Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 12, pp. 1163–1172
https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1163
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 52.80.-s, 52.80.Mg, 52.80.Tn, 78.30.Hv, 79.60.Jv, 81.15.Gh, 82.33.Ya

Умови газорозрядної синтези тонких плівок оксиду Вольфраму з імпульсної плазми на основі газопарової суміші «кисень–вольфрам»

О. К. Шуаібов, Р. В. Грицак, О. Й. Миня, Р. М. Голомб,
З. Т. Гомокі

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна

Наведено електричні й оптичні характеристики перенапруженого наносекундного розряду (ПНР) між електродами з вольфраму в кисні ($p = 101$, 13,3 кПа). Утворення кластерів і наночастинок оксиду Вольфраму в плазмі ПНР відбувалося в процесі внесення парів вольфраму в розрядний проміжок під час мікровибухів природніх неоднорідностей поверхні електрод у сильному електричному полі розряду й утворення ектонів. Це створювало передумови для синтези тонких плівок оксиду Вольфраму (WO_3), які можуть осаджуватися на скляній підкладинці, встановленій поблизу розрядного проміжку. Досліджувались осцилограми імпульсів напруги та струму, імпульсна потужність і енергетичні внески в плазму за розрядний імпульс, а також спектральні характеристики ПНР. Встановлено основні збуджені складові плазми парогазової суміші на основі вольфраму та кисню. Методом мікрорамановової спектроскопії синтезованих плівок показано, що вони складаються з оксиду Вольфраму (WO_3).

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, вольфрам, кисень, плазма, наночастинки, тонкі плівки.

Corresponding author: Oleksandr Kamilovych Shuaibov
E-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

DVNZ 'Uzhgorod National University',
3 Narodna Sq., UA-88000, Uzhgorod, Ukraine

Citation: O. K. Shuaibov, R. V. Hrytsak, O. Yo. Mynya, R. M. Holomb, and Z. T. Homoki, Conditions for Gas-Discharge Synthesis of Thin Films of Tungsten Oxide from Pulsed Plasma Based on the Gas–Vapour Mixture 'Oxygen–Tungsten', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1163–1172 (2024) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.46.12.1163

The electrical and optical characteristics of an overvoltage nanosecond discharge (OND) between the tungsten electrodes in oxygen ($p = 101$, 13.3 kPa) are presented. The formation of clusters and nanoparticles of tungsten oxide within the OND plasma is occurred during the introduction of tungsten vapour into the discharge gap, resulting from microexplosions of natural inhomogeneities on the electrode surface within the strong electric-discharge field, along with the formation of ectons. This creates the conditions for synthesizing thin films of tungsten oxide (WO_3), which could be deposited onto a glass substrate placed near the discharge gap. Oscillograms of the voltage and current pulses, pulse power and energy contributions to the plasma per discharge pulse, as well as the spectral characteristics of the OND, are studied. The primary excited components of the plasma of a tungsten–oxygen vapour–gas mixture are identified. Micro-Raman spectroscopy of the synthesized films reveals that they consist of tungsten oxide (WO_3).

Key words: overvoltage nanosecond discharge, tungsten, oxygen, plasma, nanoparticles, thin films.

(Отримано 20 березня 2024 р.; остаточн. варіянт — 6 травня 2024 р.)

1. ВСТУП

Для високовольтних наносекундних і субнаносекундних розрядів між металевими електродами за міжелектродної віддалі $d = 1$–3 мм, коли вони запалювалися в режимі перенапруженого наносекундного розряду (ПНР), характерним було інтенсивне розпорошення матеріялу електрод. Тому в спектрах випромінення такої плазми спостерігались інтенсивні спектральні лінії матеріялу електрод; як правило, це — випромінювання атомів і однозарядних йонів [1, 2]. Для ПНР у повітрі атмосферного тиску із $d = 10$ мм емісійні характеристики плазми в УФ-діяпазоні спектру визначалися випромінюванням смуг другої додатньої системи молекули Нітроґену (280–390 нм), радикалів гідроксилу (OH), оксидів Нітроґену (NO), смугами нітриду Карбону (CN), окремими спектральними лініями атомів і однозарядних йонів Нітроґену й Оксиґену, а випромінювання спектральних ліній матеріялу електрод не проявлялося [3]. Зі зменшенням величини d і під час роботи в режимі перенапруги міжелектродного проміжку в спектрах випромінювання такої плазми появляються спектральні лінії матеріялу електрод, а в плазмі фіксуються «електрони-втікачі», які переходять у режим неперервного пришвидшення [4]. Під дією пучка «електронів-втікачів» і супутнього йому Рентґенового випромінення, які виконують роль передйонізації, в розрядних проміжках навіть з неоднорідним розподілом напруженості електричного поля формується достатньо однорідний ПНР, який може бути використаний для розробок УФ-ламп з малим об'ємом плазмового середовища ($V < 10$ мм^3) і напорошення тонких плівок різного складу [5].

