

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ, ПРИ РАСПЫЛЕНИИ Ti И Al СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

К.Ф. Ермалицкая, Н.Н. Красноперов, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин  
*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, ermalitskaia@gmail.com,  
nikitakrasnopiorov2710@gmail.com, voropay@bsu.by, zajogin\_an@mail.ru*

Изучены условия необходимые для напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов титана, легированных оксидом алюминия, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами в атмосфере воздуха гибридной мишени состоящей из пластинок титана (толщина 0,5 мм) и алюминия (толщина 0,23 мм) склеенных между собой методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Проведены исследования влияния энергии, междимпульсного интервала, угла падения и количества импульсов на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

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

## STUDY OF DEPOSITION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM SENSORS FROM TITANIUM OXIDES DOPED WITH ALUMINUM, DURING SPRAYING Ti AND Al BY DOUBLE LASER PULSES IN AIR ATMOSPHERE

K.F. Ermalitskaya, N.N. Krasnopiorov, E.S. Voropay, A.P. Zajogin  
*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
ermalitskaia@gmail.com, nikitakrasnopiorov2710@gmail.com, voropay@bsu.by,  
zajogin\_an@mail.ru*

The conditions necessary for the deposition of gas-sensitive nanofilm resistors from titanium oxides doped with aluminum oxide were studied by the method of ablation with double laser pulses in an air atmosphere of a hybrid target consisting of titanium plates (0.5 mm thick) and aluminum (0.23 mm thick) glued together by the method of laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer). The influence of energy, interpulse interval, angle of incidence and 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 sensitivity parameters of the sensor to ammonia, water, and acetic acid were estimated.

**Keywords:** titanium and aluminum 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 [1]. 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, так и утилизации отходов производства.

Одним из возможных подходов к формированию сенсоров на основе пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур в лазерном факеле.

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. В последние годы было установлено, что в результате допирования тонких покрытий  $\text{TiO}_2$  такими металлами, как Fe, Cu, Al, в количестве порядка 1 моль % образуются тонкопленочные системы с высокой фотокаталитической активностью и чувствительностью к газам [1, 2].

Разрабатываемый в данной работе подход для напыления газочувствительных нанопленочных резисторов основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) в атмосфере воздуха гибридной мишени, состоящей из пластинок титана (толщина 0.5 мм) и алюминия (толщина 0.23 мм), склеенных между собой. 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.

## Результаты и обсуждение

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. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм, размер пятна фокусировки 50 мкм.

В настоящей работе приведены результаты исследования динамики процессов образования атомов и ионов Ti и Al при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 35 мДж. Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс титан 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 ухудшается.

Скорость пробивки мишени из Ti и начало поступления атомов и ионов Al в факел существенно зависит от интервала между импульсами. В качестве примера на рис. 1а и 1б приведены результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Ti I (388.346 нм и 399.919) и ионов Ti II (390.155 нм), алюминия Al I (394.488 нм) с различными между импульсным интервалом (1 и 9 мкс) от количества импульсов.

После пробивки пластинки из сплава титана ВТ1-0, как это видно из графиков на рис. 1а и 1б, в факел начинают поступать атомы и ионы алюминия из сплава АД1, совместно с атомами и ионами титана, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из алюминия. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воз-

действии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал.

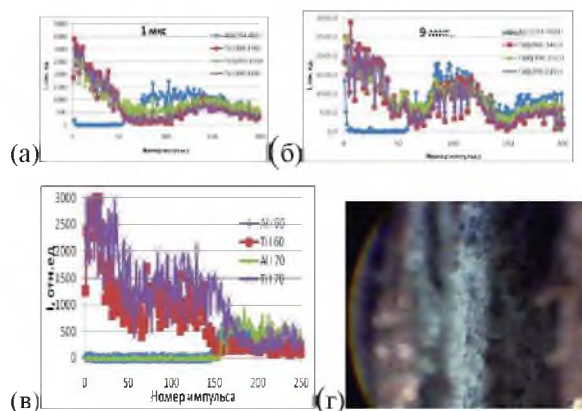


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов и ионов титана и алюминия от числа импульсов: а и б - для интервалов между импульсами 1 и 9 мкс; в – для углов 60 и 70 град; г- элемент с напыленной дорожкой

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. С увеличением температуры и быстрого расширения плазмы на выходе из микро-сопла атомы и ионы будут турбулентно перемешиваться и будут преимущественно формироваться нанокластеры. Наиболее эффективно, как видно из приведенных рисунков, это происходит при интервале между импульсами 9 мкс.

Количественный состав лазерного факела зависит и от угла падения лазерного пучка на мишень. Как видно из сравнения приведенных на рис. 1а-1в данных, при уменьшении угла падения пучка интенсивность линий титана и алюминия падает, а необходимое количество импульсов для пробивки мишени значительно увеличивается. При сравнении приведенного на рис. 1в графика для углов падения 70 и 60 градусов видна четкая зависимость количественного состава лазерного факела, направляемого на подложку, от угла падения лазерного луча. С увеличением угла

падения большая доля излучения отражается от поверхности мишени.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок диоксидов титана и оксидов алюминия. Напыление проводилось на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм. при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 60 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 35 мДж, интервал между импульсами 9 мкс (см. рис. 1б).

Изображение поверхности образца с напыленной пленкой, увеличенное с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведено на рис. 1г.

Начальное сопротивление пленки более 1 ГОм, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары  $\text{NH}_3$ , относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

## Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов под разными углами абляции мишени позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы из оксидов титана, легированных оксидами алюминия.

## Библиографические ссылки

- Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металло-оксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева* 2008; ЛП(2): 113-121.
- Murashkina A.A., Murzin P.D., Rudakova A.V. et al. Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped  $\text{TiO}_2$  *Journal of Physical Chemistry C* 2015; 119: 24695–24703.