

Исследование влияния угла абляции на процессы напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных цинком, при лазерном распылении меди и цинка в атмосфере воздуха

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

¹⁾Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: zajogin_an@mail.ru

²⁾ ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь,
e-mail: alekseenkon@rambler.ru

Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных цинком, при абляции сдвоенными лазерными импульсами гибридной мишени, из состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка, на подложку из фольгированного медью стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

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

Study of the influence of the ablation angle on the processes of deposition of gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with zinc during laser sputtering of copper and zinc in an air atmosphere

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

¹⁾Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: zajogin_an@mail.ru

²⁾Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus, e-mail: alekseenkon@rambler.ru

Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of radiation exposure on the target on the processes of deposition of gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with zinc during ablation with dual laser pulses of a hybrid target consisting of sequentially glued copper and zinc plates on a substrate made of copper-foiled fiberglass in an air atmosphere. 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

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 Cu_2O (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ, соответственно) [1, 2]. 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, 2]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [2]. 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.

Поверхностная проводимость делает оксид меди (II) идеальным материалом для полупроводникового резистивного датчика газа, поэтому он используется для детектирования различных соединений таких, как угарный газ, аммиак, глюкоза и т. д. Так как свойства датчика связаны с химической реакцией, удельная поверхность является ключевым фактором для достижения высокой чувствительности. В результате увеличения удельной поверхности чувствительность нанопорошка оксида меди значительно возрастает. Предполагается, что форма частиц оксида также влияет на чувствительность.

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 электроосаждение [3].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании серий высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка 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.

1. Исследование процессов напыления

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd³⁺ (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.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 1 до 6 мкс медь и цинк распыляются, 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.

В настоящей работе исследована зависимость процессов образования атомов и ионов Cu, Zn от угла воздействия серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка при энергии импульсов 53 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510,525 нм) и Zn (481,2 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина медной пластинки 0,23 мм.

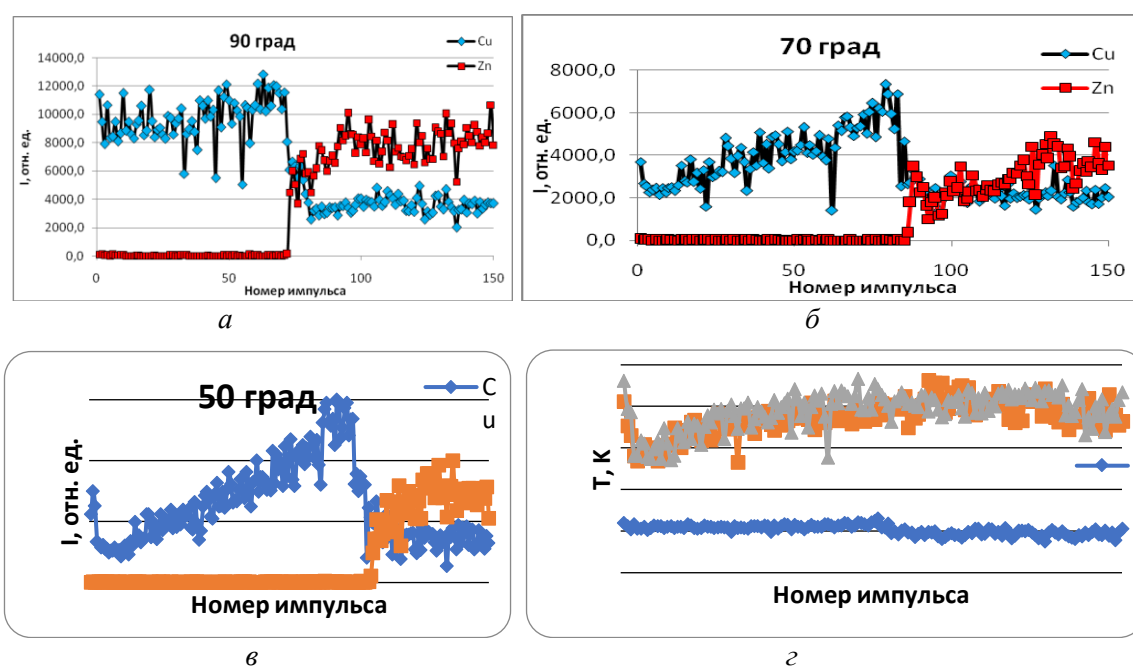


Рис. 1. Зависимости: а, б и в – интенсивности линий Cu I (510,554 нм) и Zn I (481,053 нм); з – температуры от количества импульсов и угла

При сравнении приведенных графиков видна четкая зависимость компонентного состава лазерного факела направляемого на подложку от угла падения лазерного луча. С увеличением угла падения большая доля излучения отражается от

поверхности мишени. Количество импульсов, необходимых для пробивки медной мишени, увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 90 град (перпендикулярно поверхности мишени). По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так, для угла 50 градусов интенсивность линии меди возрастает практически в 6 раз, но это примерно в два раза ниже, чем при угле падения 90 градусов.

При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. 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. При расширении газа сквозь сопло кластеризации подвергаются не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. После пробивки пластинки из сплава меди М1 в факел начинают поступать атомы и ионы цинка совместно с атомами меди, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из цинкового сплава Ц1.

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 меди – Cu (510,552 нм) и Cu (515,324 нм). Результаты приведены на рис. 1, 2. Видна существенная разница для углов падения 90 и 70 – 50 градусов, и очень малая для 70 и 50 градусов.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень, возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стекло-текстолита с вытравленными полосками шириной 300 мкм наночастиц оксидов меди и цинка проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 70 градусов к падающему излучению и на расстоянии 3 мм от подложки. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

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 2, б.

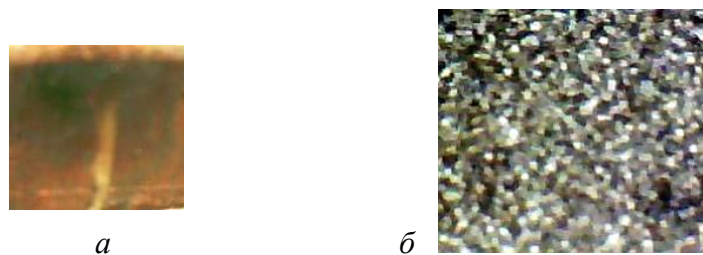


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди, легированных железом: *а* – образец элемента; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

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

Здесь следует отметить, что температура плавления наночастиц оксидов меди радиусом 25 нм примерно равна 1376 К, в то время как для оксидов цинка она почти равна температуре плавления макрочастиц 1824 и 2073 К, соответственно [4].

Начальное сопротивление пленки на рис. 2, *а* более 200 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH₃. 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), позволяющие напылять газочувствительные нанопленочные резисторы из оксидов цинка, легированных медью, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

Библиографические ссылки

1. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург. 1998. 199 с.
2. 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.
3. 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. LII, № 2. С. 113–121.
4. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов / В. М. Юров [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 1. С. 38–42.