В статті [6] повідомлялося про застосування оксидів тяжкотопких металів (WO_3, MoO_3) для оборотньої зміни кольору тонких плівок за рахунок окиснювально-відновних реакцій, якщо до них прикласти невелику зовнішню напругу. Синтеза подібних тонких наноструктурованих плівок проводилася переважно хемічними методами або методом вибуху тонких дротин [7]. Так, методом електровибуху провідників Ti й W у повітрі синтезовано оксиди у вигляді мікро- та нанорозмірних порошків. Рентґенофазова аналіза показала, що єдиним продуктом руйнування провідників з титану був діоксид TiO_2, а за електровибуху вольфрамових провідників утворювалася суміш порошків $WO_3 + W_2O_7$, в якій переважало утворення вольфрамового ангідриду WO_3 зі слідами вольфраму.

Водночас, можливості реґулювання характеристик синтезованих тонких плівок на основі Вольфраму й Оксиґену, а також відповідних порошків були обмеженими.

Систематичні дослідження синтези сполук Вольфраму з Оксиґеном за ектонного механізму ерозії вольфрамових електрод у кисневмісних газах [8] у ПНР відсутні. Перші результати таких досліджень були опубліковані в тезах конференції [9].

Для оптимізації синтези тонких плівок на основі сполук Вольфраму з Оксиґеном важливо провести оптимізацію роботи подібного газорозрядного реактора з використанням кисню.

В даній статті наведено результати дослідження електричних і оптичних характеристик ПНР між електродами з вольфраму в кисні, що може бути застосовано для синтези тонких плівок оксиду Вольфраму, а також результати дослідження синтезованих плівок методом мікрораманової спектроскопії розсіяння світла.

2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження характеристик ПНР в кисні проводилося з використанням розрядної камери, виготовленої з оргскла (рис. 1). Блок-схему експериментальної устатковини наведено в [1]. Віддаль між електродами, виготовленими з вольфраму, складала $d = 2$ мм.

Для запалювання ПНР на вольфрамові електроди розрядної камери подавалися біполярні імпульси високої напруги тривалістю у 100–150 нс й амплітудою у $\pm$ (20–40) кВ. Частота слідування імпульсів напруги знаходилася в діяпазоні 80–1000 Гц.

Розрядний проміжок був перенапружений, що створювало сприятливі умови для формування пучка «електронів-втікачів» високої енергії та супутнього Рентґенового випромінення [3].

Систему реєстрації характеристик ПНР наведено в [1].

Розрядна камера відкачувалася форвакуумною помпою до залишкового тиску у 10 Па, а після в камеру напускали кисень до тиску у 101 кПа. Діяметер циліндричних електрод з вольфраму складав 5 мм, а

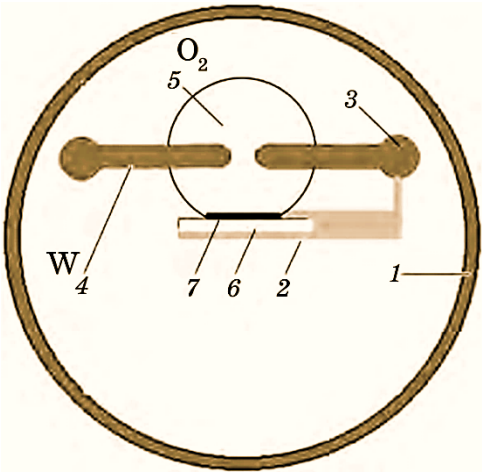

Рис. 1. Схема розрядної камери, системи електрод ПНР і пристрою для осадження тонких плівок оксиду Вольфраму з плазми: корпус розрядної камери (*1*); система фіксації підкладинки для напорошення тонких плівок (*2*); система реґулювання міжелектродної віддалі (*3*); електроди, виготовлені з вольфраму (*4*); зона осадження тонких плівок (*5*); підкладинка зі скла (*6*); тонка плівка (*7*).

