



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **148582** (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: <b>u 2021 01030</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>02.03.2021</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>26.08.2021</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>25.08.2021, Бюл.№ 34</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Бондар Іван Іванович (UA), Суран Василь Васильович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA)</b></p> <p>(73) Володілець (володільці): <b>ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)</b></p>
---	---

**(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ, ПРОЗОРИХ ПЛІВОК НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ**

**(57) Реферат:**

Спосіб синтезу тонких, прозорих плівок на поверхні твердих тіл включає вплив розфокусованого імпульсно-періодичного лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм на тверді тіла, покриті тонким шаром розчину мідного купоросу у дистильованій воді, розміщені в повітрі атмосферного тиску. При цьому застосовують явище лазерно-стимульованого випаровування розчинів із поверхонь твердих тіл.

**UA 148582 U**



Корисна модель належить до фізики взаємодії лазерного випромінювання з рідинами і мікро-нанотехнологій та може застосовуватись при структуруванні поверхні твердих тіл, які розміщено в повітрі атмосферного тиску.

Відомим є спосіб наноструктурування поверхні скла під дією одинарних фемптосекундних лазерних імпульсів у повітрі атмосферного тиску і з застосуванням селективного хімічного травлення в нагрітому лужному розчині [1]. Таким чином були створені поверхневі структури з шириною до 50 нм і досліджено вплив на них параметрів лазерного випромінювання і часу травлення. Середня потужність вихідного лазерного випромінювання досягала 2 Вт, а частота слідування лазерних імпульсів тривалістю 30 фс була рівна 80 МГц. Використовувався Ti-Sapphire генератор із накачкою від Nd: YVO<sub>4</sub> - лазера, який генерував на довжині хвилі 532 нм. Екстракція одинарного лазерного імпульсу відбувалась в комірці Поккельса, а далі цей імпульс підсилювався в 4-ох каскадному підсилювачі до енергії в імпульсі на рівні 10 мкДж. Після дії на зразок скла, який був розміщений у повітрі атмосферного тиску, він поміщався в мольний розчин лугу КОН і травився при температурі 100 °С до 48 хв.

Основними недоліками такого способу наноструктурування поверхні скла є обмеженість у виборі матеріалу твердого тіла лише склом, необхідність у використанні складної лазерної системи "генератор-підсилювач" і використання травлення в лужному розчині при високій температурі протягом досить тривалого часового проміжку (до 48 хв.).

Найбільш близьким за суттю та технічним результатом, який досягається, є спосіб синтезу плівок оксиду заліза на поверхні сапфірової підкладки під дією лазерного випромінювання на довжині хвилі 1064 нм з середньою потужністю 96 Вт [2]. Використовувався 3 % розчин солі FeCl<sub>3</sub> у воді. Синтезовані плівки на основі сполуки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною в декілька мікрметрів знаходяться імовірно в супермагнітному стані і можуть використовуватися в газочутливих сенсорах та різних магнітних пристроях. Розміри синтезованих поверхневих структур знаходились в діапазоні 0,1-0,3 мкм і були непрозорими у видимій області спектру.

Основним недоліком такого способу синтезу тонких плівок з оксиду заліза є одержання поверхневих структур не прозорих у видимій ділянці спектру, а також відсутність даних щодо впливу на наноструктури концентрації розчину солі FeCl<sub>3</sub> у воді.

Задача корисної моделі полягає у вдосконаленні способу синтезу поверхневих мікро-наноструктур на поверхні твердих тіл (стекло, металів і напівпровідників) в повітрі атмосферного тиску, розширенні типів розчинів солей перехідних металів у дистильованій воді за рахунок використання розчинів мідного купоросу різної концентрації.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі синтезу тонких, прозорих плівок на поверхні твердих тіл, який включає вплив розфокусованого імпульсно-періодичного лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм на тверді тіла, покриті тонким шаром розчину мідного купоросу у дистильованій воді, розміщені в повітрі атмосферного тиску, згідно з корисною моделлю, використовують явище лазерно-стимульованого випаровування розчинів із поверхонь твердих тіл, що дозволяє одержувати поверхневі мікро-наноструктури з неоднорідностями на рівні 0,3-2,0 мкм, які прозорі у видимій області спектру.

