

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА 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 спектроскопии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных оксидами железа, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции удвоенными лазерными импульсами гибридной мишени состоящей из склеенных между собой пластинок из меди М2 и стали 08кп 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. Резистор напылен на дорожку шириной 300 мкм, изготовленной в медной фольге на мишени из фольгированного стеклотекстолита. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

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

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE DEPOSITION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DOPED WITH IRON DURING LASER SPRAYING OF COPPER AND IRON 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 resistors from copper oxides doped with iron oxides, with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics, are studied by ablation by double laser pulses of a hybrid target consisting of plates of M2 copper and 08kp steel glued together on a fiberglass substrate in an air atmosphere. 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 influence of the angle of incidence on the temperature of the near-surface plasma during the punching of copper samples and under the influence of a high-temperature expanding iron plasma on the exit of copper from the side walls of the formed microchannel has been studied. The resistor is deposited on a track 300 μm wide made in copper foil on a target made of foil fiberglass. The sensitivity parameters of the sensor for ammonia, water, and acetic acid were evaluated.

Keywords: copper oxides; iron oxides; gas sensitive sensors; pulsed laser sputtering; laser plasma temperature; 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 увеличе-

нию 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 микроволновый 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 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 управления 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 нанопленок из оксидов Cu, легированных оксидами железа, для использования их в качестве газовых сенсоров.

Основная часть

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.

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

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510.525 нм) и Fe (407.174 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.

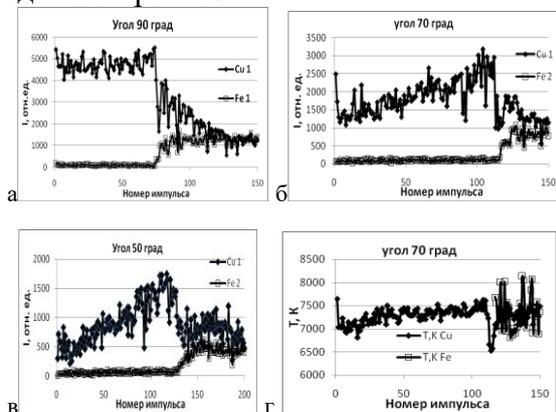


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Cu (510.525 нм) и Fe (407.174 нм) от количества импульсов: а – угол 90°; б – угол 70°; в - угол 50°; г - температура

Как видно из полученных данных, при увеличении угла интенсивность линии Cu падает, а скорость пробивки медной пластинки заметно уменьшается.

В нашем случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит с одной стороны к дополнительной экранировке, а с другой, по-видимому более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, взаимодействующего с боковой поверхностью микроканала в медной мишени, испаряя ее стенки. Образующиеся при этом окисленные продукты будут турбулентно перемешиваться и разлетаться преимущественно по направлению отверстия, формируя лазерный факел, направленный на подложку. Из анализа рисунков можно сделать вывод, что угол абляции порядка 70° обеспечивает более благоприятные условия для получения смешанных нанопродуктов из оксидов меди и железа. Температура электронов в лазерном факеле определена методом Орнштейна по линиям меди и железа. Результаты для угла 70 град приведены на рис. 1г.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы показали, что, изменяя угол падения и количество лазерных импульсов в серии, возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленочных газочувствительных резисторов.

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; ЛП(2): 110-118.