Fig. 1. Schematic of the discharge chamber, the OND electrode system, and the apparatus for depositing thin films of tungsten oxide from plasma: discharge chamber body (*1*); substrate fixation system for thin-film deposition (*2*); interelectrode-distance adjustment system (*3*); tungsten electrodes (*4*); thin-film deposition zone (*5*); glass substrate (*6*); thin film (*7*).

радіюс заокруглення їхньої робочої торцевої поверхні був однаковим і дорівнював 3 мм.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ УФ-ВИПРОМІНЮВАЧА

За атмосферного тиску повітря й кисню та віддалі між електродами $d = 2$ мм ПНР мав вигляд яскравої центральної частини діяметром близько 2 мм і ряду більш слабких струменів плазми, що відходили від його центральної частини.

Осцилограми напруги й струму та імпульсну потужність для ПНР між електродами з вольфраму за різних тисків кисню із величиною напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора імпульсів напруги наносекундної тривалости у 13 кВ наведено на рис. 2.

Осцилограми напруги й струму були в формі згасних у часі осциляцій тривалістю близько 80–100 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження. Повна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розря-

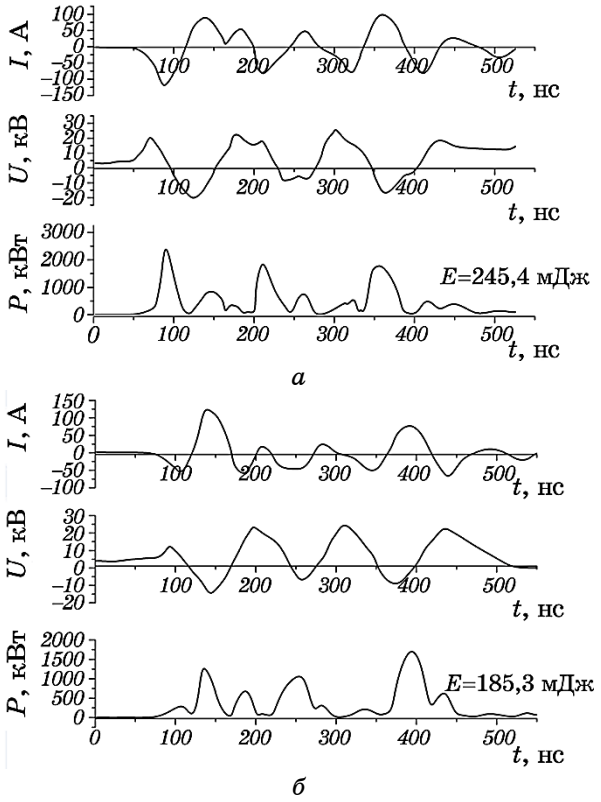

Рис. 2. Осцилограми струму й напруги та імпульсна потужність ПНР між електродами з вольфраму за тисків кисню у 101 кПа (*а*) і 13,3 кПа (*б*).

Fig. 2. Oscillograms of current, voltage and pulse power of the OND between the tungsten electrodes at oxygen pressures of 101 kPa (*a*) and 13.3 kPa (*б*).

дного струму сягала 500 нс. За такого коливного характеру осцилограм струму створюються найбільш оптимальні умови розпорошення вольфрамових електрод. Частота хвиль струму всередині цуґу складала близько 5–10 МГц.

Для ПНР за тиску кисню у 101 кПа амплітуда напруги одної полярности на електродах досягалася в початковій стадії розряду та складала ≅ 20 кВ, а струму — близько 100 А. Максимальна імпульсна потужність ПНР, водночас, досягала 2,4 МВт в часовому інтервалі 80–90 нс від початку його запалювання, а енергія в окремому електричному імпульсі складала 245,4 мДж.

