

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 152379

ГАЗОРОЗРЯДНИЙ СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛІВОК НА
ОСНОВІ НІТРАТУ СРІБЛА AgNO_3

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи
і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі України корисних моделей
18.01.2023.

Директор
Державної організації «Український
національний офіс інтелектуальної
власності та інновацій»

О.П. Орлюк



(11) 152379

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
Державна організація
«Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій»
(УКРНОІВІ)

Цей паперовий документ ідентичний за документарною інформацією та реквізитами електронному документу з електронним підписом уповноваженої особи Державної організації «Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій».

Паперовий документ містить 2 арк., які пронумеровані та прошиті металевими люверсами.

Для доступу до електронного примірника цього документа з ідентифікатором 0840180123 необхідно:

1. Перейти за посиланням <https://sis.ukrpatent.org>.
2. Обрати пункт меню Сервіси – Отримати оригінал документу.
3. Вказати ідентифікатор електронного примірника цього документу та натиснути «Завантажити».

Уповноважена особа УКРНОІВІ



I.Є. Матусевич

18.01.2023



УКРАЇНА

(19) UA (11) 152379 (13) U

(51) МПК (2022.01)

C01G 5/00

B82Y 40/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

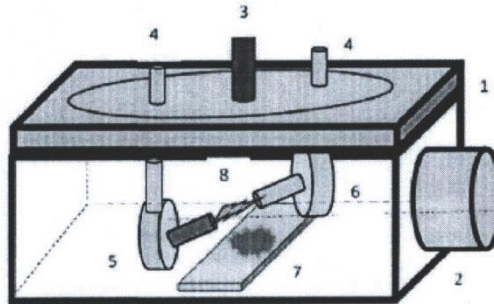
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2022 00549	(72) Винахідник(и): Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA), Грицак Роксолана Володимирівна (UA), Гомокі Золтан Тиберійович (UA), Бондар Іван Іванович (UA), Суран Василь Васильович (UA)
(22) Дата подання заявки: 09.02.2022	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 19.01.2023	(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 18.01.2023, Бюл.№ 3	

(54) ГАЗОРОЗРЯДНИЙ СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ НІТРАТУ СРІБЛА $AgNO_3$

(57) Реферат:

Газорозрядний спосіб синтезу тонких плівок на основі нітрату срібла $AgNO_3$, що включає вплив низьковольтного високочастотного джерела, згідно з корисною моделлю використовують явище вибухової емісії неоднорідностей на поверхні полікристалічного електрода, виготовленого з суперіонного провідника Ag_2S , у сильному електричному полі, що створює потік парів срібла, які вступають в хімічні реакції з плазмою повітря і конденсуються у формі тонкої плівки нітрату срібла на встановленій поблизу діелектричній підкладці.



Фиг. 1

UA 152379 U

Корисна модель належить до фізики, техніки газорозрядної імпульсної електроніки та мікронанотехнологій і може застосовуватись в газорозрядних системах синтезу тонких плівок нітрату срібла AgNO_3 .

5 Відомий спосіб застосування нітрату срібла AgNO_3 у вигляді порошку при осадженні покриття з газової фази, яке генерувалось електронним пучком з енергією 800-1600 еВ і густиною 0,01-0,03 A/cm^2 [1]. Осадження покриття проводилось з суміші солі нітрату срібла та поліетилену при тиску залишкових газів у вакуумній камері $p \approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Як джерело УФ-підсвітки використано лазер, що генерував випромінювання з $\lambda = 266$ нм, тривалістю імпульсу генерації 6 нс та енергією в імпульсі випромінювання - 117 мДж. Теплову обробку синтезованого покриття 10 проводили в повітрі при температурах у діапазоні 100-200 °С при тривалості відпалу - 30 хвилин.

Основними недоліками такого способу синтезу покриття на основі сполуки AgNO_3 є необхідність у відкачуванні розрядної камери до високого вакууму, використанні високовольтного пучка електронів із системою його живлення та дороговартісного твердотілого лазера з випромінюванням наносекундної тривалості на довжині хвилі $\lambda = 266$ нм.

