



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **146783** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
C01G 3/00
H01L 31/16 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2020 06385</p> <p>(22) Дата подання заявки: 02.10.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 18.03.2021</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 17.03.2021, Бюл.№ 11</p>	<p>(72) Винахідник(и): Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA), Гомокі Золтан Тиберійович (UA), Малініна Антоніна Олександрівна (UA), Малінін Олександр Миколайович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

(57) Реферат:

Спосіб синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі оксиду алюмінію в повітрі атмосферного тиску включає вплив біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості. Для синтезу плівок використовують явище вибухової емісії неоднорідностей поверхні алюмінієвих електродів у сильному електричному полі, що створює потік пари алюмінію, який окислюється продуктами деструкції молекул кисню і конденсується у формі тонкої наноструктурованої плівки на встановленій поблизу діелектричній підкладці.

UA 146783 U

Корисна модель належить до фізики низькотемпературної газорозрядної плазми та може застосовуватись в газорозрядних системах синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3), які перспективні для використання як люмінофорів.

Відомим є спосіб синтезу розчинів на основі мікро- і наноструктур оксиду алюмінію різними хімічними методами. Так [1] плівки оксиду алюмінію товщиною 60 мкм готувались шляхом анодування пластин з алюмінію у водяному розчині сірчаної кислоти, відпалювались у повітрі при температурах 800-1300 °C протягом 10-30 хвилин. Основними недоліками цього способу синтезу наноструктур оксиду алюмінію є те, що для одержання тонких наноструктурованих плівок на основі Al_2O_3 потрібно застосовувати агресивні хімічні реактиви типу сірчаної кислоти і високих температур при відпалюванні синтезованих плівок (до 1300 °C).

Найбільш близьким аналогом є спосіб синтезу наноструктур оксиду алюмінію у вигляді порошку або масивних підкладок із використанням газорозрядної плазми [2]. Нанопорошки оксиду алюмінію синтезувались газозфазним способом, при якому крапля розплавленого алюмінію утримувалась високочастотним полем. Крапля обтікалась потоком аргону та кисню, при цьому пари алюмінію відносились потоком у більш холодну зону, де вони конденсувались і окислювались. Синтезований порошок оксиду алюмінію збирався на фільтрі. Для одержання наноструктурованої кераміки порошок із розмірами частинок 60 і 15 нм пресувався і відпалювався в повітрі. Можливості синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі оксиду алюмінію в способі [2] не розглядались.

Основним недоліком такого способу синтезу наноструктур оксиду алюмінію є використання високо вакуумної техніки, вартісного електромагнітного обладнання, причому наноструктури оксиду алюмінію одержуються лише у вигляді порошку, який шляхом пресування може перетворюватись у масивні підкладки.

В основу корисної моделі поставлено задачу, яка полягає у вдосконаленні способу синтезу тонких наноструктурованих плівок оксиду алюмінію і здешевлення цього процесу за рахунок застосування перенапруженого наносекундного розряду атмосферного тиску між алюмінієвими електродами з екзотичним механізмом їх розпорощення в повітрі. Пристрій не потребує застосування вакуумної техніки.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі оксиду алюмінію в повітрі атмосферного тиску, що включає вплив біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, згідно з корисною моделлю, для синтезу плівок використовують явище вибухової емісії неоднорідностей поверхні алюмінієвих електродів у сильному електричному полі, що створює потік пари алюмінію, який окислюється продуктами деструкції молекул кисню і конденсується у формі тонкої наноструктурованої плівки на встановленій поблизу діелектричній підкладці.

Крім того, діелектричну підкладку встановлюють на відстані 2-4 сантиметри від центру віддалі між алюмінієвими електродами.

Для збудження перенапруженого, біполярного розряду наносекундної тривалості в повітрі чи аргоні атмосферного тиску між кінчиками сферичних електродів, виготовлених з алюмінію, застосовувався генератор біполярних наносекундних імпульсів високої напруги з резонансною перезарядкою накопичувального мало індуктивного конденсатора ємністю 1540 пФ. Тривалість імпульсів напруги складала 50-100 нс, а їх амплітуда досягала $\pm 20-60$ кВ. Комутатором у модуляторі служив водневий імпульсний тиратрон ТГІІ-1000-25.

Спектри випромінювання розряду реєструвались із використанням монохроматора МДР-2 і фото помножувача "ФЭУ-106". Спектрофотометр попередньо калібрувався за випромінюванням дейтерієвої і "банд" ламп, що дозволяло в спектральній області 200-650 нм реєструвати відносні інтенсивності спектральних ліній.

