



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **124311** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)
C01G 9/02 (2006.01)
B82B 3/00
B82Y 40/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2019 02824</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.03.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 26.08.2021</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 12.08.2019, Бюл.№ 15</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 25.08.2021, Бюл.№ 34</p>	<p>(72) Винахідник(и): Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA), Гомокі Золтан Тиберійович (UA), Шевера Ігор Васильович (UA), Данило Владислав Валерійович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 118235 C1, 10.12.2018 UA 120612 U, 10.11.2017 RU 2371379 C1, 27.10.2009 RU 2526552 C1, 27.08.2014 CN 101824613 B, 04.07.2012 УФ-ассистирование процесса роста прозрачных проводящих слоёв на основе оксида цинка / А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахметов и др. // Письма в ЖТФ, 2017. – Т. 43, вып. 22. – С. 40-47 Оптические и структурные свойства наностержней ZnO, полученных методом импульсного лазерного напыления без катализатора / В.Е. Кайдашев, Е.М. Кайдашев, М. Peres и др. // Журнал технической физики, 2009. – Т. 79, вып. 11. – С. 45-49</p>
---	---

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУР ОКСИДУ ЦИНКУ ПРИ АВТОМАТИЧНОМУ АСИСТУВАННІ УЛЬТРАФІОЛЕТОВИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

(57) Реферат:

Винахід належить до фізики низькотемпературної плазми й нанотехнологій. Спосіб синтезу нановіскерів оксиду цинку на поверхні скла в повітрі атмосферного тиску, який включає селективну ультрафіолетову лампу з цинковими електродами, заповнену повітрям атмосферного тиску. В короткому розрядному проміжку лампи при живленні її від біполярного джерела наносекундних високовольтих імпульсів, автоматично генерується потік фотонів з енергією, більшою за 5 еВ (спектральний діапазон 200-230 нм), та потік наноструктур оксиду цинку. Підкладка з скла встановлювалась в розрядну камеру лампи біля системи електродів. Винахід забезпечує зменшення часу синтезу наноструктур на поверхні скла.

UA 124311 C2

Винахід належить до фізики низькотемпературної плазми й нанотехнологій та може застосовуватись в мікро-наноелектроніці, фотохімії, медицині і фотобіології.

Відомий спосіб синтезу наноструктур оксиду цинку без використання каталізатора поверхні підкладки у вигляді нановіскерів (нанострижнів) оксиду цинку, що реалізовувався за допомогою випромінювання імпульсно-періодичного лазера на фториді криптону, який генерував випромінювання з довжиною хвилі 248 нм при енергії в імпульсі 500-650 мДж [1]. При цих умовах та нагріванні підкладки до температури близько 550-600 °С були синтезовані нанострижні діаметром порядку 10 нм і висотою 300 нм. Спектри комбінаційного розсіювання цих наноструктур при збудженні їх за допомогою випромінювання лазера на іонах аргону (з довжиною хвилі генерації 514 нм) характеризувалися переважно широкою безструктурною смугою, інтенсивність якої плавно зростала в діапазоні довжини хвилі від 500 см⁻¹ до 3000 см⁻¹.

Основними недоліками такого способу є складність і висока вартість лазерної установки, яка для своєї роботи потребує періодичної заміни коштовного робочого середовища на основі криптону, потреба у залученні висококваліфікованого персоналу, а також необхідність підігріву підкладки з сапфіру до температури 550 °С.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб синтезу наноструктур оксиду цинку за допомогою магнетронного розпорошення при асистуванні процесу синтезу ультрафіолетовим випромінюванням ртутної лампи [2]. Показано, що асистування синтезу наноструктур ультрафіолетовим випромінюванням сприяє покращенню їх електричних характеристик за рахунок створення додаткових донорних центрів, не впливаючи суттєво на оптичне пропускання у видимій області спектру.

Основним недоліком цього способу одержання наноструктур оксиду цинку є необхідність у використанні окремого зовнішнього джерела ультрафіолетового випромінювання, яке підсвічує підкладку з утвореними наноструктурами оксиду цинку.

