

О.К. Шуайбов, О.Й. Миня, Р.В. Грицак, А.О. Малініна, З.Т. Гомокі

Дослідження умов синтезу тонких плівок нітриду срібла (AgNO₃) у високочастотному розряді низького тиску

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна, alexander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

Наведено результати дослідження характеристик високочастотного розряду низького тиску в повітрі ($p = 10$ Па) для синтезу тонких плівок з нітриду срібла, за рахунок ектонного механізму розпорошення полікристалічного електрода з сполуки Ag₂S. Для синтезу тонких плівок на основі сполуки AgNO₃ використано явище вибухової емісії природних неоднорідностей на поверхні полікристалічного електрода, при якому в результаті руйнування електродів з суперіонного провідника Ag₂S формувалася потік парів срібла, який, після взаємодії з плазмою повітря низької густини, конденсувався у формі тонкої плівки з нітриду срібла на встановленій поблизу діелектричній підкладці. Одержані плівки можуть бути використані в медицині, біотехнологіях, біомедичній інженерії, а також у сільському господарстві.

Ключові слова: високочастотний розряд, тонкі плівки, нітрид срібла, спектр випромінювання, плазма.

Received 31.03.2021; Accepted 09.08.2022.

Вступ

Результати дослідження синтезу вуглецевих нанотрубок при осадженні продуктів плазми ВЧ-розряду наведені в [1]. Встановлено, що оптимальна потужність розряду складала $W=10-12$ Вт. При $W > 12$ Вт відбувалось травлення поверхні синтезованого продукту з нанотрубками, агломерація зародків нанотрубок, утворення вуглецевих нанокластерів і багат шарових графенових структур.

В [2] наведено результати утворення поліетилену і нітриду срібла з активної газової фази, утвореної при електронно-променевому диспергуванні; були сформовані нанокластерні покриття з поліетилену та срібла, досліджена їх структура і морфологія, а також вплив лазерного асистування на процеси синтезу плівок. Показано, що при лазерному асистуванні наночастинки срібла, які утворюються при диспергуванні, здійснюють автокаталітичний вплив на процеси розкладу солі, а нагрівання покриття приводить до формування більш однорідної структури з меншою висотою виступів.

Результати магнетронного синтезу тонких наноструктурованих плівок оксиду цинку при

використанні УФ-опромінювання підкладки з плівкою в процесі її синтезу за допомогою випромінювання ртутної лампи наведено в [3]. Тут було встановлено, що при УФ-асистуванні процесу росту прозорих шарів ZnO покращуються їх електричні характеристики за рахунок створення додаткових донорних центрів і зниження розсіювання носіїв електричного заряду на міжзеренних границях. Тому при оптимізації процесу синтезу тонких плівок на основі срібла з використанням високочастотного розряду в повітрі низького тиску важливе значення буде мати дослідження оптичних характеристик плазми цього розряду. При використанні мікробухів на поверхні полікристалічного електрода з сполуки Ag₂S при тиску повітря на рівні 10 Па оптичні характеристики плазми ВЧ - розряду можуть визначатись випромінюванням однозарядних іонів і атомів срібла, двохатомних молекул сірки та продуктів деструкції повітря в розряді.

Спектри випромінювання плазми на основі срібла в умовах форвакууму, на прикладі лазерної низькоенергетичної плазми, як при використанні мішені з чистого срібла, так і з сполуки AgGaS₂, наведені в [4,5].

Для лазерної плазми срібла в спектральному діапазоні 270-550 нм, де проводились дослідження спектральних характеристик, найбільш інтенсивними були спектральні лінії атома срібла з довжинами хвилі: 546,5; 520,9; 421,1; 405,5; 338,3; 328,1 нм [4]. Збуджена компонента лазерної плазми на основі сполуки $AgGaS_2$ була переважно представлена іонами S II та Ag II, а також Рідбергівськими станами Ag I і Ga I. В діапазоні довжин хвиль 370 - 380 нм знаходиться ряд інтенсивних нерозділених від 376,2 нм S II спектральних ліній [5].

В [6,7] наведено результати дослідження та застосування наночастинок срібла, які були одержані при ерозії срібних електродів в результаті запалювання сильноточових розрядів короткої тривалості у воді.