Зі зменшенням тиску кисню до 13,3 кПа максимальна амплітуда першого додатнього імпульсу напруги зменшувалася до 12 кВ, а максимальна амплітуда першого неґативного імпульсу струму зменшувалася до 50 А. Максимальна імпульсна потужність ПНР за

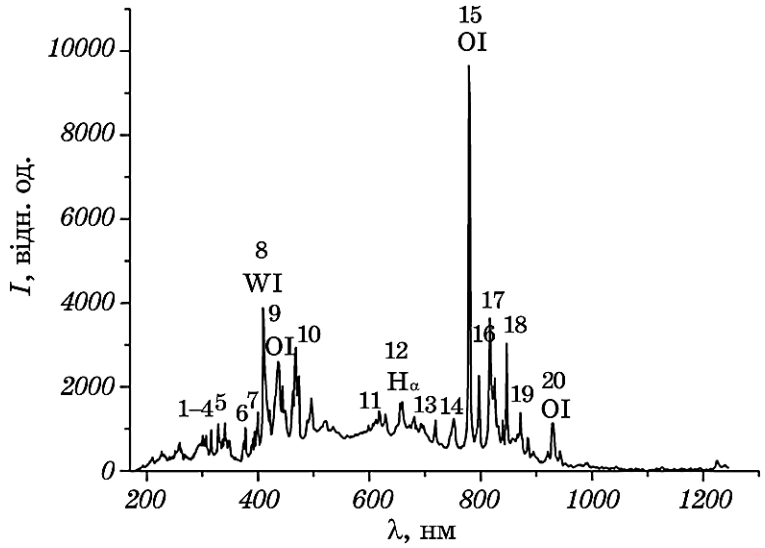

Рис. 3. Спектер випромінення ПНР між електродами з вольфраму за тиску кисню у 101 кПа (f = 1000 Гц, d = 2 мм).

Fig. 3. The emission spectrum of the OND between the tungsten electrodes at an oxygen pressure of 101 kPa (f = 1000 Hz, d = 2 mm).

пониженого тиску кисню досягала 1,25 МВт в часовому інтервалі 130–140 нс від початку запалювання розряду, а енергія в окремому електричному імпульсі зменшувалася до 185,3 мДж.

Спектер випромінення плазми ПНР в газопаровій суміші «кисень–вольфрам» наведено на рис. 3, а результати його ідентифікації — в табл. 1. Для розшифровки спектру випромінення плазми були

ТАБЛИЦЯ 1. Результати ідентифікації спектру випромінення плазми ПНР між електродами з вольфраму за тиску кисню у 101 кПа і частоти слідування імпульсів напруги у 1000 Гц.

TABLE 1. Results of plasma emission-spectrum identification for the OND between the tungsten electrodes at an oxygen pressure of 101 kPa and a voltage-pulse repetition rate of 1000 Hz.

№	$\lambda_{табл}$, нм	$I_{експ}$ відн. од.	Об'єкт	$E_{нижн}$, еВ	$E_{верх}$, еВ	Терм$_{нижн}$	Терм$_{верх}$
1	313,48	967	O II	25,65	29,60	$3p\,^4D^0$	$4s\,^4P$
2	328,75	1110	O II	25,84	29,61	$2s^2 2p^2(^3P)3p\ ^4P_{5/2}$	$2s^2 2p^2(^3P)4s\ ^4P_{5/2}$
3	339.02	1130	O II	25,28	28,94	$2s^2 2p^2(^3P)3p\ ^2S_{1/2}$	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2P_{3/2}$

Продовження ТАБЛИЦІ 1.

Continuation of TABLE 1.