15 Як найближчий аналог вибрано спосіб магнетронного синтезу тонких плівок сульфідів срібла [2], в якому наведено опис відновлення покриття з сульфідів срібла в магнетронному розряді з замкнутим магнітним полем, яке служило для захоплення електронів і унеможливлення значного нагрівання електронів при відновленні сполуки Ag_2S . Срібна плівка, яка випаровувалась в процесі синтезу Ag_2S , була нанесена на високочастотний кристал, який 20 подавався впливу газу H_2S з утворенням Ag_2S . Буферними газами в магнетронному розряді були H_2 і Ar-H_2 . Відстань від алюмінієвого катода до електрода зі срібною плівкою складала 6 см. Плівка Ag_2S товщиною 40 нм могла бути відновлена до металевого срібла за 20 хвилин при тиску водню $\approx 10^{-1}$ Торр, при робочій напрузі 250 В і потужності магнетронного розряду - 25 Вт.

25 Основним недоліком такого способу синтезу тонких плівок є те, що при використанні матеріалу електродів зі сульфату срібла відбувався синтез тонкої плівки на основі сульфату срібла, а не сполуки AgNO_3 .

В основу корисної моделі поставлена задача, яка полягає в розробці газорозрядного способу синтезу тонких плівок на основі AgNO_3 , покращенні умов і здешевленні вартості 30 процесу синтезу за рахунок застосування низьковольтного високочастотного розряду між полікристалічним електродом зі сполуки Ag_2S і електродом з нержавіючої сталі з екстимним механізмом розпорощення полікристалічного електрода в повітрі низького тиску. Таким чином відпадає потреба у застосуванні дороговартісної техніки для створення високого вакууму, а плазма повітря низького тиску буде брати участь у формуванні нітрату срібла.

35 Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано газорозрядний спосіб синтезу тонких плівок на основі нітрату срібла AgNO_3 , що включає вплив високовольтного високочастотного джерела, у якому, згідно з корисною моделлю, використовують явище вибухової емісії неоднорідностей на поверхні полікристалічного електрода, виготовленого з суперіонного провідника Ag_2S , у сильному електричному полі, що створює потік парів срібла, які 40 вступають в хімічні реакції з плазмою повітря і конденсуються у формі тонкої плівки нітрату срібла на встановленій поблизу діелектричній підкладці.

У найсприятливішому прикладі реалізації способу діелектрична діелектрична підкладка встановлюється на відстані 6-10 мм від центра віддалі між полікристалічним електродом, 45 виготовленим із сполуки Ag_2S , та електродом з нержавіючої сталі, при тиску повітря в реакторі - 10 Па.

Для збудження високочастотного розряду в повітрі використовувався апарат для високочастотної електрохірургії ЕН57М з наступними вихідними характеристиками: потужність, яка споживалась від електромережі не переважала 1,8 кВт, амплітуда напруги - 1 кВ, 50 максимальна середня вихідна потужність 300-350 Вт, робоча частота - 1,76 МГц, форма вихідної напруги, синусоїдальна, модульована напругою електромережі. Розряд запалювався при віддалі між електродами 8 мм між їх торцевими частинами з радіусом заокруглення 10 мм. Діаметр електродів складав 5 мм. Один з електродів було виготовлено з полікристала Ag_2S , а другий з нержавіючої сталі. Напруга подавалась на електрод, виготовлений із полікристалічного зразка суперіонного провідника - Ag_2S , а електрод з нержавіючої сталі був заземленим.

55 Спектри випромінювання розряду реєструвались із використанням спектрофотометра "SL40-2-1024 USB". Раманівські спектри плівок одержувались за допомогою Раманівського спектрометра "Hariba Xploa Plus".

60 Схеми плазмохімічного реактора з синтезу тонких плівок на основі високочастотного розряду між полікристалічним електродом із суперіонного провідника Ag_2S і електродом з нержавіючої сталі в повітрі низького тиску наведена фіг. 1.

