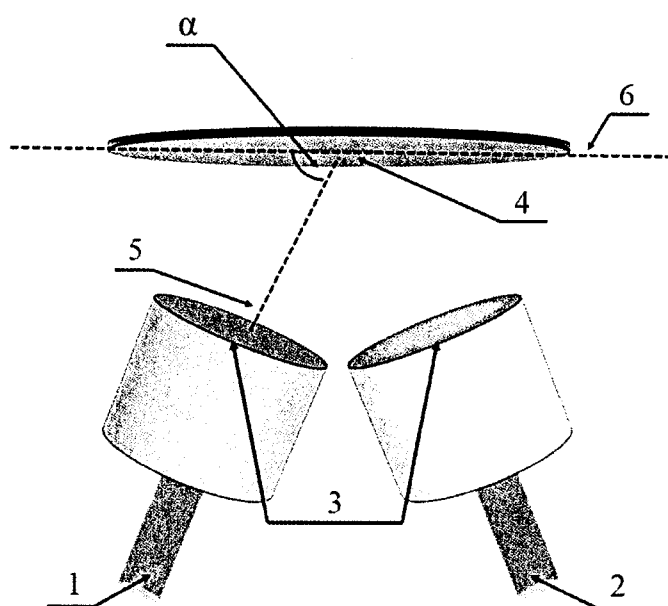
5. Būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, besiskiriantis tuo, kad vienu metu naudojant skirtingais kampais orientuotus plokštuminius magnetronus, kuomet dalis magnetronų montuojami 70-90 laipsnių kampu, likę - mažesniais nei 70 laipsnių kampais, formuojamos polikristalinės, įvairiomis kristalinėmis kryptimis orientuotos dangos, turinčios aiškiai išreikštas dominuojančias kristalines orientacijas.

6. Būdas pagal 1, 3-5 punktus, besiskiriantis tuo, kad naudojant cilindrinės geometrijos magnetronus, jų pakreipimo kampų keitimai neturi reikšmės ir atitinkamas funkcionalumas pasiekiamas, keičiant atstumus tarp magnetronų ir dangos formavimo pagrindo.

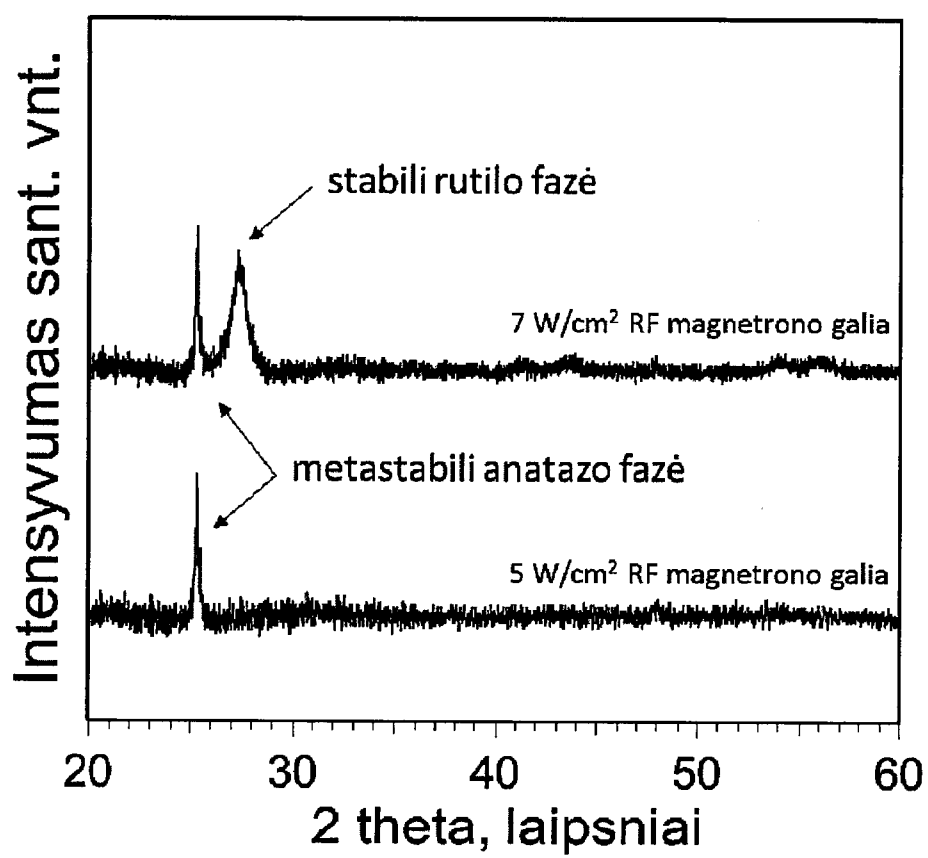
7. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad didžiausias formuojamų dangų kristalinės struktūros kontrolės efektyvumas pasiekiamas, kai atstumas tarp magnetrono paviršiaus ir dangos formavimo pagrindo yra tarp 7-15 cm, kiekvieno magnetrono darbinio paviršiaus plotui tenkanti maitinimo galia sudaro nuo $1,0 \text{ W/cm}^2$ iki $9,0 \text{ W/cm}^2$, o darbinių dujų slėgis yra tarp 4×10^{-3} - $1,6 \times 10^{-2}$ mbar.

8. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad kelių magnetronų vienalaikio dulkinimo metodu nusodinamų dangų kristalinių fazių susidarymas gali būti kontroliuojamas, atitinkamai keičiant naudojamų maitinimo šaltinių tipą ir jų galią.

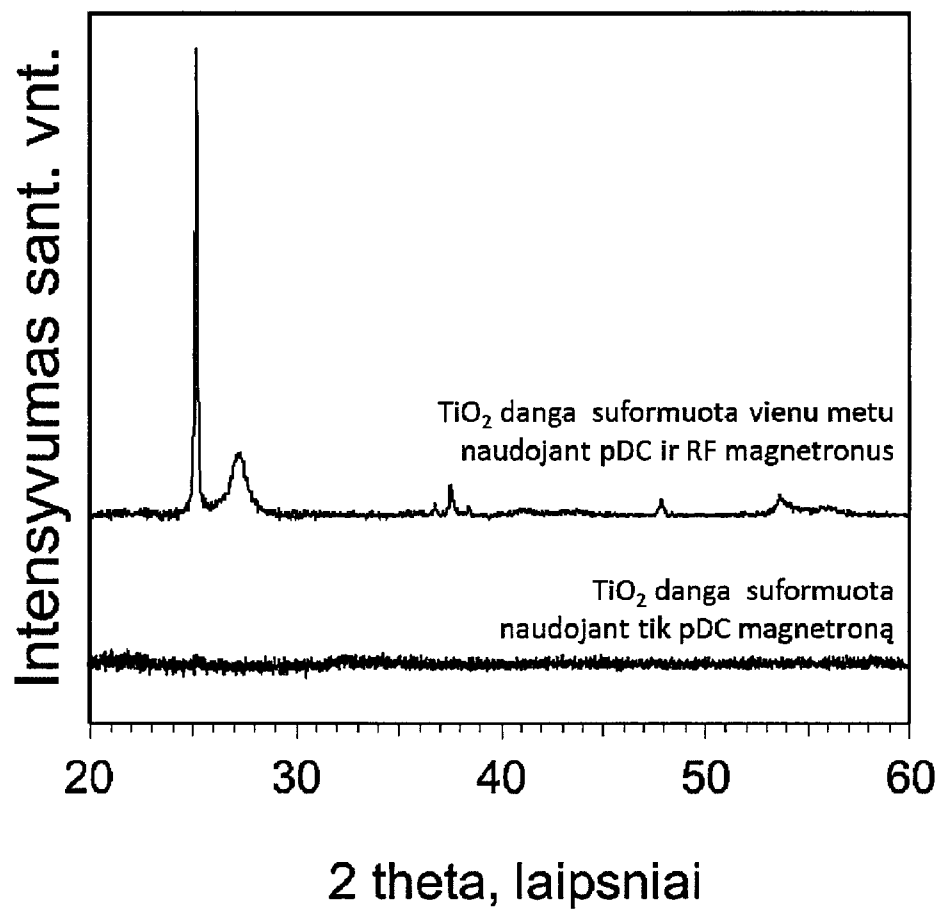
9. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad vienu metu nusodinimą vykdant su magnetronais, turinčiais RF ir pDC šaltinius, santykinis RF tipo maitinimo šaltinio galios didinimas gali būti naudojamas termodinamiškai stabiliausių kristalinių fazių susidarymo skatinimui, o santykinis pDC tipo šaltinio galios didinimas stiprins metastabilių kristalinių fazių, įskaitant amorfinę, susidarymą.



1 pav.



2 pav.



3 pav.