

# Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов цинка, легированных медью, при лазерном распылении цинка и меди в атмосфере воздуха

Е. С. Воропай<sup>1)</sup>, М. Н. Коваленко<sup>1)</sup>, Н. А. Алексеенко<sup>2)</sup>, А. П. Зажогин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

<sup>2)</sup>ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь,  
e-mail: [alekseenkon@rambler.ru](mailto:alekseenkon@rambler.ru)

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов цинка, легированных оксидами меди, методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов гибридной мишени состоящей из склеенных между собой пластинок цинка Ц0 и меди М2 на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Резистор напылен на дорожку шириной 300 мкм, вытравленную в медной фольге. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

**Ключевые слова:** нанопленки; оксиды цинка и меди; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

## Study of the processes of deposition of gas-sensitive nano-film resistors from zinc oxides doped with copper during laser sputtering of zinc and copper in an air atmosphere

Е. S. Voropay<sup>1)</sup>, M. N. Kovalenko<sup>1)</sup>, N. A. Alekseenko<sup>2)</sup>, A. P. Zajogin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

<sup>2)</sup>Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus  
e-mail: [alekseenkon@rambler.ru](mailto:alekseenkon@rambler.ru)

The possibilities of producing gas-sensitive nanofilm resistors from zinc oxides doped with copper oxides by ablation with a series of double laser pulses of a hybrid target consisting of zinc CO and copper M2 plates glued together on a foil-clad fiberglass substrate in an air atmosphere have been studied. The resistor is deposited onto a 300 micron wide track etched in copper foil. The sensitivity parameters of the sensor for ammonia, water, and acetic acid were assessed.

**Keywords:** nanofilms; zinc and copper oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

### Введение

Интенсивное развитие полупроводниковой техники, расширение сфер ее использования и создание принципиально новых видов приборов и устройств вызывает постоянную потребность в разработке методов получения новых материалов, обладающих необходимым сочетанием оптических, электрических, фотоэлектрических и иных параметров. Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды метал-

лов, в частности оксид цинка [1]. Самой главной проблемой к настоящему времени остается получение  $p$ -типа проводимости пленок ZnO. Сложность процесса легирования для получения проводимости  $p$ -типа заключается в том, что оксид цинка обладает большим количеством природных точечных дефектов, обуславливающих проводимость  $n$ -типа. Эту природную электронную проводимость очень трудно подавить, так как при легировании ZnO акцепторные примеси проявляют естественную тенденцию связываться с собственными дефектами кристалла или имеющимися включениями, чтобы сформировать электрически неактивные комплексы. Для того чтобы получить пленки оксида цинка с дырочным типом проводимости, необходимо, во-первых, ввести в пленку достаточное количество акцепторных примесей, во-вторых, активировать их, и, в-третьих, обеспечить их временную стабильность.

Для их получения применяют широкий спектр методов, среди которых можно выделить различные разновидности химических методов, реактивное магнетронное распыление на постоянном токе, лазерную абляцию, термическое испарение и др. [2].

Известно, что абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры [1]. Это делается, прежде всего, для того, чтобы избежать торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, а также с целью контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения. Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. Импульсное лазерное напыление широко используется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке настолько многофакторны, что не удается получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы. Так, в частности, методу импульсного лазерного напыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель (0,1–1 мкм) при абляции мишеней [2]. Часто наблюдается интенсивное образование фрактальных структур [2–4].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени 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 минимальном влиянии окружающей атмосферы. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень

и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [5], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

## 1. Экспериментальные результаты

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd<sup>3+</sup> (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса 15 нс. Частота повторения импульсов 10 Гц.

Исследована динамика процессов образования атомов Zn и Cu при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень состоящей из последовательно склеенных пластинок из цинка и меди, толщиной по 0,2 мм. Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Zn (481,05 нм) и Cu (324,754 нм) от количества импульсов при воздействии лазерных импульсов под углом 65° на мишень при энергии импульсов 53 мДж и интервале между импульсами 10 мкс, приведены на рис. 1. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

