

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА
ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ, ПРИ ЛАЗЕРНОМ
РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С.¹, Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.²

¹Белорусский государственный университет, Минск

²Институт порошковой металлургии, Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди легированных оксидами железа, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными 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 стеклотекстолите. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду и уксусную кислоту.

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 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 влияющих 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 микроволновый гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения [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 М2 и железа Ст2 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.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 нс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Cu, Fe при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка при энергии импульсов 43 мДж и интервала между импульсами 10 нс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510,55 нм) и Fe (407,17 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина медной пластинки 0,23 мм, железной 0,4 мм.

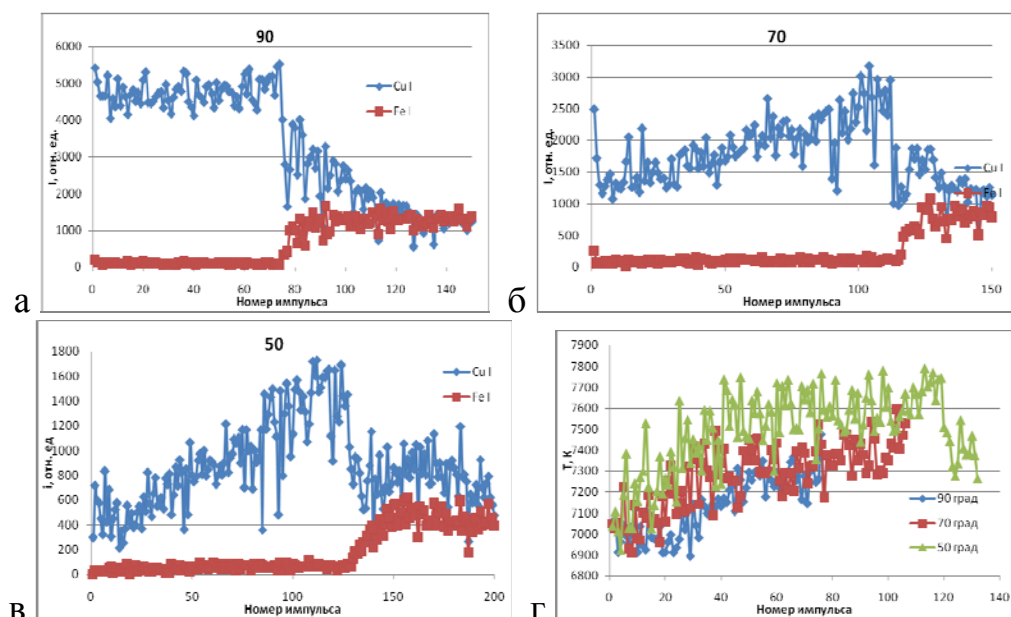


Рис. 1. а, б, в – зависимость интенсивности линий Cu I (510,554 нм) и Fe I (407,17 нм) от количества импульсов и угла; г – зависимость температуры плазмы меди

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 подвергается 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 железа совместно с атомами меди, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из железа.

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 разлетающегося преимущественно по направлению отверстия и 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 (510,55 и 515,324 нм). Результаты для угла 70 град приведены на рис. 1г.

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

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, 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 подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 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. 2а и 2б.

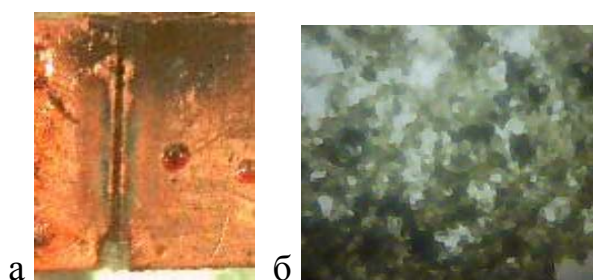


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди легированных цинком: *а* – образец элемента; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

На рис. 2б черная пленка – оксид меди CuO . средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Острова CuO и FeO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к различным оксидам железа. Начальное сопротивление пленки 2а более 1000 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH_3 .

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

Литература

1. А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург. – 1998. –199 с.
2. Л.Б. Матюшкин и др. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. //Физика и техника полупроводников, Т. 51, вып. 5 (2017), 615-619.
3. 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), Т. LII, № 2 (2008) 113-121.
4. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. № 1. (2019), 38-42.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE PROCESSES OF DEPOSITION OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DOPED WITH IRON DURING LASER SPUTTERING OF COPPER AND IRON IN AN AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A.

Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with iron oxides, with fairly good mechanical and sensitive characteristics, have been studied using the method of ablation with dual laser pulses of a hybrid target consisting of plates of M2 copper and 08 steel glued together on a fiberglass substrate in the atmosphere. air. Studies have been carried out to study the influence of the angle of incidence and the number of pulses on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of a laser torch directed onto the substrate. The resistor is deposited onto a 300-micron-wide track made of copper foil on a target made of foil-coated fiberglass. The sensitivity parameters of the sensor for ammonia, water, and acetic acid were assessed.