Задача винаходу полягає у вдосконаленні способу синтезу наноструктур оксиду цинку при автоматичному асистуванні ультрафіолетовим випромінюванням, покращення умов і здешевлення процесу синтезу наноструктур оксиду цинку на поверхні скла за допомогою селективного спонтанного ультрафіолетового випромінювання атомів та іонів цинку в спектральному діапазоні 200-230 нм із електронним внесенням парів цинку в розрядний проміжок сильнострумовевого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску. Така ультрафіолетова лампа автоматично здійснює підсвітку поверхні скла, на яку осаджується наноструктурована плівка оксиду цинку. При цьому відпадає необхідність у використанні окремого зовнішнього джерела ультрафіолетового випромінювання типу ртутної лампи. Таким чином, розрядна плазма лампи є одночасно джерелом потоку ультрафіолетового випромінювання і потоку наноструктур оксиду цинку, що є перспективним для використання в біомедицинській інженерії, медицині, біології та агротехнології.

Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано спосіб синтезу наноструктур оксиду цинку при автоматичному асистуванні ультрафіолетовим випромінюванням, що включає подання імпульсів високої напруги наносекундної тривалості на електроди з цинку, який відрізняється тим, що використовують селективну ультрафіолетову лампу з цинковими електродами, в короткому розрядному проміжку якої при живленні від біполярного джерела високовольтних наносекундних імпульсів, автоматично генерується потік фотонів з енергією більшою за 5 еВ та потік наноструктур оксиду цинку, який осаджується у вигляді нановіскерів на поверхні скла, яке встановлюють в розрядну камеру з повітрям атмосферного тиску біля системи електродів ультрафіолетової лампи.

Перевагами даного способу синтезу наноструктур оксиду цинку в повітрі атмосферного тиску є відсутність елементів вакуумної техніки, простота генерації потужного селективного ультрафіолетового випромінювання у повітрі атмосферного тиску з використання металевих електродів із цинку, низька вартість плазмохімічного реактора і простота його виготовлення, а також високий ресурс роботи реактора при частотах слідування імпульсів до 1 кГц.

Спосіб реалізується таким чином.

Для збудження біполярного наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску між кінчиками сферичних цинкових електродів застосовувався генератор біполярних наносекундних імпульсів високої напруги з резонансною перезарядкою накопичувального малоіндуктивного конденсатора ємністю 1540 пФ. Тривалість імпульсів напруги складала 50-100 нс, а їх амплітуда досягала ±20-40 кВ. Комутатором в модуляторі служив водневий імпульсний тиратрон ТГІІ-1000-25. Імпульси напруги з модулятора підсилювались в чотири рази за допомогою імпульсного кабельного трансформатора.

Реєстрація світлин розряду здійснювалась за допомогою цифрового фотоапарата. Спектри випромінювання розряду реєструвались з використанням монохроматора МДР-2 і

фотопомножувача "ФЭУ-106". Спектрофотометр попередньо калібрувався за випроміненням дейтерієвої і "банд" ламп, що дозволяло в спектральній області 200-650 нм реєструвати відносні інтенсивності спектральних ліній.

Напилення плівок здійснювалось на протязі 20-40 хвилин при встановленні скляної підкладки на віддалі 0,03 м від центру розряду при тиску повітря 101 кПа, віддалі між електродами 0,001 м та амплітуді імпульсів напруги ± 20 кВ. Зображення поверхні тонких наноструктурованих плівок реєструвалось за допомогою скануючого електронного мікроскопу CrossBeam Workstation Auriga (Carl Zeis). Спектри Раманівського розсіювання збуджувались за допомогою лазера на іонах аргону, що генерував випромінювання на довжині хвилі 514,5 нм. Реєстрація спектрів раманівського розсіювання світла на тонкоплівкових наноструктурах оксидів перехідних металів проводилась із використанням спектрометра nVia Renishaw.

На фіг. 1. наведена схема плазмохімічного реактора. Реактор складався з корпусу розрядної камери (1), кріплень підкладки для напилення з оргскла (2), системи регулювання міжелектродної віддалі (3), електродів із халькопіриту (4), ділянки, в якій відбувається розпилення (5), скляної підкладки для напилення (6), шару напиленої речовини на основі матеріалу електродів і продуктів дисоціації молекул повітря (7).

Віддаль між електродами складала 1 мм, тому сильнострумний розряд наносекундної тривалості запалювався при значній перенапрузі розрядного проміжку, коли в ньому формується пучок високоенергетичних електронів із енергією електронів 20-40 кВ. Під дією цього пучка і супутнього рентгенівського випромінювання розряд у повітрі атмосферного тиску навіть при досить неоднорідному розподілі напруженості електричного поля між електродами з радіусами заокруглення напівсферичних робочих поверхонь (~ 3 мм) був досить однорідним при частотах слідування імпульсів 40-1000 Гц. В сильному електричному полі між електродами з цинку відбуваються мікрОВибухи нановістрь на поверхні електродів, що сприяло внесенню парів цинку в плазму газорозрядного реактора.

