

2. Berger, L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current / L. Berger // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 13. – P. 9353–9358.
3. Lv, G. Modeling of magnetization precession in spin-torque nano-oscillators with a tilted polarizer / G. Lv [et al.] // AIP Advances. – 2015. – Vol 5. – P. 077171.
4. Micromagnetic modeling of nanocontact spin-torque oscillators with perpendicular anisotropy at zero bias field / V. Puliafito [et al.] // IEEE Trans. Magn. – 2008. – Vol. 44. – P. 2512–2515.
5. Кухарев, А. В. Колебания намагниченности в наноструктуре ферромагнетик/ немагнитный металл/ ферромагнетик под действием поляризованного по спину тока / А. В. Кухарев, А. Л. Данилюк, В. Е. Борисенко // Микроэлектроника. – 2012. – Т. 41, № 1. – С. 9–19.
6. Звездин, А. К. Обобщенное уравнение Ландау–Лифшица и процессы переноса спинового момента в магнитных наноструктурах / А. К. Звездин, К. А. Звездин, А. В. Хвальковский // УФН. – 2008. – Т. 178, № 4. – С. 436–442.
7. Vansteenkiste A. The design and verification of MuMax3 / A. Vansteenkiste [et al.] // AIP Advances. – 2014. – Vol 4. – P. 107133.
8. Xiao, J. Boltzmann test of Slonczewski's theory of spin-transfer torque / J. Xiao, A. Zangwill, M. Stiles // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 172405.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ CuO И CuO , ЛЕГИРОВАННЫХ Zn ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЦИНКА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

**М. Н. Коваленко¹, Н. А. Алексеенко², Е. С. Воронай¹,
Л. С. Рутковская¹, А. П. Зажогин¹**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4,
220030, Минск, Беларусь, e-mail: zajogin_an@mail.ru*

²⁾ *Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь
e-mail: alekseenkon@rambler.ru*

Изучено влияние энергии и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из CuO и CuO легированных ZnO , с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок из меди М2 и цинка Ц0 на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Резистор напыляется на дорожку шириной 300 мкм, изготовленную в медной фольге на мишени из фольгированного стеклотекстолита. Проведены исследования влияния количества импульсов на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового составов лазерного факела направляемого на подложку. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; оксиды цинка; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF OBTAINING GAS-SENSITIVE THIN-FILM RESISTORS FROM CuO AND CuO, DOPED WITH ZINC DURING LASER SPRAYING OF COPPER AND ZINC IN AN AIR ATMOSPHEREM

M. N. Kovalenko¹, N. A. Alekseenko², E. S. Voropay¹,
L. S. Rutkovskaya¹, A. P. Zazhagin¹

¹⁾ *Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus*

²⁾ *State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman" 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus*

Corresponding author: zazhagin_an@mail.ru

The influence of the energy and number of twin laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) has been studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nano-film resistors from CuO and CuO doped with ZnO, with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics, by ablation with double laser pulses on a hybrid target consisting of plates of copper M2 and zinc Ц0 glued together on a fiberglass substrate in an air atmosphere have been studied. The resistor is sprayed onto the track with a width of 300 microns made in copper foil on a target made of foiled fiberglass. The influence of the number of pulses on the processes during the purposeful formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate has been studied. The sensitivity parameters of the sensor to ammonia, water, and acetic acid were evaluated.

Key words: copper oxides; zinc oxides; gas-sensitive sensors; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа. Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности, оксиды меди CuO и Cu₂O (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ, соответственно)[1]. Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. Пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака NH₃, оксида азота NO₂ и сероводорода H₂S [1]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [1]. Работа газочувствительных датчиков на оксидах металлов основана на изменении сопротивления образца под воздействием детектируемого газа, адсорбирующегося на поверхности полупроводника. Для существенного изменения сопротивления необходима развитая поверхность чувствительного слоя, т. е. высокая удельная площадь поверхности образца. Для процесса адсорбции детектируемых молекул важную роль играет состояние поверхности – количество и характер поверхностных адсорбционных центров.

Основным фактором, влияющим на качество материала, является довольно низкая проводимость материалов на основе оксидов меди. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. В зависимости от валентности допантов, или вакантных позиций, в зонную структуру вводят примесные (акцепторные или донорные) уровни, приводящие к увеличению концентрации зарядовых носителей в ППО соединениях. В случае, когда трехвалентный катион замещен двухвалентным катионом, в валентной зоне возникает одно вакантное состояние, которое действует как дырка и дырочная проводимость увеличивается.

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур p -CuO, легированных цинком, оловом, железом и т.д. таких, как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновой, гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждение [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди М2 и цинка Ц0 непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка нескольких мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов медной мишени в воздушной атмосфере нанопленок из оксидов Cu, легированных оксидами цинка, для использования их в качестве газовых сенсоров.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛЮТИС ТИИ»). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм, при фокусном расстоянии объектива 104 мм.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектрометрией (ЛАЭС) используются коллинеарная или коаксиальная, конфигурации совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее удобна для получения нанопленок, поскольку она пригодна для ориентации лазерных факелов, направляемых на подложку под нужными углами.

