

Как видно из полученных данных, при увеличении энергии импульсов интенсивность линии Ti (430,554 нм) возрастает. Из результатов, приведенных на рис. 1 также наглядно видно преимущество использования расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов, особенно отрицательной расфокусировки на –5 мм.

Изображения сформированной поверхности оксидированного титана с нанесенными пленками, полученные с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет, увеличение в 3 раза) и микроскопа Микромед, приведены на рис. 2.

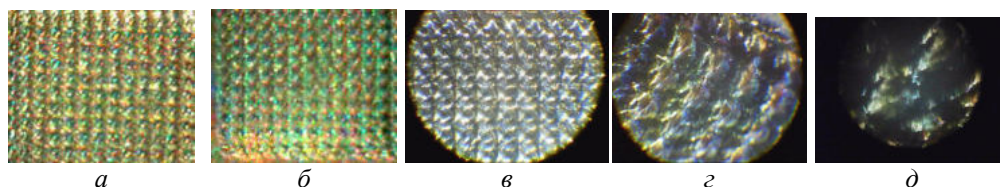


Рис. 2. Изображение поверхности оксидированного титана после обработки лазером по площади: а, б – энергия импульсов 5 мДж, расфокусировка –5 мм и +5 мм, соответственно, увеличение в 3 раза; в, г, д – увеличение в 80, 120 и 250 раз, соответственно

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из титана, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, количество импульсов, величину расфокусировки) позволяющими формировать развитую поверхность мишени, покрытую нано- и микрочастицами оксида титана в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П., Катулин В.А., Шишковский И.В. // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. 1993. Т.217. С. 3–12.

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

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

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

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов титана, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами титановой мишени 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. 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.

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

STUDY OF THE PROCESSES OF DEPOSITION OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM TITANIUM OXIDES BY LASER SPUTTERING OF TITANIUM IN AIR ATMOSPHEREN

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

Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus

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

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from titanium oxides with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics were studied by the method of ablation of a titanium target with double laser pulses on a substrate made of foil-clad fiberglass in an air atmosphere. The influence of the number of pulses and the angle of radiation impact on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate and the quality of the film were studied. The resistor is deposited on a 300 μm wide track made in copper foil on a target made of foil-clad fiberglass. The influence of the number of pulses on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate were studied. The time parameters of the sensor sensitivity to ammonia and water were estimated.

Key words: titanium 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. 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.

Тонкие пленки оксидов титана и, прежде всего, оксидов 4-валентного титана TiO_2 , в их различных модификациях имеют большое будущее в современных наукоемких технологиях, благодаря их уникальным электрофизическим, оптическим, химическим и бактерицидным свойствам. Такие пленки можно получать разными методами. Химические методы требуют нескольких стадий для получения наноразмерного объекта и утилизации отходов производства.

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.

Интерес к оксиду титана связан с его уникальными каталитическими свойствами, в частности с тем, что на поверхности пленки оксида титана многие токсичные соединения при воздействии ультрафиолетового излучения могут быть разложены до CO_2 и H_2O [1, 2]. Одним из наиболее распространенных фотокатализаторов является TiO_2 . Принцип фотокаталитического действия оксида титана заключается в преодолении «запрещенной зоны» полупроводника и переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости при поглощении кванта УФ-излучения, при этом образуется пара «электрон-дырка» и электрон получает возможность свободно перемещаться в объеме полупроводника. Далее, в водном растворе и атмосфере, содержащей кислород, свободный электрон реагирует с молекулой кислорода, что приводит к образованию супероксид радикала, а «дырка», взаимодействует с гидроксид-ионом, что приводит к образованию гидроксил-радикала по реакциям. Ширина «запрещенной зоны» для наиболее активной фотокаталитической фазы TiO_2 – анатаза составляет 3.2 эВ, что соответствует излучению с длиной волны 387 нм. Так как доля излучения с длиной волны менее 387 нм в солнечном спектре, способная активировать процесс разделения зарядов составляет около 5 %, принимаются меры для того чтобы задействовать более широкий спектр солнечного излучения. Одним из возможных подходов к формированию пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур [3, 4]. Формированию кластеров металлов в лазерном факеле посвящен ряд работ [3–6]. Авторами показаны возможности синтеза фрактальных нитей, кластеров и многослойных структур при лазерном воздействии на металлические мишени в буферных газах, обсуждаются принципы формирования фрактальных структур при распространении плазмы в воздухе.