Плазмохімічний реактор працює наступним чином. При поданні імпульсів високої напруги на електроди з цинку розрядного проміжку, в повітрі атмосферного тиску запалювався однорідний сильнострумний розряд наносекундної тривалості. В сильному електричному полі в околі нановістрь, які завжди є на невідполірованих металевих електродах, починається інтенсивна автоелектронна емісія електронів, яка закінчується мікрОВибухом вістрь і внесенням парів цинку в міжелектродний проміжок. При великій густині струму і малій густині парів цинку значна частина цинку перебуває в іонізованому стані. Збудження атомів та іонів цинку електронами і процеси електрон-іонної рекомбінації приводять до заселення верхніх енергетичних рівнів атомів і однозарядних іонів цинку, спонтанний розпад яких формує випромінювання плазми в спектральному інтервалі 200-230 нм. В розряді відбувається також збудження та дисоціація молекул кисню, збуджені продукти цих реакцій можуть ефективно взаємодіяти з атомами чи іонами цинку і приводити до утворення спочатку молекул, а пізніше кластерів і наноструктур оксиду цинку.

Тривалість основної частини імпульсів напруги досягала 100-150 нс. Біполярні імпульси напруги мали амплітуду додатної і від'ємної складових до 30-40 кВ. Струм сильнострумного наносекундного розряду являв собою послідовність імпульсів із максимальною амплітудою додатних і від'ємних складових 120-150 А. Загальна їх тривалість досягала 100-150 нс. Шляхом графічного множення осцилограми напруги на проміжку і струму розряду, був розрахований імпульсний енергетичний внесок в розряд. Максимальна електрична імпульсна потужність біполярного розряду досягала в початковій стадії пробою розрядного проміжку і складала - 4 МВт. Інтегрування за часом електричної імпульсної потужності дозволило визначити електричну енергію, що вносилась в плазму наносекундного розряду за час однієї послідовності імпульсів напруги та струму. Вона знаходилась в інтервалі 20-105 мДж. Результати дослідження спектрів випромінювання плазми біполярного, наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску між цинковими електродами наведені на фіг. 2, 90 % відсотків потужності випромінювання лампи було зосереджено у вузькому спектральному інтервалі 200-230 нм, яке відноситься до бактерицидного випромінювання. Найбільш інтенсивними в спектрі випромінювання ультрафіолетової лампи були спектральні лінії атомів і однозарядних іонів цинку. При значному перенапруженні розрядного проміжку, коли віддаль між електродами мінімальна ($d=0,001-0,003$ м) в повітрі атмосферного тиску основними в спектрах випромінювання плазми є дві групи інтенсивних спектральних ліній атома та іона цинку в спектральному інтервалі 200-280 нм. Найбільш інтенсивними в першій групі спектральних ліній були іонні спектральні лінії: 202,6; 206,2 нм Zn II, а в другій групі лінії атома цинку - 250,2; 255,8 нм Zn I.

На фіг. 3 наведена залежність середньої потужності УФ-випромінювання (3-ділянка 200-280 нм; 1,2 - видима ділянка спектру та УФ діапазон 280-390 нм) перенапруженого наносекундного

розряду між електродами з цинку (тиск повітря 101 кПа, віддаль між електродами - 0,002 м) від частоти слідування імпульсів.

Залежність потужності УФ-випромінювання наносекундного розряду від частоти була нелінійною, максимальне її збільшення спостерігалось в діапазоні частот 40-350 Гц. При збільшенні частоти повторення імпульсів напруги від 35 до 1000 Гц середня потужність УФ-випромінювання розряду зростала близько на порядок (фіг. 3). Збільшення зарядної напруги робочого конденсатора від 13 до 20 кВ (при $f=35$ Гц) приводило до збільшення потужності УФ-випромінювання розряду лише в два рази. Одержані результати показують, що для збільшення середньої потужності УФ-випромінювання розряду найбільш перспективним є збільшення частоти повторення імпульсів напруги джерела живлення розрядного проміжку.