У найсприятливішому прикладі реалізації способу середня густина потужності лазерного випромінювання на поверхні плівки розчину складає  $\approx 1,8 \times 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>, а концентрація розчину мідного купоросу в дистильованій воді знаходиться в діапазоні 1-2 %.

Для синтезу тонких структурованих плівок із водного розчину мідного купоросу (CuSO<sub>4</sub>) використовувалося випромінювання лазера на ітрій-алюмінієвому гранаті (ЛІАГ). Схема експерименту наведена на фіг. 1. Основним вузлом експериментальної установки служив оптичний квантовий генератор з модульованою добротністю резонатора (1). Він випромінював імпульси інфрачервоного світла з довжиною хвилі 1,06 мкм. Тривалість лазерного імпульсу була 40 нс. Частота слідування лазерних імпульсів складала 1 Гц. Генерація здійснювалася на одній поперечній та багатьох повздовжніх модах. При цьому лазерний імпульс мав Гаусові просторовий та часовий розподіли.

Випромінювання від генератора направлялося у підсилювальний каскад (2) який складався із трьох однопрохідних підсилювачів лазерного випромінювання. Енергія в лазерному імпульсі після підсилення складала 0,05 Дж. Поляризація лазерного випромінювання була лінійною. Після виходу із підсилювального каскаду лазерне випромінювання з допомогою поворотної призми (4) направлялося вертикально вниз на предметний столик 5. На ньому розміщувалася скляна пластика (6) із двома практично ідентичними за об'ємами та розмірами краплями (7) та (8) водного розчину мідного купоросу однакової концентрації. Під час експерименту одна з цих крапель (7) опромінювалася лазерним випромінюванням, а інша залишалася контрольною (вона не опромінювалася лазерним випромінюванням і висихала при нормальних атмосферних

умовах). Для збільшення діаметру пучка лазерного випромінювання (4 мм) до діаметру крапель розчину (15 мм) в експерименті використовувалася розсіювальна лінза 3.

5 Наведені вище енергетичні та геометричні характеристики лазерного променя (9) вказують на те, що середня густина потужності лазерного випромінювання на поверхні досліджуваної краплі розчину складала приблизно  $1,8 \times 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>.

В експерименті досліджувалися краплі з різною концентрацією водного розчину мідного купоросу - 1 %, 2 %, 5 % та 20 %. У всіх дослідженнях використовувалося 6 крапель відповідних розчинів. Тривалість опромінювання лазерним випромінюванням досліджуваних крапель дорівнювала тривалості повного висихання контрольних крапель, яка складала в середньому 10 200 хв. Відмітимо, що краплі, які опромінювалися лазерним випромінюванням висихали скоріше (приблизно за 120-150 хв). Так, що в решту часу лазерне випромінювання уже діяло на плями, що висохли.

Було проведено фотографування плівок, які утворилися внаслідок висихання контрольних плям, а також плівок, які утворилися із плям під дією лазерного випромінювання. Для цього 15 використовувалась установка, яка була зібрана на базі оптичного мікроскопу. Загальне збільшення цієї установки складало 1500. Були зроблені 20 світлин різних ділянок, що відповідають центральним частинам отриманих плівок. У випадку плівок, отриманих під дією лазерного випромінювання, в ці частини потрапляло випромінювання з максимальною інтенсивністю. Підсвічування плівок у мікроскопі здійснювалося лампою розжарювання.