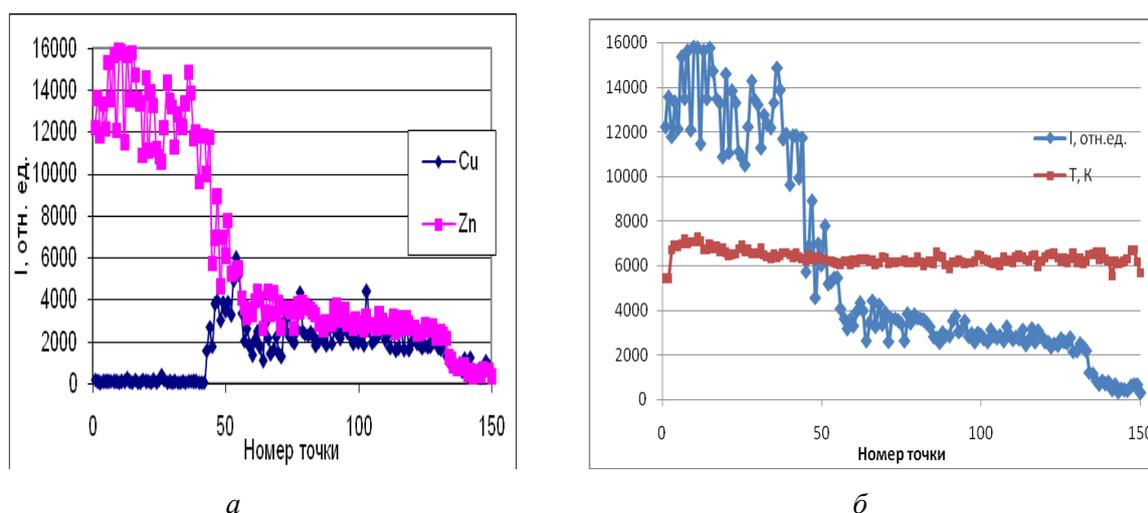


Рис. 1. Зависимости: *а* -интенсивности линий Zn и Cu; *б* – интенсивности линии Zn (481,05 нм) и температуры приповерхностной лазерной плазмы от номера импульса

Как видно из полученных данных, после 45-го импульса интенсивность линии Zn падает, что свидетельствует о пробивке мишени. Одновременно с этим начинает пробиваться медная пластинка и интенсивность линии меди возрастает.

В нашем случае, появление, после пробивки цинковой пластинки, плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности второй пластинки, 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 цинковой мишени испаряя ее стенки. Образующиеся при этом окисленные продукты будут турбулентно перемешиваться и разлетаться преимущественно по направлению отверстия и формируя лазерный факел, направленный на подложку.

Одна из основных проблем в экспериментах по лазерному осаждению кластеров на поверхность – это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать вглубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности и образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов. Ход процессов существенно зависит от температуры [5]. Температура электронов в лазерном факеле определена методом Орнштейна по линиям цинка – Zn (481,05 нм) и Zn (330,85,05 нм). Результаты приведены на рис. 1, б.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление наночастиц оксидов цинка и меди проводилось на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными в медной фольге полосками шириной 0,3 мм, при воздействии серии из 75 сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, установленную под углом 65 градусов к падающему излучению на расстоянии 3 мм от подложки.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2, а и б.

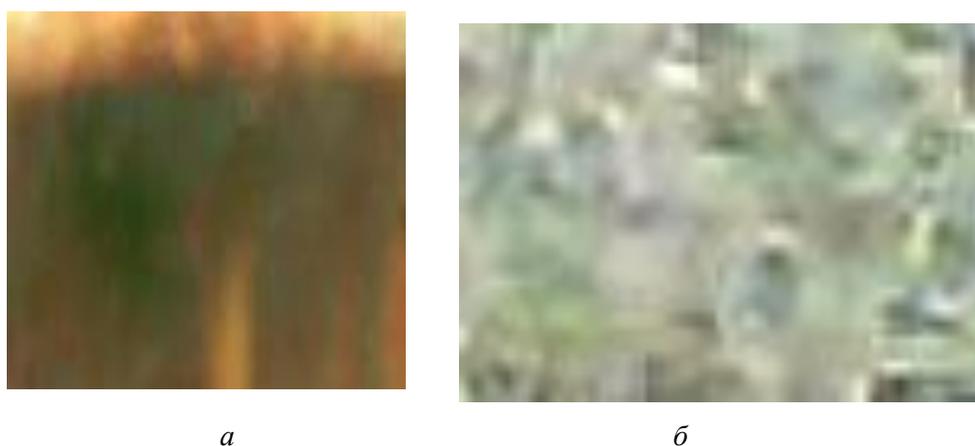


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов цинка легированных медью: *а* – образец элемента; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

Начальное сопротивление пленки 2а более 200 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH<sub>3</sub>. Реагирует на воду. Практически не реагирует на уксусную кислоту.

### **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 железа, позволили определить параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы из оксидов цинка легированных медью, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

### **Библиографические ссылки**

1. *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. Т. LI, № 2. С. 110–118.
2. *Жерихин А. Н.* Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. М. ВИНТИ, 1990. 107 с.
3. Фрактальные структуры в лазерном факеле / Н. Е. Каск [и др.] // Квантовая электроника. 2003. Т. 33, № 1. С. 57–68.
4. Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении / Н. Е. Каск [и др.] // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 5. С. 437–442.
5. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов / В. М. Юров [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 1. С. 38–42;