

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ
РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЛАЗЕРНОМ
РАСПЫЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Ермалицкая К.Ф., Воропай Е.С., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов железа с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из стали 08кп 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 [1, 2].

Известно, что в зависимости от условий синтеза возможно формирование различных структурных модификаций (α , β , γ и др.) гидроксидов и оксидов железа. Термодинамически стабильной является только α -Fe₂O₃. Адсорбционно-каталитические свойства композитов зависят как от размеров частиц, так и от структурных модификаций Fe-содержащих фаз. Перспективным направлением применения гамма-оксида железа является получение водорода из воды под действием солнечной радиации, либо путем прямого фотокатализа, поскольку в объемном состоянии ширина запрещенной зоны γ -Fe₂O₃ составляет ~ 2.2 эВ, то большая часть солнечного спектра может быть им поглощена.

При уменьшении размера полупроводниковых НЧ, начиная с определенного, характерного для каждого типа полупроводника, наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны и сдвиг оптического спектра в коротковолновую область. Показано, что ширина запрещенной зоны наноразмерных НЧ увеличивается до 4.5 эВ, что обусловлено квантово-размерным эффектом.

Имеются данные о том, что γ -Fe₂O₃ характеризуется высокой чувствительностью к O₃, этанолу, ацетону [3]. В работе представлены данные по газочувствительности ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ к парам ацетона и этанола. Максимальные значения газочувствительности к обоим газам имеет цинко-

вый феррит. Его чувствительность к этанолу почти в 6 раз превышает чувствительность оксида цинка и в 25 раз – оксида железа, а чувствительность к ацетону увеличивается в 1250 раз по сравнению с оксидом цинка и приблизительно в 70 раз по сравнению с оксидом железа. Процесс детектирования восстанавливающего газа заключается в адсорбции молекул газа и последующем их окислении. Адсорбция молекулы газа на поверхность оксида металла относится к кислотно-основным реакциям, а последующий процесс окисления молекулы газа является окислительно-восстановительной реакцией.

Полученные в работе данные, показывают, что на поверхности ZnO преобладают льюисовские кислотные центры при невысоком содержании бренстедовских центров, что свидетельствует о малом количестве гидроксильных групп и такой ориентации элемент-кислородных связей, при которой на поверхность выходят преимущественно атомы Zn. Поверхность Fe₂O₃ преимущественно заполнена слабокислыми бренстедовскими центрами (гидроксильными группами с $pK_a = 5,0$), образующимися в результате диссоциативной адсорбции воды, а также льюисовскими основными центрами (атомами кислорода) с $pK_a < 0$.

Для ZnFe₂O₄ характерно высокое содержание бренстедовских центров, обладающих выраженными кислотными свойствами ($pK_a = 2,5$) за счет особенностей перераспределения электронной плотности в элемент-кислородных связях смешанного оксида и способных вступать в окислительно-восстановительные реакции с участием активного и относительно легко отщепляющегося протона. Указанный фактор может являться причиной высокой эффективности газовых сенсоров на основе ZnFe₂O₄.

Разрабатываемый в данной работе подход для напыления пористой поверхности основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени из железа 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 0 до 6 мкс железо 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.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Fe при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Fe I (407,17 нм и 389,57 нм) с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1а. На рис. 1б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и угла. Толщина железной пластинки 0,180 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