20 Дослідження спектрів пропускання плівкових структур проводилось з використанням спектрального комплексу КСВУ-23 на основі монохроматора МДР-23 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 400-800 нм. Для цих досліджень використовувалася установка, схема якої наведена на фіг. 2. В цих дослідженнях використовувалося випромінювання лампи розжарювання. Випромінювання лампи (10) збиралось кварцовим конденсором (11) і через 25 світловий фільтр (12) фокусувалось на вхідну щілину монохроматора МДР-23 (13). Монохроматичне світло падало на зразок (14), що був встановлений в тримачі, який розміщувався у вимірвальній камері (15). Інтенсивність пропущеного зразком світла визначалась фотоелектронним помножувачем (ФЕП) (16) за допомогою системи реєстрації (17). Приймачем випромінювання служив фотоелектронний помножувач типу ФЭУ-100. Реєстрація 30 експериментальних даних на виході ФЕП забезпечувалася використанням програми, яка задавала необхідну кількість рахунку фотонів у кожній точці заданого спектрального діапазону та крок сканування спектра, початкове та кінцеве значення довжини хвилі. Крім того, дана програма дозволяє керувати кроковим двигуном монохроматора. Досліджувалося інтегроване пропускання плівок - пропускання ділянок плівок діаметром приблизно 3-4 мм, які відповідають 35 центральним частинам плівок.

Спосіб реалізується наступним чином.

При потраплянні розфокусованого лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм з 40 густиною потужності  $\approx 1,8 \times 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup> на поверхні плівки розчину мідного купоросу в дистильованій воді з концентрацією в діапазоні 1-2 %, яка повністю покриває поверхню твердого тіла, відбувається процес лазерно-стимульованого випаровування розчину. Процес лазерно-стимульованого випромінювання розчину супроводжується гідродинамічними коливальними процесами на поверхні і в об'ємі розчину. В результаті фізико-хімічних процесів, в значній мірі подібних до процесів, що відбуваються в плазмохімічних реакторах із синтезу 45 наносекундного розрядів над поверхнею розчинів солей, відбувається синтез наноструктур окису, закису міді і ряду інших сполук. При повному випаровуванні води синтезовані сполуки осідають на поверхню твердого тіла у вигляді відносно прозорих поверхневих структур. Форма поверхневих структур визначається гідродинамічними явищами на кінцевій стадії випаровування розчину, силами гравітації та силами, що супроводжують випаровування 50 молекул води з розчину.

На фіг. 3. наведено світлини, які містять характерні особливості відповідних плівок отриманих для різних концентрацій мідного купоросу. Світлини, що розміщені у лівій частині фіг. 3, відповідають плівкам, які утворилися під дією лазерного випромінювання (світлини а, в, д), а у 55 правій частині - контрольним плівкам (світлини б, г, е.). Ширини наведених на фіг. 3 світлин відповідають розміру в 2 мкм на відповідних плівках.

Для концентрацій розчинів у діапазоні 5-20 % обидві плівки мали кристалічну структуру. Щільність кристалів на поверхні скла зменшувалась при зменшенні концентрації розчину з 20 до 5 %, а розміри кристалів суттєво збільшувались. Причому для плівки, отриманої під дією лазерного випромінювання, кристали мали значно більші розміри, ніж для контрольної плівки.

У випадку 2 % розчину мідного купоросу має місце суттєва відмінність у структурі контрольної плівки та плівки, отриманої під дією лазерного випромінювання. Так, у випадку контрольної плівки поверхня скла була рівномірно покрита хаотично розміщеними невеликими кристалами (фіг. 3г). Щільність покриття поверхні скла складала  $\approx 50$  %. Структура ж плівки, отриманої під дією лазерного випромінювання (фіг. 3в), містила значно більші за розмірами кристали. Виділялись порівняно довгі кристали. Вони мали жолобоподібну форму - вздовж цих кристалів практично по всій довжині ідуть заглибини. Орієнтація цих довгих кристалів практично однакова, вони розміщені практично паралельно між собою. Разом з тим, така їх орієнтація є перпендикулярною до вектора напруженості електричного поля лазерного випромінювання. Щільність покриття скла цими кристалами була незначною.