Схема плазмохімічного реактора з синтезу тонких плівок оксиду алюмінію наведена фіг. 1. Реактор складався з діелектричного корпусу розрядної камери (1), кріплення підкладки для наплення (2), системи регулювання віддалі між електродами (3), електродів з алюмінію (4), газової ділянки, в якій відбувається розпилення матеріалу електродів (5), скляної підкладки для наплення тонких плівок оксиду алюмінію (6), тонкої наноструктурованої плівки оксиду алюмінію (7). Віддаль між електродами складала 2 мм, тому сильно струмовий розряд наносекундної тривалості запалювався при значній перенапрузі розрядного проміжку, коли в ньому формується пучок втікаючих електронів з енергією електронів 20-40 кВ. Під дією цього пучка і супутнього рентгенівського випромінювання розряд в газах 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 алюмінію відбуваються мікробибухи нановістер на поверхні електродів, що сприяло внесенню парів

алюмінію в плазму розряду, їх окисленні продуктами деструкції молекул кисню, що містяться у повітрі, і осадженню їх на діелектричній підкладці.

Дослідження спектрів пропускання плівок халькопіриту проводилось з використанням спектрального комплексу на базі монохроматора МДР-23 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 200-850 нм. Оптична схема комплексу приведена на фіг. 2. Вона включала: досліджуваний зразок (8); вимірювальну камеру (9); комбіноване джерело світла (10), кварцовий конденсор (11); світлофільтри (12); монохроматор МДР-23 (13); фотоелектронний помножувач (14) автоматизовану систему реєстрації випромінювання (15). Комбіноване джерело світла (10) дозволяє зручно змінювати теплову лампу з нагрітим вольфрамовим електродом на газорозрядну дейтерієву лампу ДДС-30. Випромінювання ламп збиралось кварцовим конденсором (11) і фокусувалось на вхідній щілині монохроматора МДР-23 (13). Монохроматизоване випромінювання потрапляло на досліджуваний зразок із плівкою (8), який встановлювався на держаку вимірювальної камери (9). Інтенсивність пропущеного зразком випромінювання вимірювалась із використанням фотоелектронного помножувача (ФЭУ-100) (14) за допомогою автоматизованої системи реєстрації (15).

Спосіб реалізується таким чином.

При поданні імпульсів високої напруги на електроди з алюмінію в середовищі повітря атмосферного тиску запалюється дифузний, просторово однорідний розряд наносекундної тривалості. В сильному електричному полі в околі нановістер, які є завжди на невідполірованих металевих електродах, починається інтенсивна автоелектронна емісія електронів, яка закінчується мікрровибухом вістер і вводом парів алюмінію в розрядний проміжок і навколишній простір, де розміщена діелектрична підкладка на якій і формується плівка на основі оксиду алюмінію. При великій густині струму та малій густині парів алюмінію плазма випромінює УФ випромінювання переважно на переходах атома та однозарядного іона алюмінію. Це випромінювання асистує процес синтезу наноструктурованої плівки з оксидів алюмінію і в початкові моменти здійснює очистку поверхні підкладки, що сприяє збільшенню адгезії плівки до діелектричної підкладки.

На фіг. 3 наведена осцилограма імпульсу напруги між електродами з алюмінію при між електродній віддалі 2 мм та при тиску повітря в розрядній камері 101 кПа ($f=100\text{Гц}$). В експерименті реєструвались осциляції напруги на розрядному проміжку з на півперіодом близьким до 7-10 нс, які зумовлені неузгодженістю вихідного опору модулятора імпульсів високої напруги з навантаженням. Імпульси струму розряду мали вигляд затухаючих в часі коливаний амплітудою до 130-150 А.

На фіг. 4 приведена імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду й енергетичний внесок у плазму за один розрядний імпульс при тиску повітря 101 кПа. Основна частина електричної імпульсної потужності вносилась в плазму розряду в перші 150 нс. Імпульсна електрична потужність розряду в парогазовій суміші "повітря - пари Алюмінію₂" при тиску повітря 50 кПа складала 3 МВт, а при $p(\text{повітря}) = 101 \text{ кПа}$ вона збільшувалась до 6,5 МВт. Графічне інтегрування імпульсної потужності за часом дозволило визначити енергію одного розрядного імпульсу, яка вносилась в плазму. При збільшенні тиску повітря від 50 до 101 кПа енергетичний внесок у плазму розряду збільшувався від 110 до 153 мДж.