Реактор складався з корпусу розрядної камери (1), яка виготовлена з оргскла, вихідного кварцового вікна (2), штуцера, який з'єднаний з вакуумно-газозмішувальною системою (3), високовольтних вводів (4), електрода з досліджуваного матеріалу - Ag_2S (5), електрода з нержавіючої сталі (6), скляної підкладки для напилення тонких плівок (7), розрядної області (8).
5 Віддаль між електродами складала 8 мм. Високочастотний розряд в повітрі низького тиску запалювався при перенапрузі розрядного проміжку, коли в ньому формувалася пучок електронів-втікачів з енергією електронів порядку 1 кВ. Під дією цього пучка і супутнього рентгенівського випромінювання високо частотний розряд в повітрі при тиску 10 Па навіть при досить
10 неоднорідному розподілі напруженості електричного поля між електродами з радіусами заокруглення півсферичних робочих поверхонь (~10 мм) був досить однорідним. В сильному електричному полі на робочій поверхні електрода на основі суперіонного провідника Ag_2S відбуваються мікробибухи нановістер на поверхні електродів, що сприяло внесенню парів суперіонного провідника Ag_2S продуктів і їх розпаду (Ag , ...) в плазму, вступу їх у хімічні реакції з елементами плазми повітря й осадженню на скляній підкладці сполуки AgNO_3 у вигляді тонкої
15 плівки.

Спосіб реалізується таким чином:

При поданні високо частотної напруги на електрод з суперіонного провідника Ag_2S і при заземленому електроді з нержавіючої сталі в середовищі повітря при його тиску 10 Па запалюється дифузний, просторово-однорідний високо частотний розряд. В сильному
20 електричному полі в околі нановістер, які є на робочій поверхні невідполірованого полікристалічного електрода, починається інтенсивна автоелектронна емісія електронів, яка закінчується мікробибухом вістер і внесенням парів суперіонного провідника Ag_2S в міжелектродний простір, які при руйнуванні в плазмі служать джерелом атомів та іонів срібла. Плазма повітря низького тиску - це джерела атомів і молекул кисню та азоту, а також окису
25 азоту (NO), які вступають в хімічні реакції з сріблом з утворенням нітрату срібла. Плазма виступає одночасно джерелом УФ-випромінювання кластерів та наноструктур на основі нітрату срібла, які надходять у навколишній простір, де розміщена скляна підкладка, на якій і формується тонка плівка з нітрату срібла. При великій густині струму і малій густині парів суперіонного провідника Ag_2S та продуктів деструкції повітря, плазма випромінює УФ-
30 випромінювання на переходах атомів та іонів срібла в спектральному діапазоні 200-340 нм. Це випромінювання асистує процесу синтезу тонкої плівки на основі нітрату срібла і в початкові моменти здійснює очистку поверхні підкладки, що сприяє збільшенню адгезії плівки до діелектричної підкладки.

На фіг. 2 наведено світлину системи електродів і розряд між ними при тиску повітря в розрядній камері - 10 Па. Високочастотний розряд між електродом із полікристалічної сполуки з суперіонного провідника Ag_2S запалювався в дифузній формі, що зумовлено наявністю
35 попередньої іонізації розрядного проміжку у вигляді потоку електронів-втікачів, рентгенівського й ультрафіолетового випромінювання, а також низьким тиском повітря. Такий вигляд високо частотного розряду - це передумова одержання однорідних потоків розпиленої з поверхні електрода сполуки Ag_2S і продуктів її деструкції в плазмі, а також потоку УФ-випромінювання розряду й осадженню продуктів матеріалу електродів і плазми повітря у вигляді нітрату срібла на скляній підкладці у формі тонкої плівки.

На фіг. 3 наведені осцилограми імпульсів високо частотної напруги, яка подавалася на полікристалічний електрод, а також високо частотного струму. В даному експерименті
45 максимальна амплітуда напруги досягала 1 кВ, а середня потужність на виході джерела живлення складала 250-300 Вт.