Спектральні характеристики газорозрядної плазми на основі суперіонного провідника Ag_2S , умови руйнування полікристалічних електродів з даної сполуки в умовах височастотного розряду низького тиску та продуктів деструкції повітря в такій плазмі на даний час відсутні. Не досліджувалась також можливість синтезу тонких плівок нітриду срібла на основі продуктів деструкції сполуки Ag_2S і повітря в плазмі ВР низького тиску.

В статті приводяться результати дослідження просторових, електричних і спектральних характеристик височастотного розряду повітря низького тиску між електродом на основі полікристалічної сполуки Ag_2S і електродом з нержавіючої сталі, а також результати дослідження оптичних характеристик тонких плівок, синтезованих на основі продуктів розпорошення сполуки Ag_2S і продуктів ВЧ – розряду в повітрі низького тиску.

I. Умови і техніка експерименту

Височастотний розряд низького тиску в повітрі ($p = 10$ Па) між електродом з суперіонного провідника на основі сполуки Ag_2S і електродом з нержавіючої сталі запалювався в розрядній камері, виготовленій з оргскла (рис.1). Масивні зразки полікристалів на основі суперіонного провідника Ag_2S були синтезовані в технологічній лабораторії хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Запалювання ВЧ розряду відбувалось за допомогою апарату для височастотної електрохірургії ЕН57М з наступними вихідними характеристиками: потужність, яка споживалась від електромережі не переважала 1.8 кВт, амплітуда напруги – 1 кВ, 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. Напруга подавалась на електрод, виготовлений з полікристалічного зразку суперіонного провідника – Ag_2S , а електрод з нержавіючої сталі був заземлений.

Осцилограми імпульсів напруги на розрядному

проміжку і осцилограми імпульсів струму реєструвались за допомогою широкосмугового емнісного дільника напруги, поясу Роговського та широкосмугового осцилографа 6ЛОР-04. Часове розділення цієї системи вимірювання характеристик електричних імпульсів складало 2-3 нс.

Для реєстрації спектрів випромінювання плазми височастотного розряду використовувався цифровий двоканальний спектрометр з компенсацією астигматизму «SL-40-2-1024USB». Робочий діапазон спектрометра: 200-1200 нм.

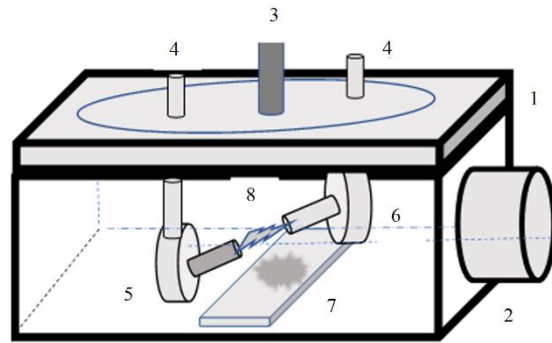


Рис. 1. Схема газорозрядного реактора: корпус розрядної камери, яка виготовлена з оргскла (1), вихідне кварцове вікно (2), штупер, який з'єднаний з вакуумно-газозмішувальною системою (3), височастотні вводи (4), електрод з досліджуваного матеріалу - Ag_2S (5), електроду з нержавіючої сталі (6), скляна підкладка для наплення тонких плівок нітриду срібла (7), розрядної області (8).

Більш детально методика і техніка експерименту наведена в [8].

Схема плазмохімічного реактора з газорозрядного синтезу тонких плівок на основі суперіонного провідника Ag_2S наведена рис.1. Віддаль між електродами складала 8 мм. ВР запалювався при перенапрузі розрядного проміжку, коли в ньому формується пучок електронів-втікачів. Під дією цього пучка і супутнього рентгенівського випромінювання розряд в повітрі при тиску 10 Па навіть при досить неоднорідному розподілі напруженості електричного поля між електродами з радіусами заокруглення напівсферичних робочих поверхонь (~ 10 мм), був досить однорідним. В сильному електричному полі на робочій поверхні електрода на основі сполуки Ag_2S відбуваються мікровибухи нановістер на поверхні електродів, що сприяло внесенню парів суперіонного провідника Ag_2S продуктів і їх розпаду (Ag, \dots) в плазму повітря низького тиску і осадженню їх на скляній підкладці в вигляді тонкої плівки.