При концентрації 1 % розчину мідного купоросу отримані плівки за структурою ще більш суттєво відрізнялись між собою. Їх структура також суттєво відрізнялась від структури плівок, отриманих для більших концентрацій розчину мідного купоросу. Так, контрольна плівка не містила ніякої кристалічної структури (фіг. 3е). Вона досить однорідна із дуже дрібними вкрапленнями частинок темного кольору. Судячи із кольору, ці вкраплення ймовірно є конгломератом наноструктур окису та закису міді.

Що ж стосується плівки, отриманої під дією лазерного випромінювання (фіг. 3д), то на відміну від контрольної, вона була сильно неоднорідною і мала чітко проявлену структуру. Покриття поверхні скла для цієї плівки було досить щільним. Характерною особливістю структури цієї плівки була відсутність об'єктів із чіткими прямолінійними формами, які властиві для кристалічних структур, і які проявляються у наших плівках, отриманих для більших концентрацій розчину. Натомість, структура цієї плівки складалась з ряду плям листоподібної форми, які були розділені чіткими темними криволінійними межами. Основна частина листоподібних плям були витягнутими за довжиною і мали орієнтацію перпендикулярну до електричного вектора лазерного випромінювання. Це добре видно на прикладі двох листоподібних плям, які приведені на світлині. В свою чергу, деякі плями мають чітко виявлені впорядковані структури. Це добре видно на плямі, яка знаходиться у нижній частині відповідної світлині фіг. 3д.

Ці упорядковані структури складались із темних і світлих ліній та смуг, які в межах однієї плями розміщені паралельно одне одному і разом з тим під різними кутами до структур, що відповідають сусіднім плямам. Максимальні розміри елементів як упорядкованих, так і неупорядкованих структур приблизно дорівнюють 2 мкм, а мінімальні - обмежені роздільною здатністю мікроскопа ( $\approx 0,3$  мкм).

Досліджувалося інтегроване пропускання плівок - пропускання ділянок діаметром приблизно 2-3 мм, відповідних центральним частинам плівок. Очевидно, що в ці ділянки потрапляє значна кількість об'єктів структури плівок, які наведені на фіг. 3. Результати цих досліджень спектрів пропускання наведені на фіг. 4.

Представлені на фіг. 4 спектри для плівок включають в себе як пропускання самих плівок, так і пропускання скла, спектр випромінювання джерела світла і чутливість ФЕП, а спектр, відповідний скляній підкладці - пропускання скла, спектр випромінювання джерела світла і чутливість ФЕП. Тому для отримання даних спектрів пропускання самих плівок необхідної дані спектрів пропускання плівок на склі розділити на дані спектра пропускання скла. Аналіз наведених на фіг. 4 результатів показує, що застосування описаної вище процедури дає достовірні результати для області 420-770 нм. Спектри пропускання самих плівок, отримані в результаті такої процедури, представлені на фг. 5.

Як впливає з фіг. 5, пропускання, як контрольних плівок, так і плівок, отриманих під впливом лазерного випромінювання, в межах розкиду експериментальних точок практично у всьому дослідженому діапазоні спектра не залежить від довжини хвилі. Разом з тим, значення коефіцієнта пропускання є різним для різних плівок. Слід зазначити, що для отриманих результатів будь-якої кореляції між концентрацією використаного розчину і пропусканням відповідних плівок не виявлено.

Очевидно, що для плівок, які містять кристалічні структури, основними причинами втрати інтенсивності падаючого випромінювання поряд з поглинанням є відбивання та заломлення світла на гранях кристалів. Тому пропускання таких плівок повинно залежати від розмірів кристалів і щільності покриття цими кристалами поверхні скляних підкладок. Слід зазначити, що дані зі спектрів пропускання плівок з кристалічною структурою, які наведені на фіг. 4 і фіг. 5, в цілому добре узгоджуються з особливостями їх кристалічних структур, в тому числі і тих, що наведені на фіг. 2.