Спектр випромінювання плазми на основі суперіонного провідника і результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, однозарядного іона срібла, а також
50 спектральних ліній і молекулярних смуг продуктів розпаду молекул буферного газу у високо частотному розряді наведені на фіг. 4 і в таблиці.

Таблиця

Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній випромінювання атома й однозарядного іона срібла, а також спектральних смуг молекули азоту при тиску повітря $p=10$ Па у високочастотному розряді, що запалювався при віддалі між електродами з сполуки Ag_2S $d=8$ мм при частоті $f=1,76$ МГц

№	$\lambda_{\text{табл.}}$ НМ	$I_{\text{експ}}$ відн. од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$ еВ	$E_{\text{верх.}}$ еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	232,02	29	Ag II	5,70	11,05	$4d^{9/2}(^2D_{3/2})5s^2(^1/2)_2$	$4d^{9/2}(^2D_{3/2})5p^2(^1/2)^3$
2	298,95	95	S_2			$^3\Sigma^-^3\Sigma (6;1)$	
3	309,15	163	S_2			$^3\Sigma^-^3\Sigma (5;2)$	
4	313,22	161	S_2			$^3\Sigma^-^3\Sigma (4;2)$	
5	328,06	64	Ag I	0,00	3,77	$4d^{10}5s^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p^2P^{\circ}_{3/2}$
6	338,28	28	Ag I	0,00	3,66	$4d^{10}5s^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p^2P^{\circ}_{1/2}$
7	484,782	72	Ag I	0,71	9,84	$4d^95s(^3D)5p^4F^{\circ}_{7/2}$	$4d^95s(^3D)6s^4D_{7/2}$
8	520,90	147	Ag I	3,66	6,04	$4d^{10}5p^2P^{\circ}_{1/2}$	$4d^{10}5d^2D_{3/2}$
9	562,24	99	Ag II	15,82	18,02	$4d^{9/2}(^2D_{5/2})5d^2(^7/2)_4$	$4d^{9/2}(^2D_{5/2})4f^2(^9/2)^5$
10	616,58	118	S_2			$^3\Sigma^-^3\Sigma (9;30)$	
11	657,07 - другий порядок 328,06	175	Ag I	0,00	3,77	$4d^{10}5s^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p^2P^{\circ}_{3/2}$

Як видно з таблиці, плазма, що досліджувалась, інтенсивно випромінює в спектральному діапазоні 230-340 нм. Основними джерелами випромінювання в УФ-спектральному діапазоні були атоми й однозарядні іони срібла, а також смуги молекули сірки. В видимій ділянці спектра випромінювання плазми також було на переходах атома й іона срібла, а також спостерігались окремі смуги молекул азоту.

В дугових та імпульсних розрядах низького тиску з густиною електронів на рівні $10^{15}-10^{17}$ cm^{-3} утворення збуджених іонів металів відбувається переважно в процесах збудження однозарядного іона металу електронами, в тому числі й електронами-втікачами, які наявні в плазмі.

На фіг. 5 наведена світлина синтезованої з продуктів розпорощення полікристалічного електрода тонкої плівки на поверхні скляної пластинки, де а - розпорощення електрода з сполуки Ag_2S у наносекундному розряді, б - розпорощення електрода з сполуки Ag_2S у високочастотному розряді. Пластика встановлювалась в віддалі 8 мм від центру міжелектродного проміжку. Час синтезу плівки складав 90 хвилин.

Як випливає з фіг. 5, плівка синтезована з продуктів деструкції матеріалу полікристалічного електрода під дією високочастотного розряду більш однорідна, ніж при використанні перенапруженого наносекундного розряду між двома полікристалічними електродами в повітрі атмосферного тиску.