При встановленні скляної підкладки на віддалі 8 мм від центру розрядного проміжку (рис.1) і часі горіння розряду 10-30 хвилин на підкладці фіксувалось осадження тонкої плівки з продуктів розпорошення матеріалу електродів та продуктів деструкції повітря в розряді. Одержані зразки тонких плівок досліджувались за допомогою спектрометру комбінаційного розсіювання світла «XploRA PLUS».

Світлини ВЧ-розряду одержувались з використанням цифрової фотокамери (час експозиції $\approx 1\text{с}$), світлини поверхні тонкої плівки одержувались при допомозі оптичного мікроскопу та фотокамери, при збільшенні системи – 1500.

При проведенні експериментальних досліджень використовувались цифровий двоканальний спектрометр з компенсацією астигматизму «SL-40-2-1024USB» і спектрометр комбінаційного розсіювання (раманівський) спектрометр «XploRA PLUS» центру колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія експериментальної та прикладної фізики» при ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

II. Просторові, електричні і спектральні характеристики

При поданні височастотної напруги на електрод з суперіонного провідника Ag_2S в середовищі повітря низького тиску ($p=10\text{ Па}$) запалюється дифузний, просторово-однорідний височастотний розряд. В сильному електричному полі в околі нановістер, які є на робочій поверхні невідполірованого полікристалічного електроду, починається інтенсивна автоелектронна емісія електронів, яка закінчується мікровибухом вістер і внесенням парів сполуки Ag_2S в міжелектродний проміжок ВЧ-розряду, які при руйнуванні в плазмі служать джерелом атомів і іонів срібла, а також сірки. Плазма виступає одночасно джерелом УФ- випромінювання і кластерів та наноструктур на основі сполуки Ag_2S і продуктів її деструкції, які поступають у навколишній простір, де розміщена скляна підкладка, на якій і формується тонка плівка на основі продуктів деструкції сполуки Ag_2S та плазми повітря низького тиску. Аналогічна картина спостерігалась нами і для перенапруженого наносекундного розряду атмосферного тиску в повітрі між електродами з міді [9].



Рис. 2. Вигляд височастотного розряду в повітрі при тиску $p = 10\text{ Па}$ і середній електричній потужності ВЧ-розряду – 300 Вт.

На рис.2 наведено світлину системи електродів ВР і розряд між ними при тиску повітря в розрядній камері – 10 Па. ВЧ-розряд між електродом з полікристалічної сполуки (Ag_2S) і електродом з нержавіючої сталі запалювався в дифузній формі, що зумовлено наявністю попередньої іонізації розрядного проміжку у вигляді потоку електронів-втікачів, рентгенівського і ультрафіолетового випромінювання, а також низьким тиском повітря. Такий вигляд ВЧ-розряду - це передумова одержання однорідних потоків розпиленої з поверхні електроду сполуки Ag_2S і продуктів її деструкції в плазмі, а також потоку УФ- випромінювання розряду і осадженню продуктів матеріалу електродів на скляній підкладці у вигляді тонкої плівки.

На рис. 3 наведена осцилограми імпульсів височастотної напруги, яка подавалась на полікристалічний електрод і розрядного струму. В даному експерименті максимальна амплітуда напруги досягала 1 кВ, а середня потужність на виході джерела живлення складала 300 Вт.

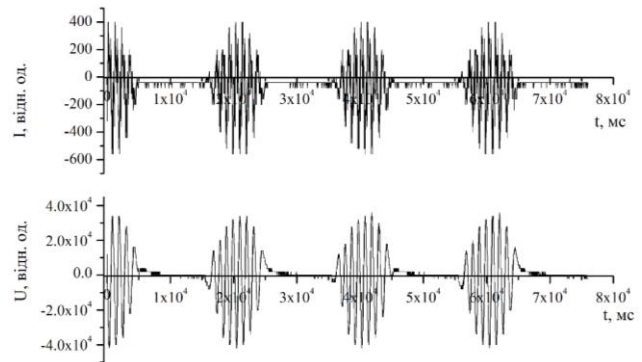


Рис. 3. Осцилограми напруги між електродами ВЧ-розряду і розрядного струму при тиску повітря 10 Па і віддалі між електродами 8 мм.