Для прикладу, розглянемо дані по спектру отримані для плівок, відповідних розчину мідного купоросу з концентрацією  $N=2$  %. Як впливає з фіг. 3в, щільність покриття кристалами плівки

отриманої під дією лазерного випромінювання в цьому випадку значно менше щільності покриття контрольної плівки (фіг. 3г). І, відповідно, пропускання першої плівки більше за пропускання контрольної плівки.

Крім того, щільність покриття кристалами скляної підкладки для обох плівок, отриманих з розчину купоросу з концентрацією  $N=5\%$ , приблизно однакова і порівняно невелика. І відповідно в цьому випадку пропускання обох плівок приблизно однакове і більше за пропускання плівок, відповідних розчину з концентрацією  $N=2\%$ .

В цілому, як впливає з фіг. 5, у випадках, коли плівки містять кристалічні структури, пропускання контрольних плівок і плівок, отриманих під дією лазерного випромінювання, не сильно відрізняються між собою. Що ж стосується плівок, які не містять чітких кристалічних структур (плівки, отримані для розчинів мідного купоросу з концентраціями  $N=1$  і  $20\%$ ), то очевидно, що основною причиною втрати інтенсивності випромінювання має бути поглинання. І в цьому випадку має місце суттєва відмінність в пропусканні контрольних плівок і плівок, отриманих під впливом лазерного випромінювання. Так, пропускання плівки, отриманої під впливом лазерного випромінювання у випадку  $N=20\%$  приблизно в 2 рази, а у випадку  $N=1\%$  приблизно в 3 рази менше пропускання відповідних контрольних плівок (див. фіг. 5).

Джерела інформації:

1. А.М. Шахов, А.А. Астафьев, В.А. Надточенко. Физико-химические механизмы наноструктурирования стекла фемтосекундными лазерными импульсами с использованием селективного травления // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т.100, вып. 5. С. 294-300. - Аналог.

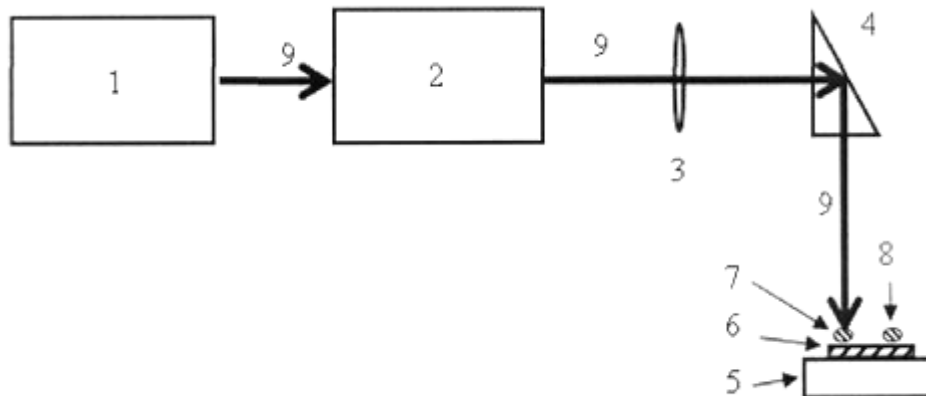
2. Ю.В. Клуникова, С.П. Малюков, А.В. Саенко, Д.А. Сарычев, В.В. Китаев. Получение пленки оксида железа на сапфировой подложке // Письма в ЖТФ. 2018. Т.44, вып. 12. С.68-73. - ближайший аналог.