Сопротивление нанопленки измерялось с помощью цифрового мультиметра Recanta 9205, позволяющего измерять сопротивления до 200 МОм. Для расширения

предела измерения сопротивления нанопленки параллельно измеряемому резистору подключен резистор 150 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

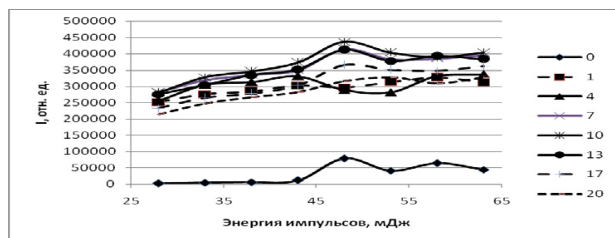


Рисунок 1. Зависимость интенсивности линии Cu (510,554 нм) от энергии импульсов и интервала между импульсами (в рамке, мкс)

представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

Как видно из полученных данных, при увеличении энергии импульсов интенсивность линии Cu (510,554 нм) возрастает до энергии примерно равной 45–55 мДж, а затем рост замедляется. Из результатов, приведенных на рис. 1 наглядно видно преимущество использования сдвоенных лазерных импульсов. При нулевом интервале между импульсами интенсивность практически всех линий очень мала, хотя энергия импульсов, действующих на образец, удвоенная. Исходя из полученных результатов, оптимальными параметрами для проведения экспериментов являются: энергия 45–55 мДж, интервал между импульсами порядка 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (522,0 нм) и Zn (481,2 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 53 мДж и интервала между импульсами 10 мкс приведены на рис. 2.

Толщина медной пластинки 0,23 мм. Толщина пластинки из цинка 1 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии, возможно целенаправленное изменение состава прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

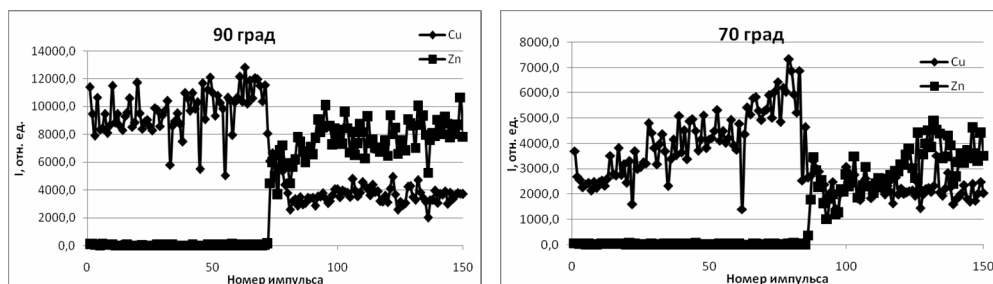


Рисунок 2. Зависимость интенсивности линий Cu (522,0 нм) и Zn (481,2 нм) от количества импульсов: а – угол 90°; б – угол 70°

Как видно из полученных данных, при увеличении угла интенсивность линии Cu (522,0 нм) падает, а скорость пробивки медной пластинки несколько уменьшается.

Используя полученные выше результаты, проведены исследования процессов напыления нанопленок чистого CuO и CuO , легированного ZnO .

Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками шириной 300 мкм, наночастиц оксидов меди проводилось при воздействии серии из 75 двоек лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 70 градусов к падающему излучению, и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

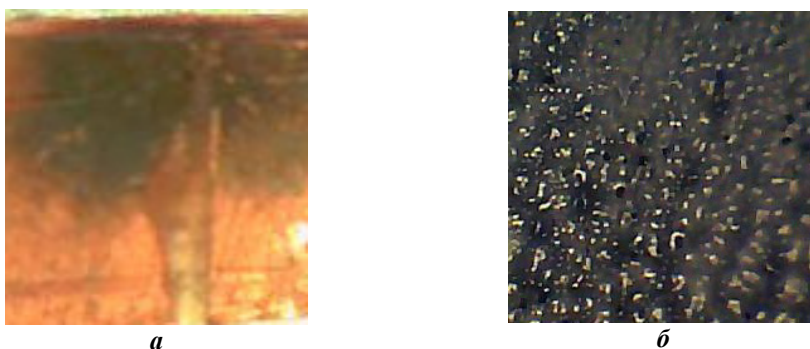


Рисунок 3. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди сериями двоек лазерных импульсов: *а* – 75 импульсов; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз



Рисунок 4. Изображение поверхности мишени после последовательного напыления оксидов меди и цинка сериями двоек лазерных импульсов: *а* – 150 импульсов; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

Изображения поверхности мишени с напыленной пленкой, полученные с помощью микроскопа Webbers, при увеличении в 50 раз, приведены на рис. 3, *а*.

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками 3 сериями по 100 лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 3, *б*.

На рис. 3, *б* – черная пленка – оксид меди CuO . Средний размер шариков составляет примерно 1 – 2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм.

Начальное сопротивление пленки 3, *а* более 800 Мом, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары NH_3 , относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, наночастиц оксидов меди и цинка проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок меди М2 и цинка Ц0 установленную под углом 70 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности мишени с напыленными пленками, полученные с помощью микроскопа Webbers, увеличение 50 раз, приведены на рис. 4, а. Размер кадра 2 мм. Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками серией 150 лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 4, б.

На рис. 4, б – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к оксидам цинка.

Начальное сопротивление пленки 4, а более 1 ГОм, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары NH₃, относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

Проведенная сравнительная полуколичественная оценка чувствительности полученных резисторов к парам аммиака показал, что нанопленки на основе оксида меди, легированные цинком, имеют примерно на порядок лучшую чувствительность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы как из чистого оксида меди, так и оксида меди, легированного цинком, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. / Л.Б. Матюшкин и др. //Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, вып. 5. - С. 615-619.
2. Л. А. Обвинцева Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. LII, № . – С. 110–118.