Спектр випромінювання плазми на основі суперіонного провідника і результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, однозарядного іона срібла, а також спектральних смуг молекули сірки у височастотному розряді приведені на рис.4 і в таблиці.

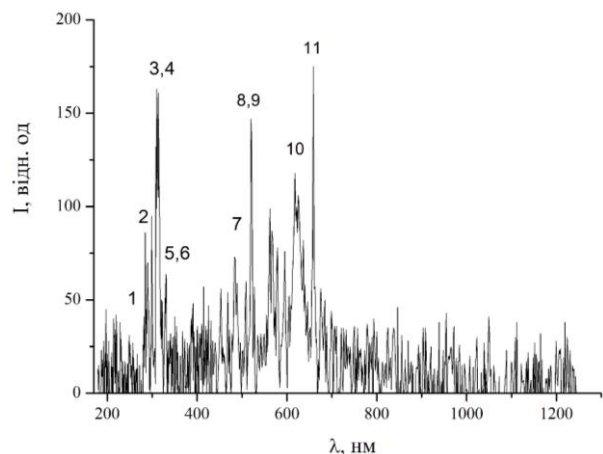


Рис. 4. Спектр випромінювання ВЧ-розряду між електродом з суперіонного провідника і електродом з нержавіючої сталі в повітрі при тиску $p = 10\text{ Па}$ ($W = 300\text{ Вт}$).

Таблиця 1.

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

№	λ табл., нм	I експ відн. од.	Об'єкт	$E_{нижн.}, eV$	$E_{верх.}, eV$	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	232,02	29	Ag II	5,70	11,05	$4d^9(^2D_{3/2})5s^2[3/2]_2$	$4d^9(^2D_{3/2})5p^2[5/2]_3$
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	$4d^9(^2D_{5/2})5d^2[7/2]_4$	$4d^9(^2D_{5/2})4f^2[9/2]_5$
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	$4d^{10}5s^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p^2P^{\circ}_{3/2}$

В [10] приведені результати дослідження електронної структури сполуки халькогеніду срібла Ag_2S як експериментально з використанням фотоелектронної спектроскопії, так і теоретично. При інжекції з поверхні полікристалічного електрода сполуки Ag_2S в плазму ВЧ – розряду вона легко руйнується електронами з вивільненням атомів срібла, які і збуджуються електронами ВЧ розряду (таблиця). Плазма, що досліджувалась, випромінює в спектральному діапазоні 230-340 нм. Основними джерелами випромінювання в УФ - спектральному діапазоні були атоми і однозарядні іони срібла, а в також смуги двохатомної молекули сірки. В видимій ділянці спектру випромінювання плазми також було на переходах атома і іона срібла, а також спостерігались окремі смуги молекули азоту[11].

На рис.5 приведені світлини синтезованої з продуктів розпорошення полікристалічного електрода в перенапруженому наносекундному розряді атмосферного тиску в повітрі тонкої плівки на поверхні скляної пластинки. Пластика встановлювалась на віддалі 8 мм від центру міжелектродного проміжку. Світлини поверхні синтезованих тонких плівок, приведені на рис.5 і 6, були одержані за допомогою оптичного мікроскопу із збільшенням в 1500 разів.

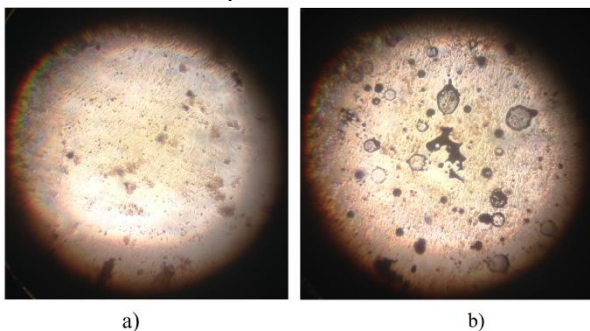


Рис. 5. Світлини різних ділянок поверхні тонкої плівки, синтезованої з продуктів деструкції полікристалічних електродів на основі суперіонного провідника Ag_2S в перенапруженому наносекундному розряді у повітрі ($p = 103$ кПа; $f = 1$ кГц; $d = 2$ мм).