№	$\lambda_{табл}$, нм	$I_{експ}$ відн. од.	Об'єкт	$E_{нижн}$, еВ	$E_{верх}$, еВ	Терм$_{нижн}$	Терм$_{верх}$
4	347,06	724	O II	26,24	29,82	$2s^22p^2(^3P)3p\ ^2D_{5/2}$	$2s^22p^2(^3P)4s\ ^2P_{3/2}$
5	374,94	713	O II	22,99	26,30	$2s^22p^2(^3P)3s\ ^4P_{5/2}$	$2s^22p^2(^3P)3p\ ^4S_{3/2}$
6	395,53	931	W I	2,43	5,57	$5d^5(^4G)6s\ ^5G_6$	$5d^4\ 6s(^6D)7s\ ^5D_6$
7	400,87	1385	W I	0,365	3,45	$5d^5(^6S)6s\ ^7S_3$	$5d^5(^6S)6p\ ^7P_4$
8	407,43	3871	W I	0,365	3,40	$5d^5(^6S)6s\ ^7S_3$	$5d^5(^6S)6p\ ^7P_3$
9	436,83	2596	O I	9,52	12,36	$3s\ ^3S^0$	$4p\ ^3P$
10	464,91	2934	O II	22,99	25,66	$2s^22p^2(^3P)3s\ ^4P_{5/2}$	$2s^22p^2(^3P)3p\ ^4D_{7/2}$
11	615,81	1422	O I	10,74	12,75	$2s^22p^3(^4S)3p\ ^5P_3$	$2s^22p^3(^4S)4d\ ^5D_4$
12	656,27	292	H_α	10,20	12,09	$2p\ ^2P^0_{1/2}$	$3d\ ^2D_{3/2}$
13	715,67	1200	O I	12,72	14,46	$2s^22p^3(^2D)3s\ ^1D_2$	$2s^22p^3(^2D)3p^1D_2$
14	748,06	1165	O I	14,12	15,78	$3s''\ ^3P$	$3p''\ ^3D$
15	777,19	9649	O I	9,14	10,74	$2s^22p^3(^4S^\circ)3s\ ^5S^\circ_2$	$2s^22p^3(^4S)3p\ ^5P_3$
16	796,33	2256	O III	45,47	47,03	$2s^22p(^2P^\circ)4p\ ^3D_3$	$2s^22p(^2P^\circ)4d\ ^3D^\circ_3$
17	817,21	2691	O III	44,46	45,98	$2s^22p(^2P^\circ)4s\ ^1P^\circ_1$	$2s^22p(^2P^\circ)4p\ ^1D_2$
18	844,63	3032	O I	9,52	10,98	$2s^22p^3(^4S^\circ)3s\ ^3S^\circ_1$	$2s^22p^3(^4S^\circ)3p\ ^3P_2$
19	882,04	784	O I	12,72	14,13	$2s^22p^3(^2D^\circ)3s\ ^1D^\circ_2$	$2s^22p^3(^2D^\circ)3p\ ^1F_3$
20	926,60	1121	O I	10,74	12,07	$2s^22p^3(^4S^\circ)3p\ ^5P_3$	$2s^22p^3(^4S^\circ)3d\ ^5D^\circ_4$

використані довідники [10, 11].

В ПНР у газопаровій суміші «кисень–вольфрам», крім трьох ліній атома Вольфраму (№ 6–8; табл. 1) спостерігалися переважно спектральні лінії O I, O II, O III, а також достатньо інтенсивна лінія атому Гідроґену (H_α), наявність якої в спектрах випромінення зумовлено домішками парів води у кисні технічної чистоти та робо-

тою в умовах форвакуумного відкачування розрядної камери (залишковий тиск повітря — 5–10 Па).

4. СПЕКТРИ РАМАНОВОГО РОЗСІЯННЯ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЕННЯ ТОНКИМИ ПЛІВКАМИ ОКСИДУ ВОЛЬФРАМУ

Раманові спектри плівки, синтезованої з продуктів ПНР між електродами з вольфраму за атмосферного тиску кисню, наведено на рис. 4 і 5. Спектри реєструвалися з острівців розмірами у 3–10 мкм, які складалися з синтезованої у плазмі сполуки на основі Вольфраму й Оксиґену. Ідентифікація Раманових спектрів розсіяння випромінення лазерів проводилася з використанням праць [12–16]. Основна частина синтезованих острівців мала характерні розміри у 3×3 мкм^2 і на світлинах вони були темного кольору. Їхній Раманів спектер наведено на рис. 4. На рисунку 5 наведено Раманів спектер для острівцевих плівок з типовими розмірами у 3×10 мкм^2, які були світлішими.