На фіг. 5 приведено спектри випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію при тисках повітря 5,3; 50,7; 101,3 і 202,6 кПа, а на фіг. 6 відповідні спектри при тисках аргону 5,3; 50,7; 101,3 і 202,6 кПа.

Досліди з аргонном, які проводились в тому ж діапазоні тисків, що і з повітрям, виконані з метою демонстрації відсутності смуг випромінювання наноструктур оксидів алюмінію в плазмі інертних газів коли молекули окислювача в плазмі відсутні.

Зі спектрів на фіг. 5 і 6 випливає, що інтенсивність випромінювання розряду в повітрі при всіх тисках переважає інтенсивність випромінювання спектральних ліній та смуг в плазмі аргону. В спектрах випромінювання плазми повітря з малою домішкою парів алюмінію фіксувалось випромінювання на переходах атома й однозарядного іона алюмінію, радикалів окису азоту та молекул азоту. В розряді на основі аргону спостерігалось переважно випромінювання на переходах атома та іона алюмінію. В розряді у сумішах повітря з малою домішкою парів алюмінію в спектрах випромінювання (фіг. 5.) спостерігаються широкі смуги випромінювання з максимумами в спектральних інтервалах 410-420 нм та 300-390 нм. Максимальна інтенсивність випромінювання цих смуг одержана при тисках повітря 101-202 кПа. В плазмі на основі аргону ці широкі смуги випромінювання не спостерігались (фіг. 6.).

В [1] відмічено, що у спектрі фотолюмінесценції аніонодефектних монокристалів і наноструктурованої кераміки на основі оксиду алюмінію при збудженні відповідних зразків випромінюванням із довжиною хвилі 205 нм спостерігається широка смуга випромінюванням із

максимумом при довжині хвилі 415 нм. Ця смуга співпадає зі смугою, одержаною в нашому експерименті. Вона інтерпретується як смуга випромінювання F- центрів (перехід - $1S-3P$ з максимумом спектру випромінювання при енергії 3,0 еВ. В [2] приведені результати дослідження спектрів катодолюмінесценції наноструктурованої кераміки оксиду алюмінію.

5 Спектр цієї катодолюмінесценції був подібним до спектру зареєстрованому в нашому експерименті при тисках повітря 50-202 кПа. Основною в спектрі випромінювання була смуга з максимумом при довжинах хвилі 410-420 нм (енергія квантів 3,0 еВ), до якої примикала широка короткохвильова смуга з максимумами енергії квантів при 3,4; 3,8; 4,3 еВ. Ультрафіолетові смуги фото - і катодолюмінесценції наноструктурованої кераміки оксиду алюмінію зумовлені

10 випромінюванням F^+ - центрів, які створені кисневими вакансіями.
Характерні спектри пропускання чистої підкладки (1) і тонкої наноструктурованої плівки на основі оксиду алюмінію (2), яка була синтезована в розряді при тиску повітря 101 кПа за час 3 години (при частоті слідування імпульсів напруги 40 Гц) приведені на фіг. 7.

15 Синтезована плівка характеризується низьким пропусканням випромінювання у видимій ділянці спектру. За даними праці [2], тонкі плівки на основі наноструктурованої кераміки з оксиду алюмінію практично не прозорі у видимій ділянці спектру, а їх пропускання починає зростати лише в спектральному інтервалі 0,8-2,0 мкм від 1-3 до 25 %.

Джерела інформації:

20 1. Н.И. Мухуров, С.П. Жвавий, И.В. Гасенкова, С.Н. Терехов, П.П. Першукевич, В.А. Орлович Фотолюминесция F-центров в пленках анодного оксида алюминия //Журнал прикладной спектроскопии. - 2010. Т. 77, № 4. - С. 591-597. - Аналог.

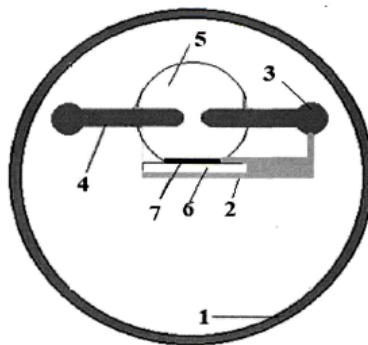
2. В.С. Кортон, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уайт, С.В. Никифоров Особенности люминесцентных свойств наноструктурированного оксида алюминия // Физика твердого тела. - 2008. Т. 50, вып. 5 - С. 916-920 – ближайший аналог.