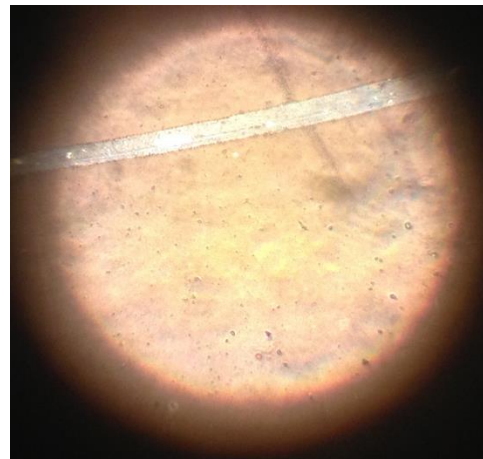


Рис. 6. Світлина поверхні тонкої плівки, синтезованої з продуктів деструкції полікристалічного електрода на основі суперіонного провідника Ag_2S в височастотному розряді низького тиску у повітрі ($p = 10$ Па; $f = 1,76$ МГц; $d = 8$ мм).

Як впливає з рис.5, поверхня плівок, синтезованих з продуктів деструкції сполуки Ag_2S в перенапруженому наносекундному розряді у повітрі атмосферного тиску, була досить однорідною. Ширина світлини по горизонталі складала 15 мкм. Проте на фоні однорідної поверхні плівки фіксувались часточки розпорошеного полікристалічного електрода мікронних розмірів.

На рис.6 наведено світлину поверхні плівки, яка була одержана з використанням продуктів деструкції полікристалічного електрода у ВЧ розряді у повітрі низького тиску. Як впливає з рис.6, поверхня синтезованої плівки значно однорідніша, ніж на рис.5 і на ній відсутні окремі фрагменти полікристалічного електрода.

Раманівські спектри тонкої плівки, синтезованої з продуктів ВР в повітрі при тиску $p = 10$ Па, приведені на рис.7. Там же приведено Раманівський спектр розсіювання тонкою плівкою з сполуки $AgNO_3$ [12].

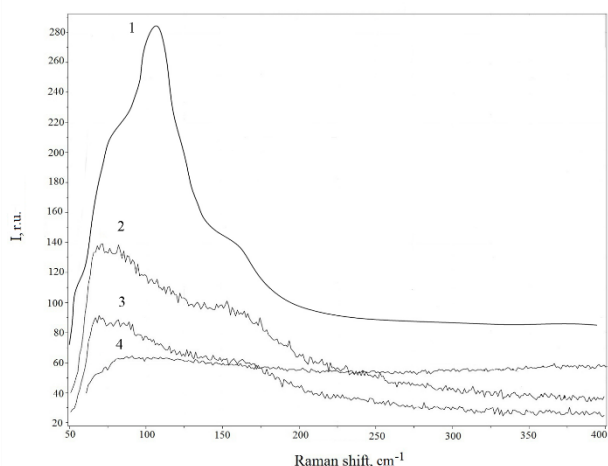


Рис. 7. Спектри комбінаційного розсіювання світла сполукою нітриду срібла і тонкою плівкою з розпорошеного полікристалічного електрода в наших дослідженнях:

1 – Раманівський спектр сполуки AgNO_3 [12], 2, 3 – спектри раманівського розсіювання світла, отримані з різних ділянок плівки, синтезованої на основі сполуки Ag_2S , яка була розпорошена в плазмі ВР у повітрі низького тиску, 4 – Раманівський спектр підкладки з скла.

З рис.7 випливає, що спектр комбінаційного розсіяння синтезованих нами плівок ідентичний до контрольного спектру сполуки AgNO_3 . Оскільки плівка нітриду срібла синтезована при автоматичному асистуванні УФ- випромінюванням плазми, то вона повинна володіти меншим опором в порівнянні з типовим синтезом таких плівок методом магнетронного розпорошення [2].

Висновки

Встановлено, що при розпорошенні електрода з полікристалічної сполуки Ag_2S у височастотному розряді низького тиску в повітрі на підкладці з діелектрика, встановленій біля системи електродів, синтезується тонка плівка на основі сполуки AgNO_3 .

