

СОЗДАНИЕ МАССОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.В. Кривошеев

refractor.10@mail.ru

SPIN-код: 7773-3964

С.Л. Пономаренко

ponomarenko_sv96@mail.ru

SPIN-код: 3036-6813

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Обозначена проблема точности контроля загрязнения окружающей среды. Описана проблема существующих измерительных приборов, в основе которых лежит кварцевый пьезоэлемент. Приведены преимущества кварцевых микровесов над другими методами измерения концентрации. Показана конструкция кварцевого массочувствительного датчика. Предложен метод его изготовления — импульсное лазерное осаждение, указаны преимущества методов над аналогами. Описан эксперимент, проведенный на установке НаноФаб 100. Указаны параметры эксперимента, такие как число импульсов, частота следования импульсов, давление в камере, расстояние между мишенью и подложкой. Приведена таблица с результатами измерения частоты собственных колебаний резонатора до и после нанесения на него покрытия. Указаны полученные значения массы и толщины осажденного слоя. Отмечены возможности определения концентрации вещества в среде.

Ключевые слова

Импульсное лазерное осаждение, датчик пыли, массочувствительный датчик, кварцевые микровесы, кварцевый резонатор, загрязнение окружающей среды, тонкопленочные покрытия, измерение толщины тонких пленок

Поступила в редакцию 14.03.2019

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019

Введение. В наше время проблема загрязнения окружающей среды и контроля ее загрязнения является особенно актуальной [1, 2]. Массочувствительные датчики позволяют осуществлять контроль загрязнения среды с хорошей точностью [3], однако при этом существуют сложности с точным определением концентрации частиц PM_{2.5}, проникающих в легкие человека и наносящих вред здоровью [4, 5]. Эти частицы влияют на смертность людей и количество сердечно-сосудистых заболеваний [6]. Частицы PM_{2.5} образуются в основном в результате сжигания угля и выброса выхлопных газов [7].

Применение кварцевого кристаллического резонатора для определения малых количеств осажденного вещества было предложено Зауэрбреем (Sauerbrey) в работе [8]. Показано, что тонкая пленка, осажденная на поверхность электрода кварца, уменьшает его резонансную частоту пропорционально массе пленки:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m,$$

где f_0 — резонансная частота; ρ_q, μ_q — плотность и модуль сдвига кварца; Δm — масса пленки на единицу площади электрода.

Этот метод широко используется в настоящее время и позволяет контролировать массовую толщину конденсируемых пленок с точностью до долей нанометров. Основным условием применимости выражения Зауэрбрея является жесткая связь конденсата с поверхностью кварцевой пластины, т. е. это выражение не учитывает вязкоупругие свойства пленки. Позже была показана возможность получения устойчивых колебаний кварца в контакте с жидкостью. В работе [9] получено выражение, описывающее изменение резонансной частоты в зависимости от вязкости η_l и плотности ρ_l , контактирующей с ним жидкости:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_q \mu_q}}.$$

Поскольку резонансная частота кварца чувствительна к массовой толщине и вязкости, находящейся на его поверхности пленки, при ее плавлении или кристаллизации в силу скачкообразного изменения вязкости изменится и резонансная частота кварцевого резонатора. Улучшение точности нанесенного на датчик рабочего слоя позволит с большей точностью определять концентрацию опасных для человеческого здоровья частиц.

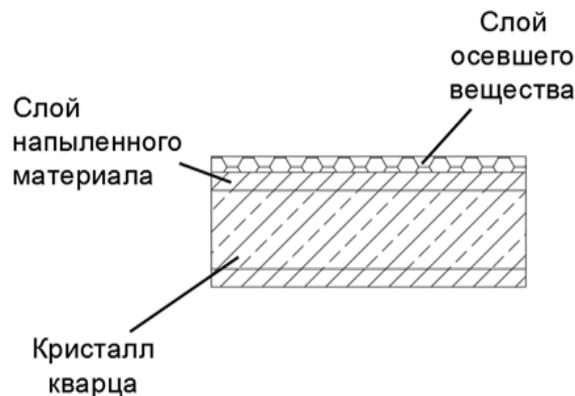


Схема кварцевого массочувствительного пьезодатчика

Кварцевые микровесы. Метод с применением кварцевых микровесов отличается от других методов контроля простотой конструкции (см. рисунок), возможностью работы в любых средах и пригодностью для определения концентрации любых веществ [10]. В основе прибора лежит кварцевый пьезоэлемент, на который с двух сторон наносятся тонкие пленки из различного материала, подбираемого отдельно для каждого случая. Кварцевый массочувствительный пьезодатчик выделяется такими преимуществами, как простота конструк-

ции, точность измерения, возможность измерения массы частиц различного вида и типа. В данном приборе очень важны сплошность и точность покрытия рабочего слоя. Первым этапом получения подобного резонатора является нанесение проводящего слоя на подложку одним из методов осаждения. Затем резонатор покрывают защитным тонким слоем. Недостатком такого датчика является необходимость очистки поверхности после серии измерений. Но несмотря на данное ограничение подобные устройства уже заняли свое место на рынке и широко применяются.

