



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **73012** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
B82B 3/00
H01L 21/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 01395</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.02.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.09.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2012, Бюл.№ 17</p>	<p>(72) Винахідник(и): Байрачний Борис Іванович (UA), Ляшок Лариса Василівна (UA), Токарева Ірина Анатоліївна (UA), Сьомкіна Олена Володимирівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ, ЯКІ МІСТЯТЬ НАНОСТРУКТУРОВАННИЙ ТРИОКСИД ВОЛЬФРАМУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання тонких плівок оксиду алюмінію, які містять наноструктурований триоксид вольфраму включає одержання поруватих оксидних плівок шляхом двостадійного анодування алюмінію з подальшим заповненням пор матриці. Заповнення пор проводять просоченням у розчині вольфрамату амонію з подальшим сушінням зразків та термічним розкладом солі до триоксиду вольфраму при температурі 450-500 °С протягом 30-40 хв.

UA 73012 U

Корисна модель належить до області нанотехнологій і може бути використана при виготовленні чутливих елементів напівпровідникових газових сенсорів для детектування NO_x .

Відомий спосіб одержання тонких плівок, що містять наноструктурований діоксид олова [1]. Заповнення пор пористих плівок наноструктурованого оксиду алюмінію металевим оловом проводять електрохімічним методом у розчині наступного складу: сульфатнокисле олово 20 г/л; сульфосаліцилова кислота 20 г/л; сульфатна кислота 9 г/л. Після обробки зразки промивають, сушать, а потім піддають випалу на повітрі при температурі 250-450 °С протягом 40-90 хв. При цьому металеве олово окиснюється з утворенням діоксиду олова.

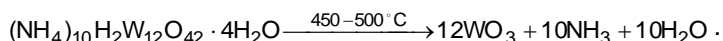
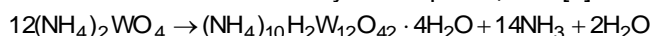
Такий спосіб досить ефективний для одержання однорідних наноструктур діоксиду олова. Недоліками даного метода є перебіг конкуруючих реакцій (наприклад, виділення водню) на стадії заповнення пор плівки Al_2O_3 , які сприяють руйнуванню оксидної матриці. Крім того, сенсори на основі SnO_2 не відрізняються високою селективністю, оскільки мають більшу або меншу чутливість майже до усіх газів [2].

Також відомий спосіб отримання наноструктур напівпровідника [3]. Цей спосіб був вибраний як найближчий аналог. Суть методу полягає у формуванні пористої матриці оксиду алюмінію з подальшим осадженням в пори напівпровідникових матеріалів. Формування матриці проводять шляхом двостадійного анодного окиснення алюмінію до утворення упорядкованої нанопористої структури. Напівпровідник (сполуки, що входять в ізоелектронний ряд германію, переважно германій, арсенід галію, селенід цинку та інші) осаджують методом термічного випаровування матеріалу в умовах надвисокого вакууму ($\approx 10^{-7}$ Па). Порошок матеріалу засипають у випарник, підключений до двох високоточних контактів. На контакти подають струм до 100 А для розігріву випарника до робочої температури 1500 °С. Матеріал випаровують та осаджують в матрицю пористого оксиду алюмінію. Даний спосіб дозволяє синтезувати наноструктурований напівпровідник в матриці анодного оксиду алюмінію, однак реалізується він у досить енергетично затратних умовах (при високій температурі та тиску). Також слід зазначити, що запропоновані напівпровідники мають недостатньо високу селективність при взаємодії з молекулами газової фази.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу отримання тонких плівок оксиду алюмінію, які містять наноструктурований триоксид вольфраму та являють собою композитний матеріал з розвиненою питомою поверхнею напівпровідника, що забезпечує високу чутливість і селективність при детектуванні NO_x .

Поставлена задача вирішується тим, що, згідно з корисною моделлю, заповнення пор сформованої наноструктурованої матриці оксиду алюмінію напівпровідниковим матеріалом пропонується проводити просоченням у розчині вольфрамату амонію з подальшим сушінням зразків та термічним розкладом солі при температурі 450-500 °С протягом 30-40 хв. до утворення в порах матриці WO_3 , що є напівпровідником n-типу, та виявляє високу чутливість і селективність до акцепторного газу NO_x .

Процес синтезу триоксиду вольфраму в матриці пористого наноструктурованого оксиду алюмінію можна описати наступними реакціями [4]:



Спосіб, згідно з корисною моделлю, реалізується наступним чином.

Приклад

Плівки пористого анодного оксиду алюмінію з високоупорядкованою структурою формували за методикою двостадійного окиснення [5].

Як вихідний матеріал для синтезу анодних плівок Al_2O_3 використовували алюмінієву фольгу (99,99 %). Умови процесу електролізу наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Електроліт	Концентрація розчину, М	Напруга, В	Густина струму, mA/cm^2	Температура, °С
$(\text{COOH})_2$	0,5	50	10	2-А

Для рівномірного формування оксидної плівки на всій поверхні алюмінієвої підкладки електроліт ретельно перемішували за допомогою механічної мішалки.

Просочення синтезованого наноструктурованого анодного оксиду алюмінію здійснювали у насиченому розчині вольфрамату амонію. Далі одержані зразки сушили при температурі (20-22)°С, при цьому кристалізувався паравольфрамат амонію (ПВА).

Наступний етап - термічний розклад ПВА, що проводили в атмосфері повітря в муфельній печі при температурі (450-500)°C протягом 30-40 хв.

Такий спосіб дозволяє синтезувати напівпровідниковий композит на основі наноструктурованого оксиду алюмінію, параметри якого наведені в таблиці 2.

5

Таблиця 2

Поверхня зразка, см ²	Товщина зразка, мкм	Кількість пор	Об'єм пор, см ³	Теоретична маса WO ₃ , мг	Практична маса WO ₃ , мг
2	15	21·10 ⁹	0,5·10 ⁻³	1,69	1,74

Стехіометрію складу напівпровідника, сформованого в порах оксидної матриці, контролювали за допомогою методу рентгеноелектронної спектроскопії.

10 Перевагою патентуемого способу у порівнянні з найближчим аналогом та іншими відомими методами одержання тонких плівок оксиду алюмінію, які містять наноструктурований напівпровідник є підвищення технологічності за рахунок виключення енерговитратних процесів, а також можливість отримати композитну систему Al₂O₃-WO₃ з заданими контрольованими параметрами.

Джерела інформації:

- 15 1. пат. RUN№ 2379784 02.12.2008
 2. Арутюнян В.М. Микроэлектронные технологии - магистральный путь для создания твердотельных сенсоров. // Микроэлектроника, 1991. - Т. 20, №4. - С. 331-355.
 3. пат. RUN№ 2385835 23.10.2008
 4. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов -М.: Металлургия, 1991.-
 20 432 с.
 5. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science, 1995. - vol. 268. - pp. 1466-1468.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

25

Спосіб отримання тонких плівок оксиду алюмінію, які містять наноструктурований триоксид вольфраму, що включає одержання поруватих оксидних плівок шляхом двостадійного анодування алюмінію з подальшим заповненням пор матриці, який **відрізняється** тим, що заповнення пор проводять просоченням у розчині вольфрамату амонію з подальшим сушінням зразків та термічним розкладом солі до триоксиду вольфраму при температурі 450-500 °C протягом 30-40 хв.

30

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601