Смуги, наведені на рис. 4, спостерігалися в працях [12, 13]. Смуга за довжини хвилі $\lambda = 263$ см$^{-1}$ відповідає O–W–O-модам зв'язку W–O–W (модам вигину) зв'язування Оксиґену; смуги за $\lambda = 706$ см$^{-1}$ і $\lambda = 805$ см$^{-1}$ належать до W–O-розтягування. Піки за довжинах хвиль $\lambda = 706$ см$^{-1}$ і $\lambda = 805$ см$^{-1}$ можуть бути пов'язані з симетричними та несиметричними коливаннями зв'язків W^{6+}–O (модам розтягування) в октаедричному блоці WO_6 [14, 15]. Зсуви максимумів

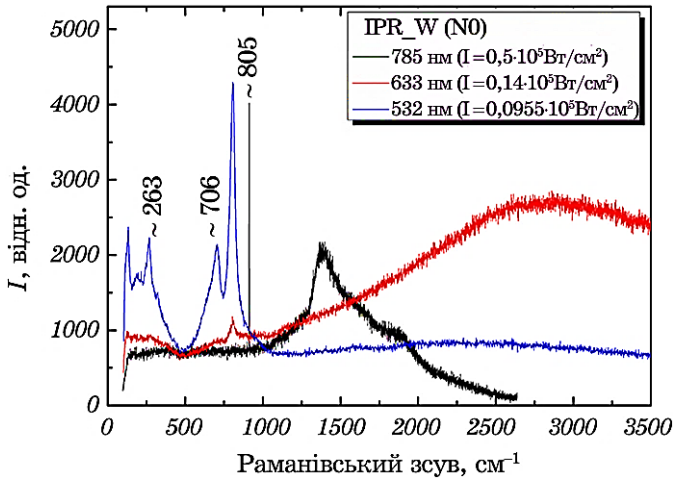

Рис. 4. Спектер Раманового розсіяння світла острівцями першого типу.

Fig. 4. Raman scattering spectrum of the first-type islands.

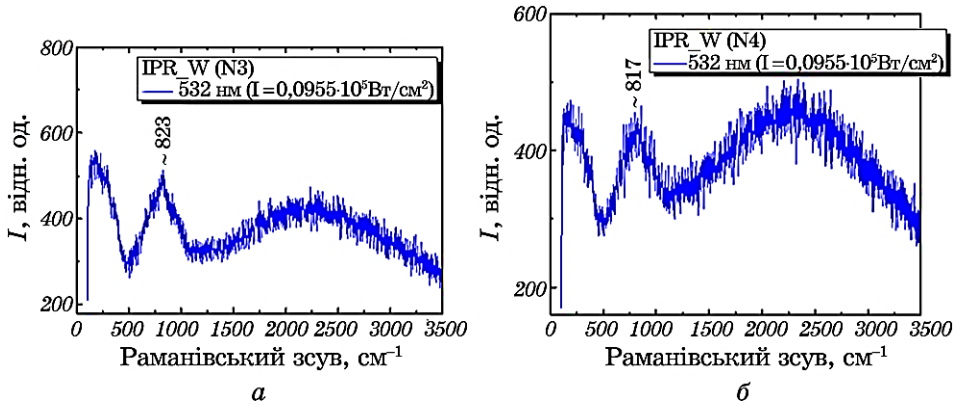

Рис. 5. Спектер Раманового розсіяння світла острівцями другого типу.

Fig. 5. Raman scattering spectrum of the second-type islands.

піків смуг від максимумів, яких наведено в працях інших авторів, можуть бути пов'язані з формуванням структури WO_{3-x} за рахунок створення Оксиґенових вакансій [15].

Під час дослідження острівців другого типу (рис. 5) з використанням випромінення лазера на $\lambda = 532$ нм спостерігалися смуги в областях $\lambda = 200–400$ см$^{-1}$ і $\lambda = 600–850$ см$^{-1}$. Смуги в діяпазоні $\lambda = 200–400$ см$^{-1}$ пов'язані з режимами вигину O–W–O. Також спостерігалася високочастотна смуга між смугами з довжинами хвиль $\lambda = 600$ і 1000 см$^{-1}$, що пов'язане з режимами розтягування W–O [16]. Даний спектер є аналогічним спектру, наведеному в праці [16].

5. ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що за атмосферного тиску кисню між електродами з вольфраму із міжелектродною віддаллю у 2 мм запалювався однорідний ПНР з максимальною амплітудою напруги одної полярности до 30 кВ і струму до 100 А з тривалістю цуґу в межах 500 нс і частотою всередині цуґу у 5–10 МГц, що є оптимальним для руйнування поверхні електрод і синтези тонких плівок з такої плазми. Максимальна імпульсна потужність ПНР складала 1500 кВт (за $p = 13{,}3$ кПа) і 2200 кВт (за $p = 101$ кПа), а найбільші енергії в одному електричному імпульсі сягали 185,3 і 245,4 мДж відповідно, тобто зменшення тиску кисню приводило до значного зменшення енергетичних характеристик ПНР.

Дослідження спектральних характеристик плазми ПНР в газопаровій суміші «кисень–вольфрам» показало, що найбільш інтенсивними в спектрах були лінії атомів і йонів Оксиґену; зменшення частоти слідування імпульсів струму з 1000 до 80 Гц приводило до

значного зменшення інтенсивности всіх спектральних ліній.

Дослідження синтезованих в експерименті плівок методою мікрорамановоі спектроскопії показало, що вони складаються з оксиду Вольфраму WO_3 та з окремих острівців двох типів із розмірами у 3×3 і 3×10 мкм^2.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Prog. Phys. Met.*, **22**, No. 3: 382 (2021).
2. E. Kh. Bakst, V. F. Tarasenko, Yu. V. Shut'ko, and M. V. Erofeev, *Quantum Electron.*, **42**, No. 2:153 (2012).
3. D. Z. Pai, D. L. Lacoste, and C. O. Laux, *Plasma Souces Sci. Technol.*, **19**: 065015 (2010).
4. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
5. T. E. Itin and A. Voloshko, *Appl. Phys. B*, **113**, No. 3: 473 (2013).
6. Y. Shi and Y. Zang, *Chem. Eng. J.*, **335**: 942 (2019).
7. Yu. O. Adamchuk, L. Z. Boguslavskii, A. N. Yushchishina, and A. V. Sinchuk, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **59**: 798 (2023).
8. Г. А. Месяц, *Успехи физических наук*, **165**, № 6: 601 (1995); G. A. Mesyats, *Usp. Fiz. Nauk.*, **165**, No. 6: 601 (1995) (in Russian).
9. М. І. Ватрала, О. К. Шуаібов, О. Й. Миня, Р. В. Грицак, З. Т. Гомокі, *Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України»* (Ужгород, Україна), с. 128 (2022); M. I. Vatrala, O. K. Shuaibov, O. Y. Mynia, R. V. Hrytsak, and Z. T. Homoki, *Proceedings of the 30th Anniversary Conference of the Institute of Electron Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine* (Uzhgorod, Ukraine), p. 128 (2022) (in Ukrainian).
10. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer: 1968).
11. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*.
12. T. Sarmah, N. Aomoa, G. Bhattacharjee, S. Sarma, B. Bora, D. N. Srivastava, H. Bhuyan, M. Kakati, and G. De Temmerman, *J. Alloys Comp.*, **725**: 606 (2017).
13. Wei Hao Lai, Lay Gaik Teoh, Yen Hsun Su, Jiann Shieh, and Min Hsiung Hon, *J. Alloys Comp.*, **438**, Nos. 1–2: 247 (2007).
14. P. J. Boruah, R. R. Khanikar, and H. Bailung, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **40**: 1019 (2020).
15. F. Fang, J. Kennedy, J. Futter, T. Hopf, A. Markwitz, E. Manikandan, and G. Henshaw, *Nanotechnology*, **22**: 335702 (2011).
16. D. Dellasega, S. M. Pietralunga, A. Pezzoli, V. Russo, L. Nasi, C. Conti, M. J. Vahid, A. Tagliaferri, and M. Passoni, *Nanotechnology*, **26**: 365601 (2015).