

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай¹⁾, М.Н. Коваленко¹⁾, Н.А. Алексеенко²⁾, А.П. Зажогин¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь

²⁾Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии
им. академика О.В. Романа», ул. Платонова 41, Минск 220005, Беларусь
voropay@bsu.by, kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, zajogin_an@mail.ru

Изучено влияние угла падения удвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции удвоенными лазерными импульсами мишени, состоящей из сплава меди М2 на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния угла падения и количества импульсов на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела, направляемого на подложку. Методом Орнштейна определена электронная температура в лазерном факеле для различных углов абляции мишени. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; температура лазерной плазмы; лазерная искровая спектрометрия.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE DEPOSITION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DURING LASER SPRAYING OF COPPER IN AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay¹⁾, M.N. Kovalenko¹⁾, N.A. Alekseenko²⁾, A.P. Zajogin¹⁾

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

voropay@bsu.by; kovalenkom@bsu.by; alekseenkon@rambler.ru; zajogin_an@mail.ru

The influence of the angle of incidence of doubled laser pulses on the purposeful formation of the component and charge composition of laser plasma by the method of laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) is studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm copper oxide resistors with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics by ablation by double laser pulses of a target consisting of an M2 copper alloy on a fiber-glass substrate in an air atmosphere are studied. The influence of the angle of incidence and the number of pulses on processes in the targeted formation of the component and charge composition of a laser jet directed onto a substrate has been carried out. The electron temperature in the laser jet was determined by the Ornstein method for various target ablation angles. It is shown that the temperature in the laser plume at an ablation angle of 50 deg is approximately 10% higher than at an angle of 90 deg, 5-7% - an angle of 70 deg. The parameters of the sensor sensitivity to ammonia, water, and acetic acid are estimated.

Keywords: copper oxides; gas sensitive sensors; pulsed laser sputtering; laser plasma temperature; laser spark spectrometry.

Введение

Улучшение функциональных харак-

теристик 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 Cu_2O (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 NH_3 , оксида азота NO_2 и сероводорода H_2S [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 как путем допирования исходного материала примесями, так и созданием дополнительных дефектов.

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур $p\text{-CuO}$, легированных цинком, оловом, железом и

т.д., таких как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновый гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени из состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди М2 и стали 08кп непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько 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.

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

Методика эксперимента

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени, состоящей из пластинки сплава меди М2, непосредственно в воздушной атмосфере. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давле-

нием, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Длина волны 1.064 мкм, частота повторения импульсов 10 Гц. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм. Толщина медной пластинки 0.23 мм.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510.525 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. 1.

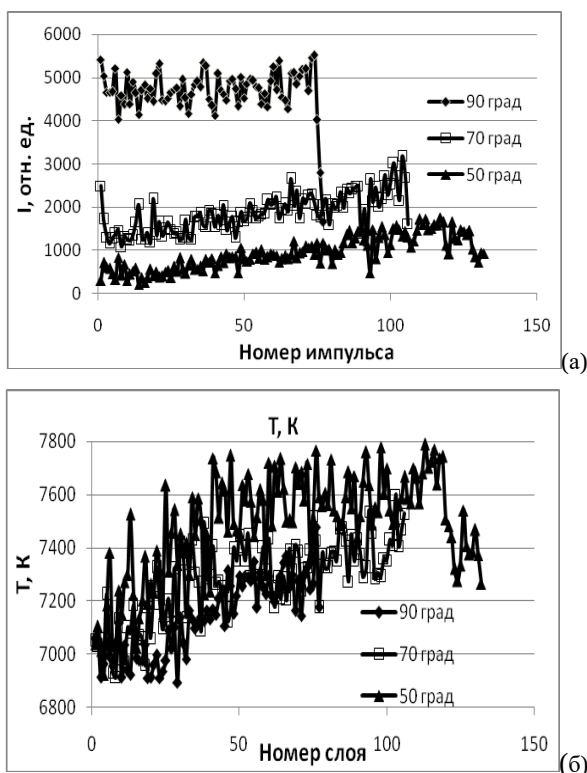


Рис. 1. Зависимости: а - интенсивности линии Cu (510.525 нм) и б - температуры от количества импульсов

Как видно из полученных данных, при увеличении угла интенсивность линии Cu (510.525 нм) падает, а необходимое количество импульсов для пробивки мишени значительно увеличивается.

При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным.

Генерация кластеров включает в себя две стадии: на первой образуется атомарный или молекулярный пар (пучок), на второй он превращается в газ кластеров или пучок кластеров в результате охлаждения. Размеры кластеров существенно зависят как от количества вещества, так и от температуры плазмы в лазерном факеле. С увеличением температуры и быстрого расширения плазмы на выходе из микросопла атомы и ионы будут турбулентно перемешиваться и будут преимущественно формироваться нанокластеры. Температуру плазмы определяли методом Орнштейна по линиям меди. Результаты приведены на рис. 1б.

Из анализа графиков видно, что температура плазмы для угла абляции 50 град примерно на 10% выше, чем для угла 90 град и 5-7% по сравнению с углом 70 град.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление проводилось на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками.

Начальное сопротивление пленки 2а более 1 ГОм 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.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов под разными углами абляции мишени, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов, позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы из оксидов меди.

Библиографические ссылки

1. Матюшкин Л.Б., Решетникова А.А., Андронов А.О., Афоничева П.К. и др. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. *Физика и техника полупроводников* 2017; 51(5): 615-619.
2. Обвинцева Л.А. 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; LI(2): 110- 118.