Разрабатываемый в данной работе подход для напыления пористой поверхности основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени из титана 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 титановой мишени в воздушной атмосфере нанопленок из оксидов титана для использования их в качестве газовых сенсоров.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛЮТИС 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 спектроскопии (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 как на подложку под нужными углами.

Сопrotивление нанопленки измерялось с помощью цифрового мультиметра Recanta 9205. Оценка временных характеристик, в частности отклика на воздействие загрязняющих газов, проводилась с помощью цифрового осциллографа GA1202CAL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ti при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из сплава титана от энергии (20–60 мДж) угла и интервала между импульсами (0–20 мкс).

Результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Ti I (503,384 нм) и ионов Ti II (456,954 нм с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и угла. Толщина титановой пластинки 0,7 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

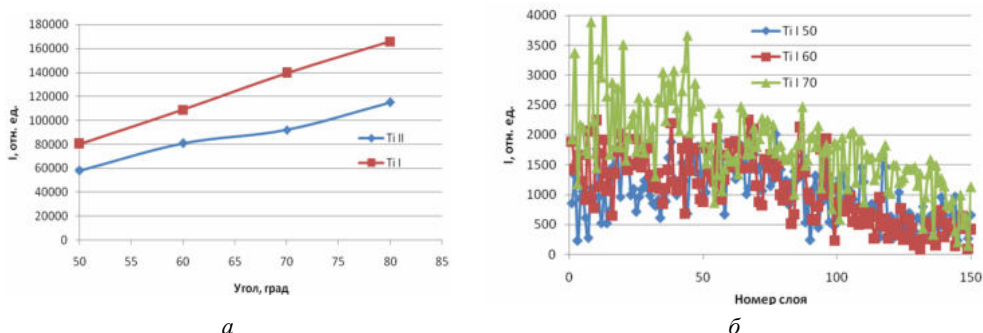


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ti: а – от угла; б – от количества импульсов для углов 50, 60 и 70 градусов

Как видно из графика, представленного на рис. 1, *a*, интенсивность линий титана 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 два раза ниже, чем при угле падения 80 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.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов титана проводилось при воздействии серии из 200 удвоенных 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. В нашем случае следует отметить, что нанесение TiO_2 на подложку из стеклотекстолита (основа диоксид кремния) также уменьшает ширину запрещенной зоны полупроводника и таким образом, этот метод можно рассматривать в качестве дешевого и эффективного допирования.

Высокая удельная поверхность фотокатализатора позволяет повысить его активность за счет увеличения количества адсорбированного разлагаемого вещества и поглощаемого электромагнитного излучения.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 2.

На данном рисунке светлая дорожка – оксиды титана, средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

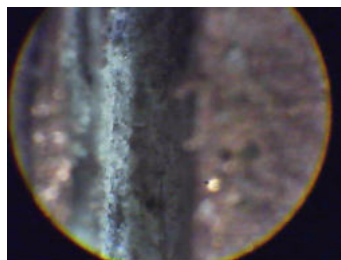


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов титана

На рис 3 приведены графики временного изменения проводимости сенсора при подаче аммиака и паров воды.

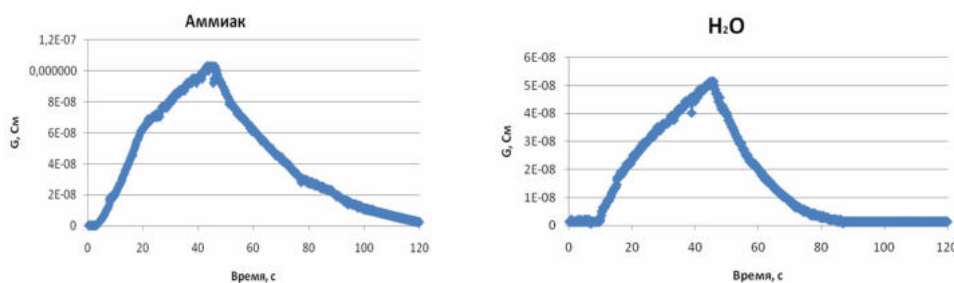


Рис. 3. Времена реакции сенсора на газы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на титановую 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 с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

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), – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 113–121.
3. Федер Е. Фракталы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1991. 264 с.
4. Н.Е.Каск, Е.Г.Лексина, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров, Д.Б.Чопорняк Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении// Квантовая электроника. – 2002. – Т.32, № 5. – С. 437–442
5. Б.М Смирнов Генерация кластерных пучков // УФН – 2003. –Т. 73 № 6. – С. 609–648.