

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ  
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ  
ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА ПРИ ЛАЗЕРНОМ  
НАПЫЛЕНИИ ЛАТУНИ ЛС59 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

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

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии, Минск

*Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из смешанных оксидов меди и цинка, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из латуни марки ЛС59 на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку и качество пленки.*

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  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (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  $\text{NH}_3$ , оксида азота  $\text{NO}_2$  и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  [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 зависи-

мости 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*-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 пластинки из латуни марки ЛС59 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 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

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 динамика процессов образования атомов и ионов Cu, Zn при воздействии серий последовательных сдвоенных

лазерных импульсов на гибридную мишень состоящей латуни марки ЛС59 при энергии импульсов 43 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510,0 нм) и Zn (481,053 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина латунной пластинки 1,2 мм.

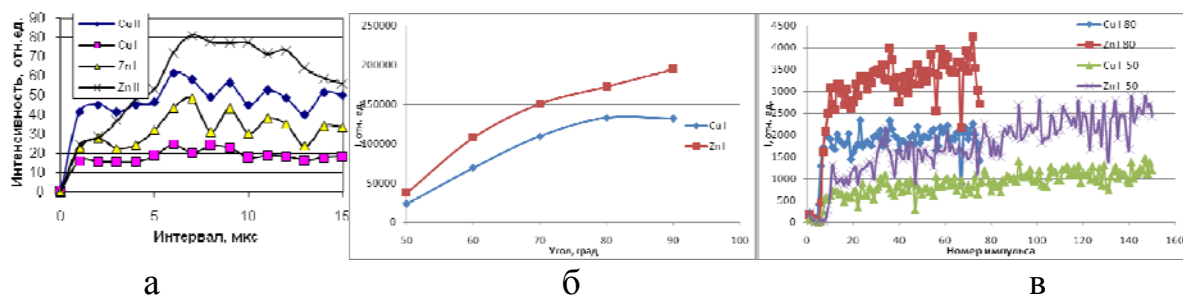


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Cu I (510,554 нм) и Zn I (481,053 нм) от: а – интервала между импульсами; б и в – количества импульсов и угла

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 мишени увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 80 град. По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так для угла 50 градусов интенсивность линии меди возрастает практически в 1,5 раза, в то время как интенсивность линии цинка в 2,5 раза. То есть в данном случае цинк поступает в факел более интенсивно, чем медь.

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, кластеризация подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент.

На рис. 2 приведены снимки входных отверстий сформированных на поверхности мишеней из латуни и для сравнения меди.

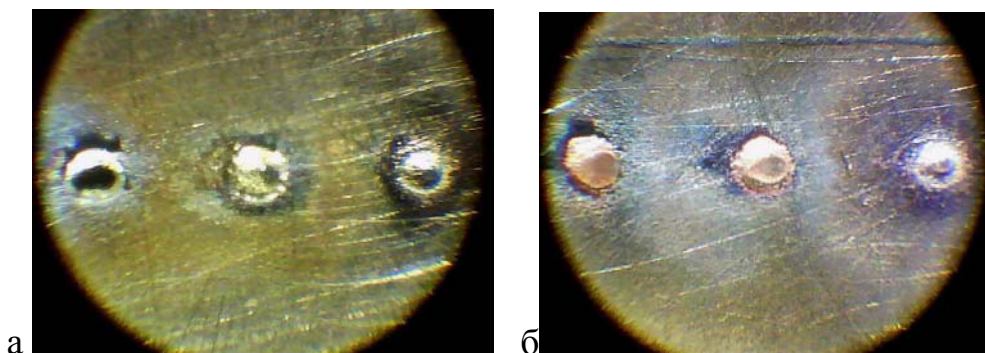


Рис. 2 Снимки входных отверстий в латуни (а) и меди (б) для 100, 50 и 10 импульсов (угол 60 град)

Сравнивая снимки видна существенная разница в формировании входных отверстий для различных мишеней.

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 60 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образцов с напыленной пленкой оксидов меди и цинка (латунь), оксидов меди и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2а, 2б и 2в, соответственно.

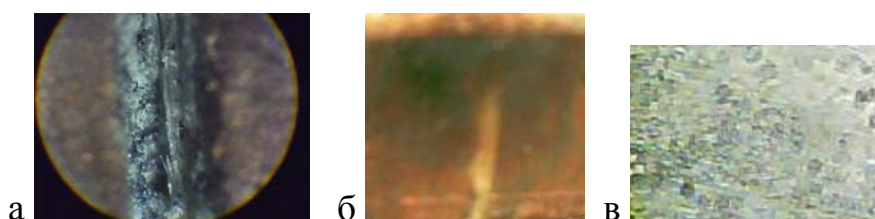


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди и цинка: а – образец элемента напыление латуни; б – напыление оксидов меди; в – напыление латуни на стекле

На рис. 2в черная пленка – оксид меди  $\text{CuO}$ , средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  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 равны 1376 К, в то время как для оксидов цинка она почти равна температуре плавления макрочастиц 1824 и 2073 К,

соответственно [4]. Начальное сопротивление пленки 2а более 1000 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH<sub>3</sub>.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень, состоящую из пластинки латуни марки ЛС59 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 смешанных оксидов меди и цинка, 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 DEPOSITION PROCESSES OF  
GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS MADE  
OF COPPER AND ZINC OXIDES DURING LASER  
DEPOSITION OF LS59 BRASS IN AN AIR ATMOSPHERE  
*Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A., Zazhogin A.P.*

Belarusian State University, Minsk  
Powder metallurgy institute, Minsk

*The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from mixed oxides of copper and zinc, with fairly good mechanical and sensitive characteristics, were studied by ablation with dual laser pulses of a target made of LS59 brass onto a foil-clad fiberglass substrate in an air atmosphere. Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of exposure of the radiation on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film.*