Найбільш імовірним механізмом збудження однозарядних іонів цинку в даному розряді, де густина електронів в максимумі імпульсів струму може сягати 10^{16} - 10^{17} , є збудження іонів цинку електронами з основного стану в збуджені стани, а також електрон-іонна рекомбінація електронів із двозарядними іонами цинку.

На фіг. 4 наведене зображення поверхні тонкої плівки на підкладці зі скла, яка сформувалась під дією опромінювання ультрафіолетової лампи і потоку парів цинку з поверхні електродів, на протязі 2-3 годин роботи реактора. На зображенні видно малі частинки цинку, які одержані в результаті мікровибухів вістрь на поверхні електродів і мали розміри 1-10 мкм. На зображенні вони мають темний колір. Більшість же утворень були світлими і мали поперечні розміри 2-100 нм. Це вигляд наноструктур в напрямку перпендикулярному до поверхні підкладки. Можливості проводити дослідження поперечного розрізу підкладки і напилених на ній наноструктур не було.

Опромінювання плівки з наноструктур за допомогою широкосмугової ультрафіолетової лампи при довжині хвилі збудження люмінісценції 330 нм і шириною спектру близько 50 нм, виявило інтенсивну фотолюмінісценцію плівки в спектральному діапазоні 450-580 нм, що характерно для наноструктур оксидів цинку у вигляді наностовчиків чи нановіскерів.

На фіг. 5 приведені спектри Раманівського розсіювання наноструктур оксиду цинку синтезованих на підкладці зі скла на основі продуктів розпилення цинкових електродів в повітрі атмосферного тиску за час 30 хвилин (1) та спектри Раманівського розсіювання наноструктур на основі ZnO на підкладці з алунду (Al_2O_3), які приведені в праці [1].

Як впливає з фіг. 5, одержаний нами спектр Раманівського розсіювання лазерного випромінювання Ag^+ - лазера добре узгоджується з даними праці [1], де досліджувалось розсіювання на наностовпчиках оксиду цинку діаметром 8-35 нм. Відмінності в наших спектрах Раманівського розсіювання і даними праці [1] в діапазоні довжин хвиль 200-800 cm^{-1} зумовлені різним типом підкладок, на яких були синтезовані ці наноструктури. Тому можна вважати, що в наших умовах відбувався синтез наностовпчиків з оксиду цинку прямо на підкладку зі скла без використання перехідних плівкових структур із зародками для росту наностовпчиків та при автоматичному асистуванні процесу синтезу бактерицидним ультрафіолетовим випромінюванням.

Спосіб синтезу наноструктур при автоматичному асистуванні бактерицидним ультрафіолетовим випромінюванням в повітрі атмосферного тиску за допомогою ультрафіолетового наносекундного реактора з цинковими електродами може застосовуватися для синтезу наноструктур на основі оксиду цинку складних просторових форм типу наностовчиків чи нановіскерів.

Джерела інформації:

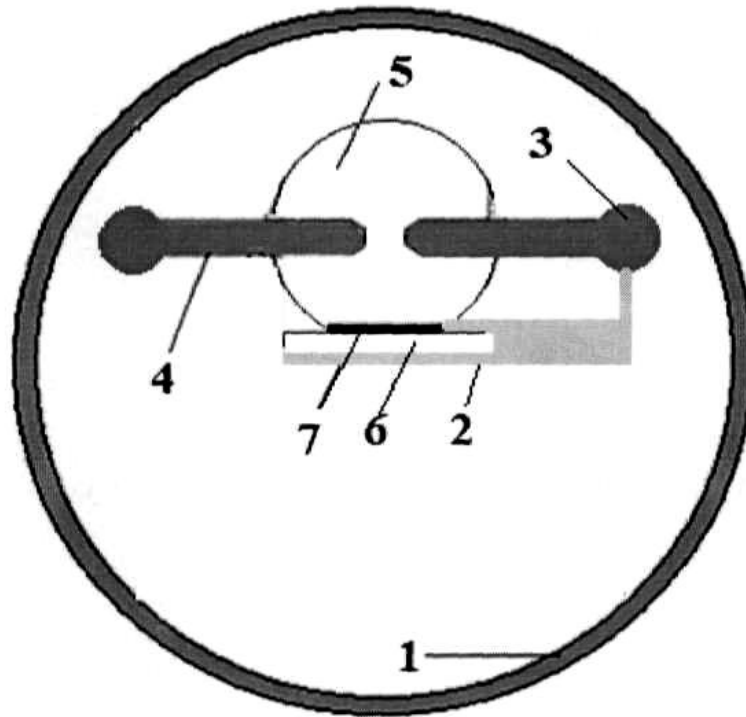
1. Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Peres M., Monteiro T., Correia M.R., Sobolev N.A., Оптические и структурные свойства наностержней ZnO, полученных методом импульсного лазерного напыления без катализатора // Журнал технической физики. -2009. -Т.79, вып. 11. - С.45-49. - Аналог.

2. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахметов А.К., Эмиров Р.М., Р.М. Беляев Р.М. УФ-ассистирование процесса роста прозрачных проводящих слоёв на основе оксида цинка // Письма в ЖТФ. - 2017. - Т.43, вып. 22. – С. 40-47. – Найближчий аналог.

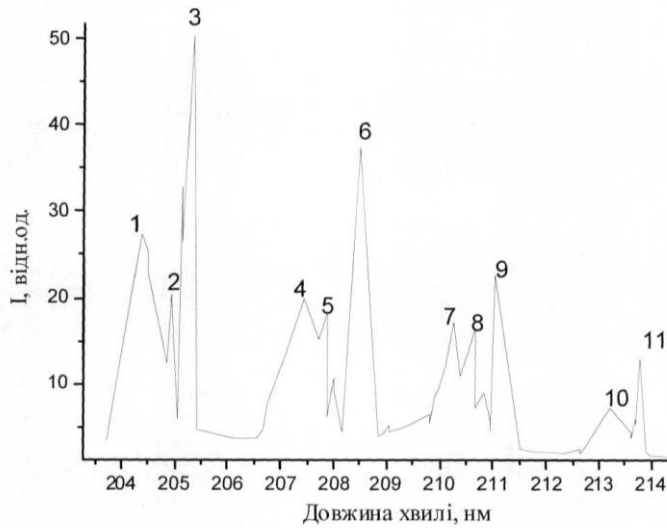
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб синтезу наноструктур оксиду цинку при автоматичному асистуванні ультрафіолетовим випромінюванням, що включає подання імпульсів високої напруги наносекундної тривалості на електроди з цинку, який **відрізняється** тим, що використовують селективну ультрафіолетову лампу з цинковими електродами, в короткому розрядному проміжку якої при живленні від біполярного джерела високовольтних наносекундних імпульсів, автоматично генерують потік

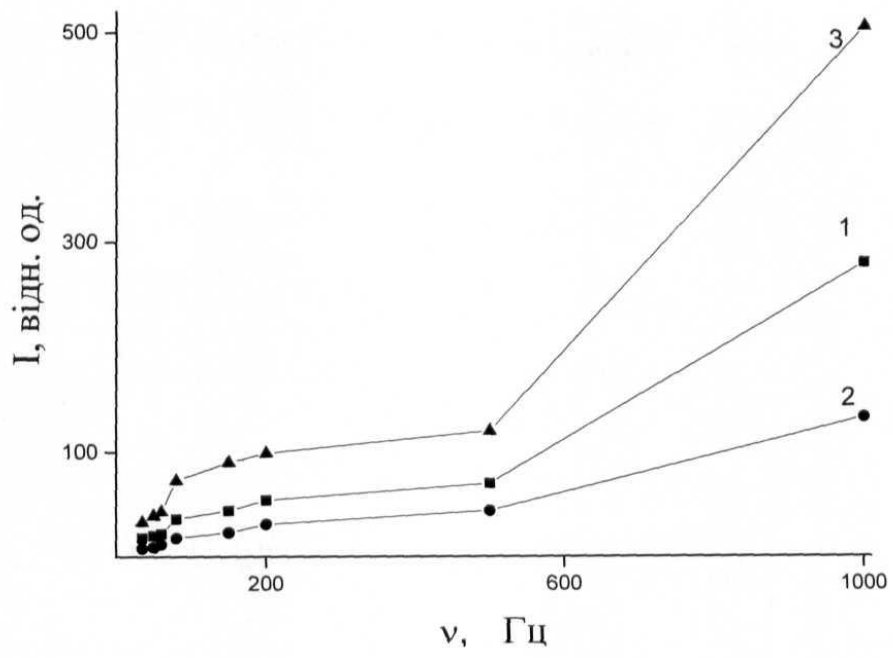
фотонів з енергією, більшою за 5 еВ, та потік наноструктур оксиду цинку, який осаджують у вигляді нановіскерів на поверхні скла, яке встановлюють в розрядну камеру з повітрям атмосферного тиску біля системи електродів ультрафіолетової лампи.



