

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

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

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: zajogin_an@mail.ru*

²⁾ *Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь, e-mail: alekseenkon@rambler.ru*

Изучено влияние энергии и количества двояных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из CuO и Cu₂O, легированных оксидами железа, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции двояными лазерными импульсами на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок меди М2 и стали Ст2 на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Резистор напыляется на дорожку шириной 300 мкм, изготовленную в медной фольге на мишени из фольгированного стеклотекстолита. Проведены исследования влияния количества импульсов на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела, направляемого на подложку. Оценены временные параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду и уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; оксиды железа; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

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

E. S. Voropay¹, N. M. Kovalenko¹, N. A. Alekseenko², A. P. Zazhogin¹

¹⁾ *Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus*

²⁾ *State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman" 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin_an@mail.ru)

The effect of energy and quantity of double laser pulses on targeted formation of component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) was studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from CuO and Cu₂O doped with iron oxides, with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics, were studied by ablation with double laser pulses on a hybrid target consisting of M2 copper and St2 steel plates glued together on a fiberglass substrate in air. The

resistor is deposited on a 300 μm wide track made in copper foil on a foil-clad fiberglass target. The effect of the number of pulses on the processes during targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate was studied. The time parameters of the sensor sensitivity to ammonia and water were estimated.

Key words: Copper oxides, iron oxides, gas-sensitive sensors, 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]. 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]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [1]. 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.

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 микроволновой гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок меди М2 и стали 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. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц и управление составом плазмы, направляемой на подложку.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов медной мишени в воздушной атмосфере нанопленок из оксидов Cu легированный оксидами Fe для использования их в качестве газовых сенсоров.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм, при фокусном расстоянии объектива 104 мм.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектрометрией (ЛАЭС) используется коллинеарная, или коаксиальная, конфигурация совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее удобна для получения нанопленок, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных факелов, направляемых на подложку под нужными углами.

Сопrotивление нанопленки измерялось с помощью цифрового мультиметра Recanta 9205, позволяющего измерять сопротивления до 200 МОм. Для расширения предела измерения сопротивления нанопленки параллельно измеряемому резистору подключен резистор 150 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована динамика процессов образования атомов и ионов Cu при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из сплава меди M2 энергией (20–60 мДж) и интервала между импульсами (0–20 мкс).

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu от энергии и интервала между импульсами представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

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.

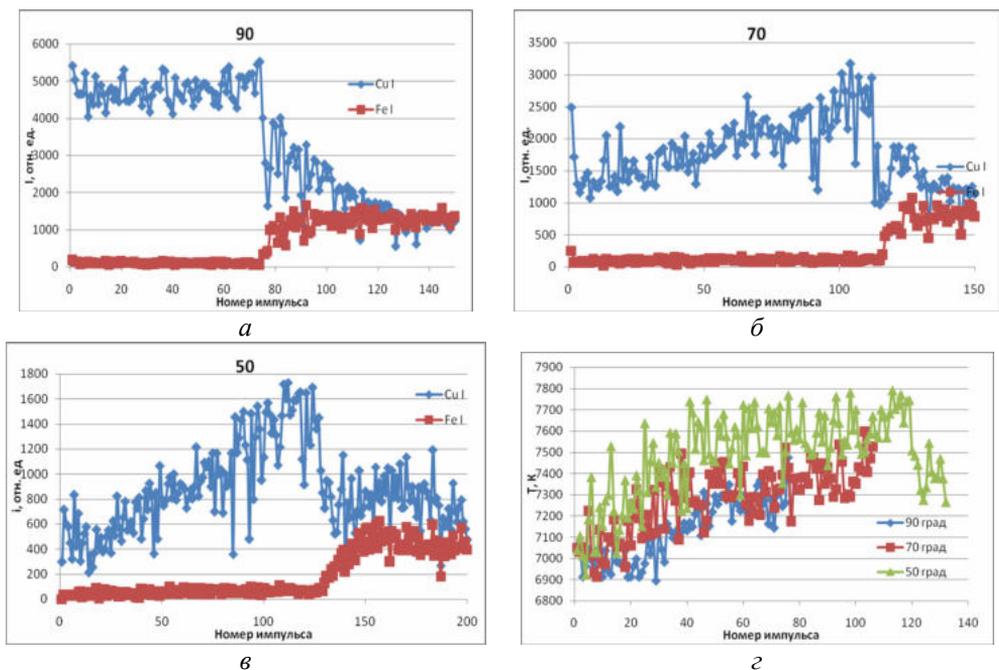


Рис. 1. Зависимости интенсивности линии атомов Cu I (510.554 нм) и Fe I (407.17 нм): а, б, в – от количества импульсов и угла; з – от температуры плазмы меди

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.

На рис. 2, а – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO и FeO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к различным оксидам железа. Начальное сопротивление пленки 2, а более 1000 МОм, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH₃.

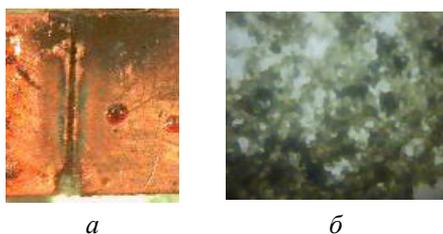


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди, легированных цинком: а – образец элемента; б – напыление на стекле, увеличение 375 раз

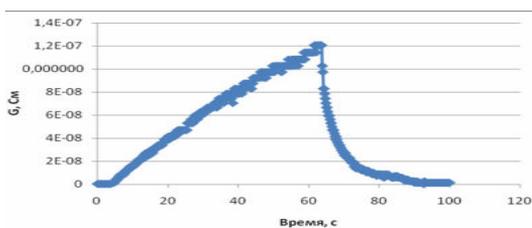


Рис. 3. Времена реакции сенсора на аммиак

На рис. 2, б – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размерами 20–30 нм.

Начальное сопротивление пленки 2, б более 1 ГОм, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары NH_3 , относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

На рис. 3 приведен график временной зависимости проводимости сенсора к парам аммиака.

Проведенная сравнительная полуколичественная оценка чувствительности полученных резисторов к парам аммиака показал, что нанопленки на основе оксида меди, легированные железом, имеют примерно на порядок лучшую чувствительность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из последовательно склеенных пластинок меди и железа позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, угол) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы как из чистого оксида меди так и оксида меди легированного железом, с достаточно хорошими механическими, временными и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. 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.
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). – 2008. - Т. LII, № . - С. 110–118.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ С ЭНЕРГИЕЙ 5 МэВ СТРУКТУРАХ $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$

Н. И. Горбачук¹, Н. А. Поклонский¹, Е. А. Ермакова¹, С. В. Шпаковский²

¹) Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Gorbachuk@bsu.by

²) ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, 220108, Минск, Беларусь, e-mail: shpaks@tut.by

Изучались структуры $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$. При комнатной температуре структуры облучались ионами гелия с энергией 5 МэВ. Флюенс облучения варьировался от 10^{10} до 10^{13} см^{-2} . Показано, что для облученных структур функции плотности поверхностных состояний с эффективными временами перезарядки ≈ 160 мкс и $\approx 0,16$ мкс отличаются друг от друга. Установлено, что при облучении ионами гелия флюенсом 10^{11} см^{-2} на поверхностных состояниях, эффективные времена перезарядки которых лежат в интервале $160 \text{ мкс} < \tau < 0,16 \text{ мкс}$, может накапливаться заряд ≈ 70 мкКл/ см^2 .

Ключевые слова: структуры металл-оксид-полупроводник; вольтфарадные характеристики; кремний; поверхностные состояния; радиационные дефекты.