25

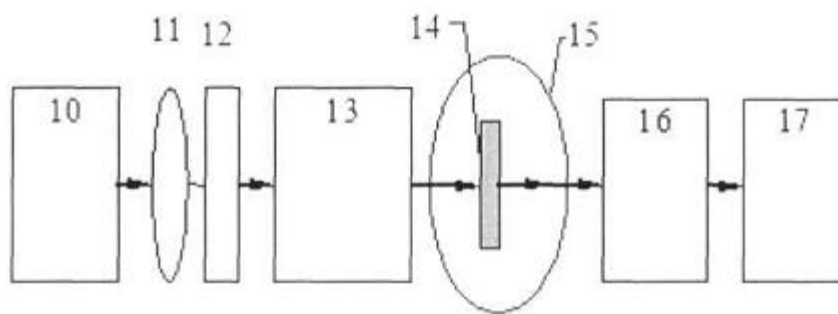
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб синтезу тонких, прозорих плівок на поверхні твердих тіл, що включає вплив розфокусованого імпульсно-періодичного лазерного випромінювання з довжиною хвилі  $1,06\ \mu\text{м}$  на тверді тіла, покриті тонким шаром розчину мідного купоросу у дистильованій воді, розміщені в повітрі атмосферного тиску, який **відрізняється** тим, що використовують явище лазерно-стимульованого випаровування розчинів із поверхонь твердих тіл, що дозволяє одержувати поверхневі мікро-наноструктури з неоднорідностями на рівні  $0,3\text{-}2,0\ \mu\text{м}$ , які прозорі у видимій області спектра.

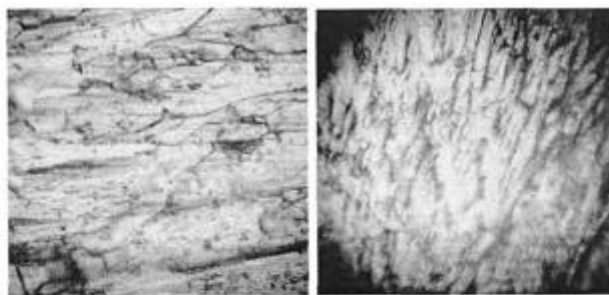
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що середня густина потужності лазерного випромінювання на поверхні плівки розчину складає  $\approx 1,8 \times 10^{10}\ \text{Вт/м}^2$ , а концентрація розчину мідного купоросу в дистильованій воді знаходиться в діапазоні  $1\text{-}2\%$ .