На фіг. 6 наведено мікросвітлинку поверхні тонкої плівки, синтезованої з продуктів деструкції полікристалічного електрода на основі суперіонного провідника Ag_2S в високочастотному розряді низького тиску у повітрі ($p=10$ Па; $f=1,76$ МГц; $d=8$ мм). Світлина одержана на оптичному мікроскопі при збільшенні у 1500 разів. Ширина світлини відповідає масштабу 15 мкм.

Як випливає з фіг. 6, поверхня синтезованої плівки досить однорідна.

Раманівський спектр плівки, синтезованої з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперіонного провідника при тиску повітря $p=10$ Па наведено на фіг. 7, де 1 - Раманівський спектр сполуки $AgNO_3$, 2, 3 - Раманівські спектри, отримані з різних ділянок плівки, синтезованої з продуктів деструкції електрода з сполуки Ag_2S у високочастотному розряді та плазми повітря, 4 - Раманівський спектр підкладки.

З фіг. 7 випливає, що спектри комбінаційного розсіювання світла синтезованою плівкою добре корелюються з відповідним спектром сполуки нітрату срібла. Це дозволяє віднести матеріал синтезованої плівки до сполуки $AgNO_3$. Оскільки плівка синтезована при автоматичному асистуванні УФ-випромінюванням плазми, то вона повинна мати менший опір у порівнянні з типовим синтезом таких плівок методом магнетронного розпорощення.

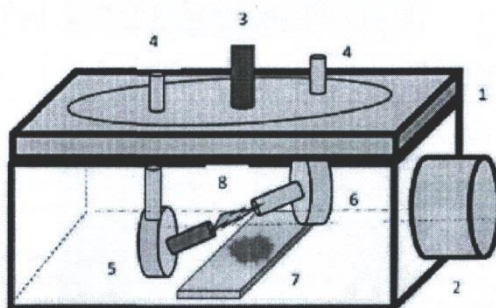
Одержані, в процесі реалізації способу, плівки перспективні для використання в біомедичній інженерії, біотехнологіях, медицині і скануючій електронній мікроскопії.

Джерела інформації:

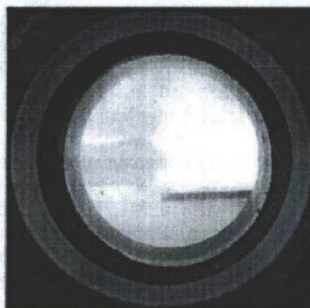
1. Чжубо Лю, Рогачев А.А., Ярмоленко М.А., Джанг Х.Н., Рогачев А.В., Горбачев Д.Л. Влияние ассистирующего излучения при электронно-лучевом диспергировании на молекулярную структуру формируемых нанокompозитных покрытий полиэтилен-серебро // Проблемы физики, математики и техники, 2013. Т. 14, № 1. С. 13-37.-Аналог.
- 5 2. L. Holland and G. Samuel The Reduction of Ag, S and Treatment of Paper in a Magnetron Glow Discharge // Surface Technology. 1981. Vol.14 P. 205-218. - Ближний аналог.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

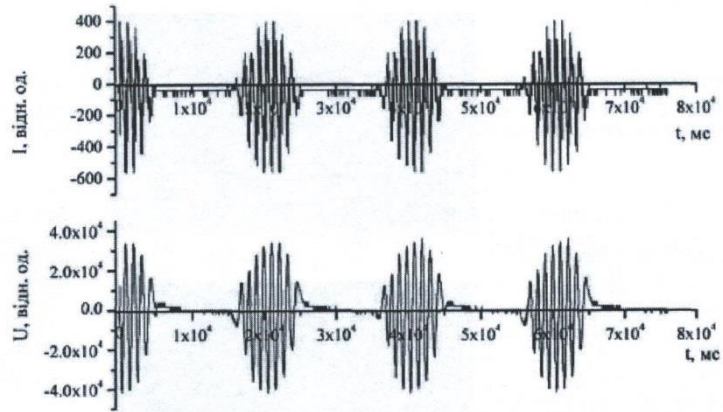
- 10 1. Газорозрядний спосіб синтезу тонких плівок на основі нітрату срібла $AgNO_3$, що включає вплив низьковольтного височастотного джерела, який **відрізняється** тим, що використовують явище вибухової емісії неоднорідностей на поверхні полікристалічного електрода, виготовленого з суперіонного провідника Ag_2S , у сильному електричному полі, що створює потік парів срібла, які вступають в хімічні реакції з плазмою повітря і конденсуються у формі тонкої
- 15 плівки нітрату срібла на встановленій поблизу діелектричній підкладці.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що діелектрична підкладка встановлюється на відстані 6-10 мм від центра віддалі між полікристалічним електродом, виготовленим із сполуки Ag_2S , та електродом з нержавіючої сталі, при тиску повітря в реакторі 10 Па.