25

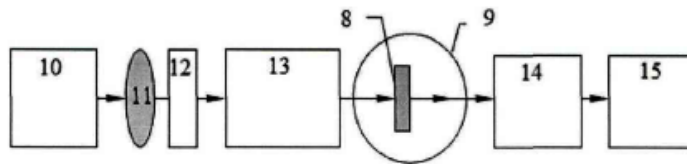
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі оксиду алюмінію в повітрі атмосферного тиску, що включає вплив біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, який **відрізняється** тим, що для синтезу плівок використовують явище вибухової емісії неоднорідностей поверхні алюмінієвих електродів у сильному електричному полі, що створює потік пари алюмінію, який окислюється продуктами деструкції молекул кисню і конденсується у формі тонкої наноструктурованої плівки на встановленій

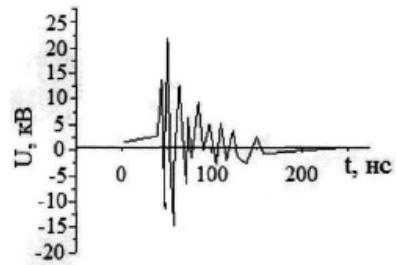
35 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що діелектричну підкладку встановлюють на відстані 2-4 сантиметри від центру віддалі між алюмінієвими електродами.



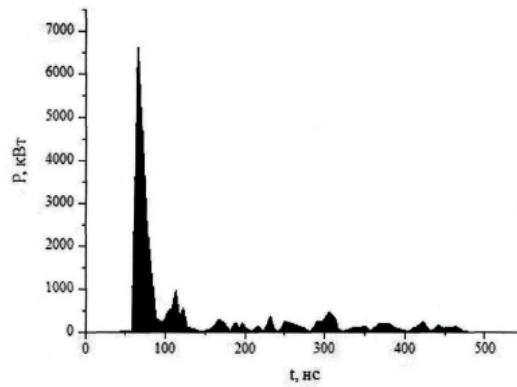
Фиг.1



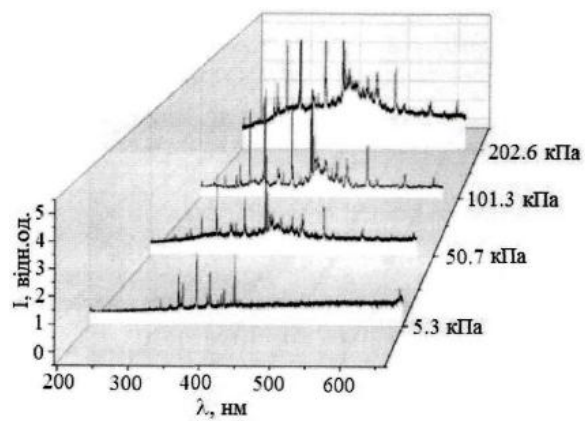
Фиг.2



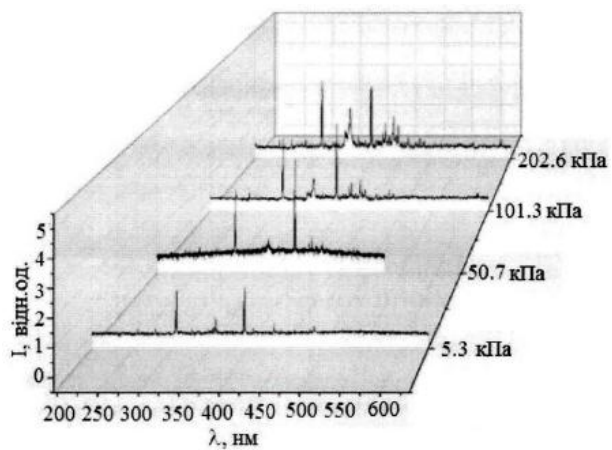
Фиг.3



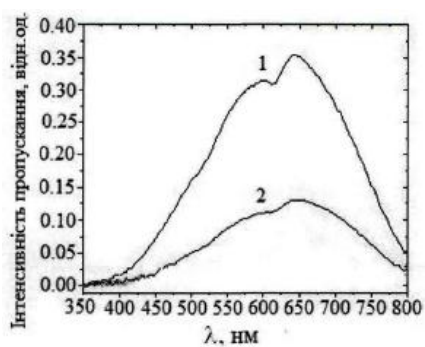
Фиг.4



Фиг.5



Фіг.6



Фіг.7