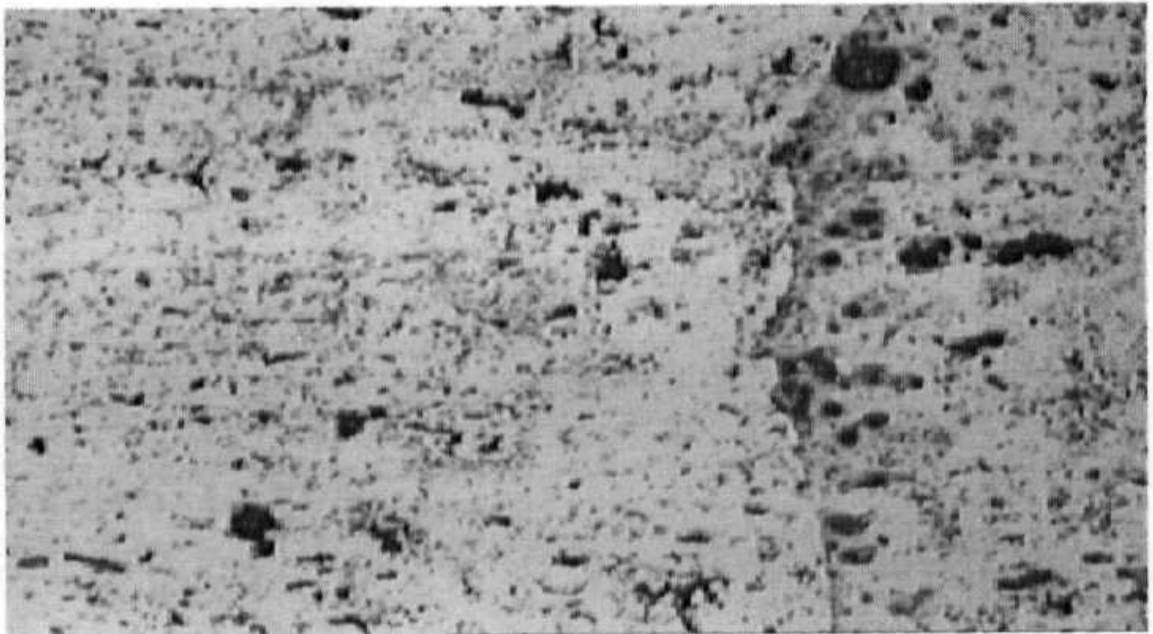
Фіг. 1



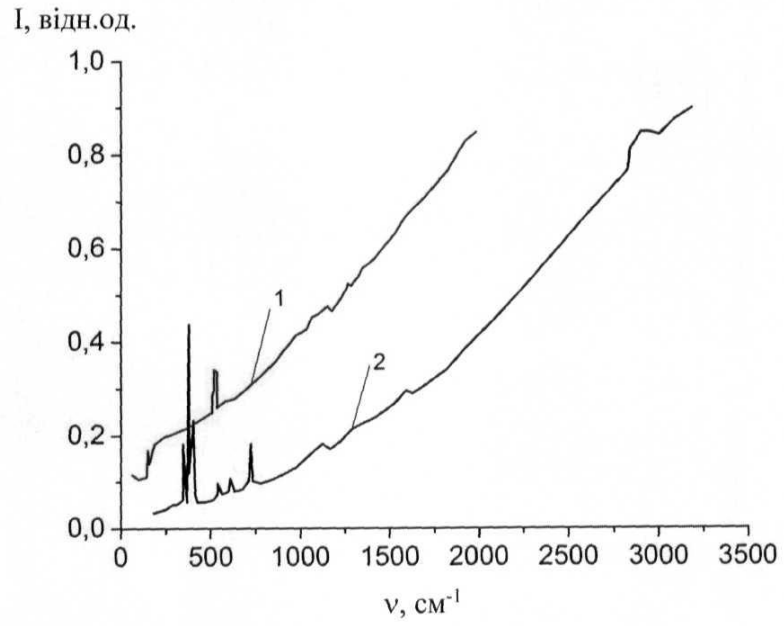
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5