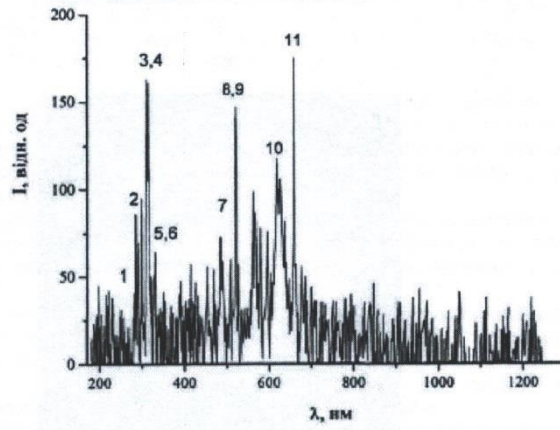
Фиг. 1



Фиг. 2

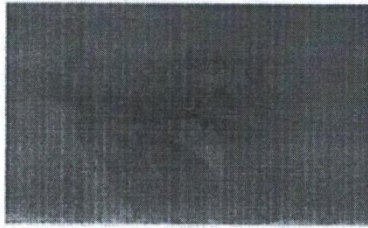


Фиг. 3

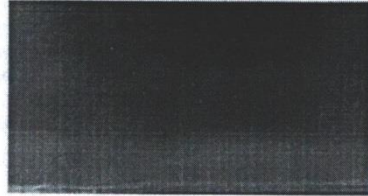


Фиг. 4

UA 152379 U



a)



b)

Fig. 5

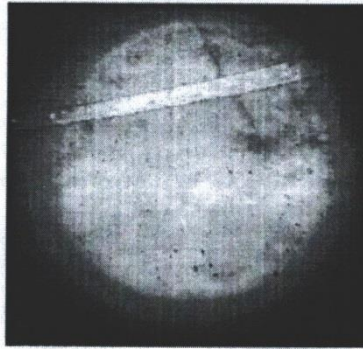
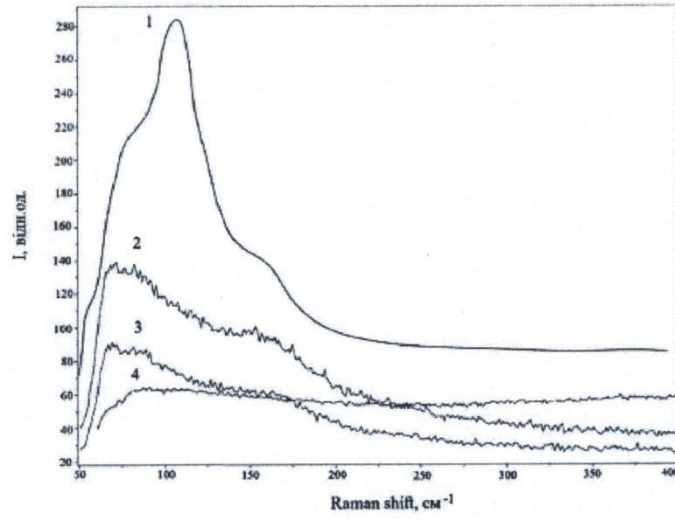


Fig. 6



Фіг. 7