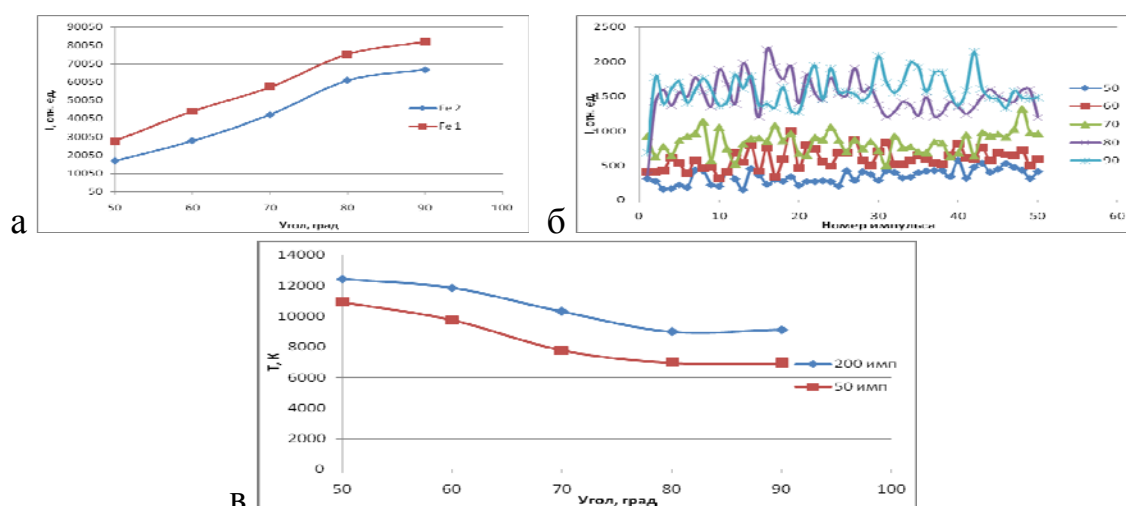


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Fe: а – от угла; б – от количества импульсов для углов 50, 60, 70, 80 и 90 градусов; в – зависимость температуры плазмы железа для углов и количества импульсов

Как видно из графика, представленного на рис 1а, интенсивность линий железа существенно зависит от угла падения лазерного излучения на мишень. 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 возрастает, но это примерно в 3 раза ниже, чем при угле падения 80 градусов.

Температура электронов в лазерном факеле определена методом Орнштейна по линиям железа. Результаты средней температуры для различных углов и количества импульсов приведены на рис. 1в. Как видно из графиков температура при малых углах падения импульсов значительно выше. Интенсивность линий (концентрация атомов в факеле) при этом значительно ниже, то есть плазма более разреженная.

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. На рис. 2 приведены снимки входных отверстий (форма сопла) при воздействии 50 импульсов для углов падения 50 и 90 градусов.

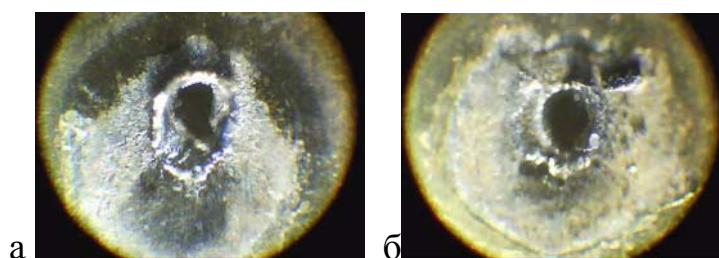


Рис. 2. Снимки входных отверстий после воздействия 50 импульсов: а- угол 50 град; б – угол 90 град

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленной полоской, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов железа проводилось при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень установленную под углом 50 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 увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 3. Черная дорожка – оксиды железа. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.



Рис. 3. Изображение поверхности элемента после напыления оксидов железа

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы оксидов железа, 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.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.
3. С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ //Физика и техника полупроводников, Т. 47, вып. 3 (2013) 369-373.

RESEARCH OF THE PROCESSES OF SPRAYING GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM IRON OXIDES DURING LASER SPRAYING OF IRON IN THE AIR ATMOSPHERE

Ermalitskaia K.F., Voropay E.S., Krasnoperov N.N, Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from iron oxides with fairly good mechanical and sensitive characteristics have been studied using the method of ablation of dual laser pulses of a target from steel 3 onto a foil-coated fiberglass substrate in an air atmosphere. 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 during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film.