Шуайбов Олександр Камілович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри квантової електроніки ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, alexander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

Миня Олександр Йосипович – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри квантової електроніки ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, oleksandr.minya@uzhnu.edu.ua

Грицак Роксолана Володимирівна – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри квантової електроніки ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, roksolana.gritsak@uzhnu.edu.ua

Малініна Антоніна Олександрівна – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри квантової електроніки ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, antonina.malinina@uzhnu.edu.ua

Гомокі Золтан Тиборович – молодший науковий співробітник кафедри квантової електроніки ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, zoltan.homoki@uzhnu.edu.ua

- [1] D.G. Batryshev, Ye. Yerlanuly, T.S. Ramazanov, M.K. Dosbolayev, M.T. Gabdullin, Elaboration of carbon nanowalls using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, *Materials Today: Proceedings* 5(11), 22764 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.088>.
- [2] Zhubo Liu, A.V. Rogacheva, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogacheva, D.L.Gorbachev, Xiaohong Jiang, A preparation of polyethylene coatings by pulse laser-assisted electron beam deposition, *Progress in Organic Coatings* 72(3), 321 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.05.003>.
- [3] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Effects of UV light irradiation and excess Zn addition on ZnO:Al film properties in sputtering process, *Thin Solid Films* 316, 85 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00394-0).
- [4] O.K. Shuaibov, M.P. Chuchman, L.L. Shymon, Spectroscopic study of the characteristics of silver laser plasma, *Ukrainian Journal of Physics* 49(9), 866 (2004).
- [5] A.K. Shuaibov, M.P. Chuchman, Spectroscopic diagnostics of the laser erosion plasma of an AgGaS_2 polycrystalline target, *Technical Physics* 75(1), 113 (2005); <https://link.springer.com/article/10.1134/1.1854834>.
- [6] Kuo-Hsiung Tseng, Meng-Yun Chung, Juei-Long Chiu, Antimicrobial property of nanosilver colloid prepared by electrical spark discharge method on *Aspergillus niger*, *Journal of Cluster Science* 29, 215 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1325-7>.
- [7] Kuo-Hsiung Tseng, Yur-Shan Lin, Yun-Chung Lin, Der-Chi Tien, L. Stobinski, Deriving optimized PID parameters of nano-Ag colloid prepared by electrical spark discharge method, *Nanomaterials* 10, 1091 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10061091>.
- [8] A. Shuaibov, A. Malinina, A. Malinin, Overstressed nanosecond discharge in gases at atmospheric pressure and its application for the synthesis of nanostructures based on transition metals. Monograph (Lap. Lambert Academic Publishing. Beau Bassin, Mauritius, 2021).

- [9] A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, Z.T. Gomoki, A.A. Malinina, A.N. Malinin, Study into synchronous flows of bactericidal ultraviolet radiation and transition oxides metals (Zn, Cu, Fe) in a pulsed gas discharge overvoltage reactor nanosecond discharge in the air, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 56(4), 510 (2020); <https://doi.org/10.3103/S106837552004016X>.
- [10] S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida, M. Mori, S. Savrasov, Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy, *Solid State Ionics* 158, 167 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00768-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00768-3).
- [11] O.K. Shuaibov, R.V. Hrytsak, R.P. Romanets, The III International Scientific and Practical Conference «Modern challenges to science and practice» (Varna, Bulgaria, 2022), p. 483.
- [12] I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, M. Schreiner, e-PS, Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database, 9, 1 (2012).

O.K. Shuaibov, O.Y. Minya, R.V. Hrytsak, A.O. Malinina, Z.T. Homoki

Investigation of conditions of synthesis of thin films of silver nitride (AgNO₃) in a high-frequency low-pressure discharge

Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine, alexander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

The results of studying the characteristics of a low-pressure high-frequency discharge in air ($p = 10$ Pa) for the synthesis of thin films from silver nitride, due to the ecton sputtering mechanism of a polycrystalline electrode from the compound Ag₂S, are presented. For the synthesis of thin films based on the AgNO₃ compound, the phenomenon of explosive emission of natural inhomogeneities on the surface of a polycrystalline electrode was used, in which, as a result of the destruction of electrodes from the Ag₂S superionic conductor, a silver vapor flow was formed, which, after interaction with a low-density air plasma, condensed in the form of silver nitride on placed near a dielectric substrate. The resulting films can be used in medicine, biotechnology, biomedical engineering, and agriculture.

Keywords: high-frequency discharge, thin films, silver nitride, radiation spectrum, plasma.