Фіг. 1



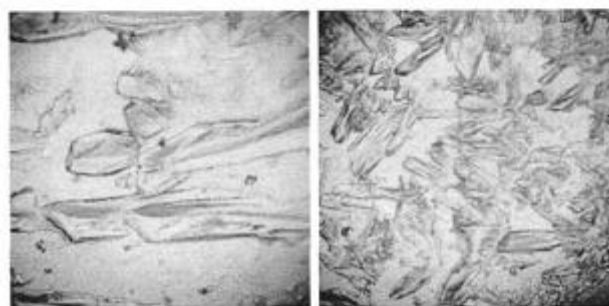
Фиг. 2



а

б

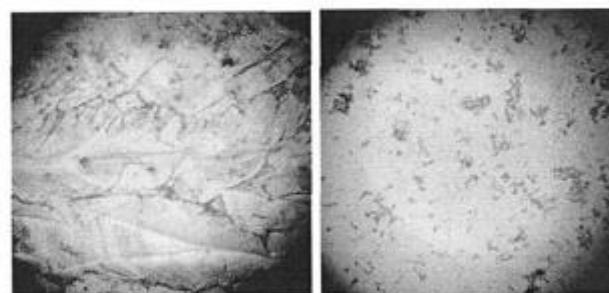
20%



в

г

2%

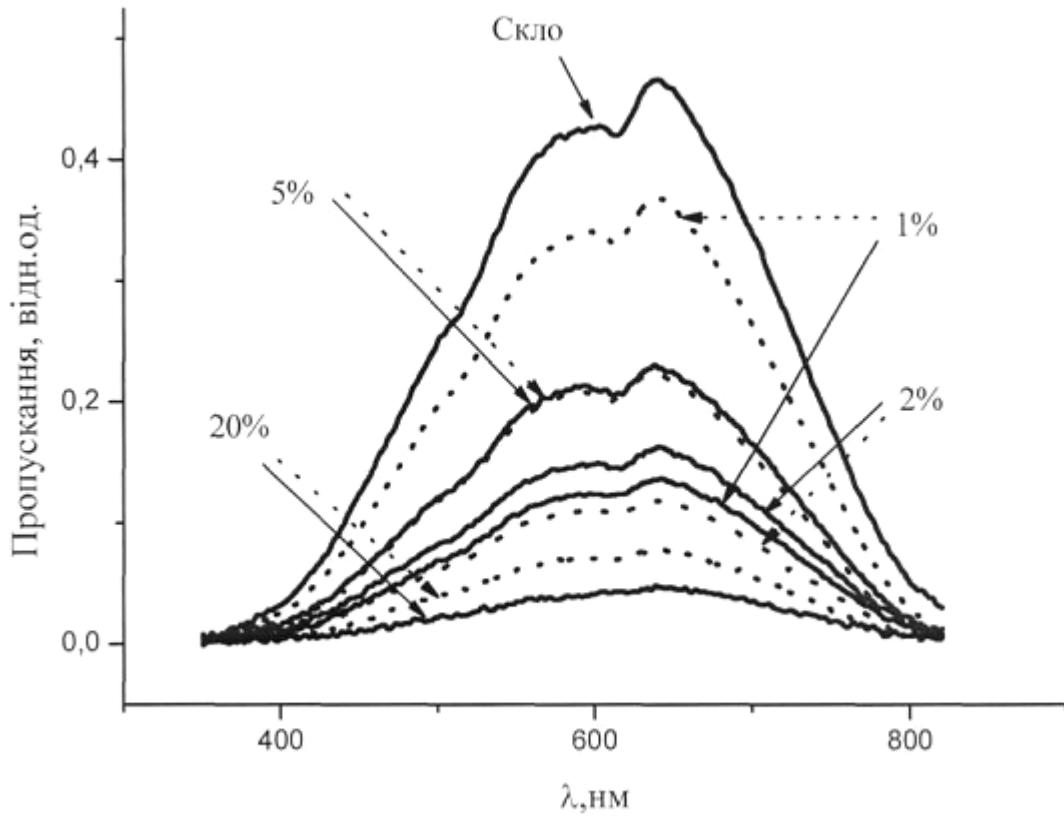


д

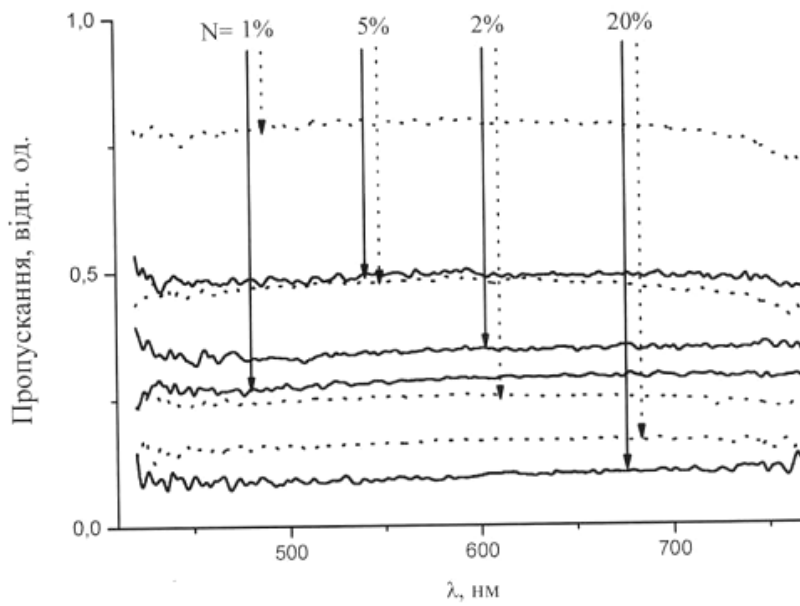
е

1%

Фиг. 3 а,б,в,г,д,е



Фиг. 4



Фиг. 5