Получение тонкопленочных покрытий. Для получения тонких пленок в настоящее время используют практически все разработанные ранее физические и химические методы осаждения. Это различные модификации испарения и распыления с помощью электронных, ионных лучей, лазерного излучения, плазменных разрядов, а также химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений и другие методы. Используемые технологии роста пленок постоянно совершенствуются в направлении воспроизводимого получения пленок с высокими сверхпроводящими характеристиками на различных подложках. Проблемы в этой области связаны главным образом с большим числом химических элементов, входящих в структуру пленки, и с высокой чувствительностью свойств и структуры к стехиометрии растущей пленки как по катионному составу, так и по содержанию кислорода. Методы, используемые для синтеза тонких пленок, подразделяют на одностадийные и двухстадийные. При одностадийном методе кристаллизация пленок происходит непосредственно в процессе осаждения, т. е. при определенных условиях происходит их эпитаксиальный рост. При двухстадийном процессе требуемая кристаллическая структура пленки формируется не в процессе роста, а при последующем высокотемпературном отжиге в атмосфере кислорода. Наибольший интерес с точки зрения достигнутых результатов и перспектив технологического применения представляют вакуумное испарение из нескольких источников, химическое осаждение из паровой фазы, импульсное лазерное осаждение, магнетронное распыление.

Слои наносят методом импульсного лазерного осаждения, поскольку данный метод обладает массой преимуществ перед альтернативами, в частности, передает стехиометрию состава, обеспечивает наилучшую сплошность и точность покрытия в сравнении с аналогами [11, 12], а также передает стехиометрию состава, что является одним из главных достоинств [13].

Метод импульсного лазерного осаждения примечателен получением покрытий сложных соединений и высокой чистотой, обусловленной малым размером зоны термического влияния [14] благодаря использованию наносекундных импульсов с большим параметром скважности, что позволяет исключить загрязнения, вносимые газовой выделением из разогретых частей обычных испарительных частей [15]. Данный метод заключается в физическом осаждении из паровой фазы, где мощный импульсный лазерный луч фокусируется внутри вакуумной камеры на поверхности мишени, выполненной из материала, кото-

рый должен быть нанесен. Этот материал испаряется с поверхности мишени и осаждается в виде тонкого слоя на подложке. Когда лазерный импульс поглощается мишенью [16], энергия сначала преобразуется в электронное возбуждение, а затем в тепловую, химическую и механическую энергию, приводящую к испарению, абляции, образованию плазмы и эксфолиации (отделению верхних слоев). Образованные частицы газо-плазменного облака продуктов лазерной абляции перед осаждением на горячую подложку, разлетаются в окружающее пространство в виде облака. Этот процесс может происходить в вакууме или в присутствии фоновго газа. Фоновый газ используется как с целью управления энергетическим спектром осаждаемых частиц, так и для реактивного осаждения с целью получения оксидов и нитридов [17].

Экспериментальная часть. Было проведено нанесение тонких пленок FeCrNi с двух сторон резонатора. Нанесение слоев осуществлялось с помощью модуля PLD комплекса Нанофаб-100. Модуль PLD является полностью автоматизированным модулем импульсного лазерного осаждения с эксимерным KrF-лазером с длиной волны 248 нм. Модуль PLD позволяет осаждать монослои, многослойные структуры и комбинированные слои из различных материалов с неоднородностью по толщине менее 5 %. Эксперимент был проведен при следующих параметрах: 100 000 импульсов, частота следования импульсов 15 Гц, энергия каждого импульса составляла 120 мДж расстояние между подложкой и мишенью — 40 мм, давление в камере — 1,3 нбар. Была измерена частота колебаний кварцевого резонатора до (см. таблицу, измерения 1, 2, 3) и после (измерения 4, 5, 6) нанесения слоев FeCrNi.

Собственная частота колебаний резонатора до и после нанесения слоев FeCrNi

Номер измерения	Частота F_s , Гц
1	5000649,64
2	5000650,93
3	5000650,56
4	4993600,57
5	4993600,83
6	4993599,16

Замечено, что частота собственных колебаний уменьшилась. На основе полученных данных была рассчитана толщина нанесенного слоя

$$h = \frac{m_0 \Delta f}{\gamma F f_0},$$

где m_0 — масса и f_0 резонансная частота кварцевого кристалла до нанесения пленки; Δf — изменение резонансной частоты после нанесения пленки; γ — плотность материала осаждаемой пленки; F — площадь кристалла кварца. Точность ± 10 %, толщина 0,01...10 мкм.

После измерений и расчетов были получены следующие результаты: толщина нанесенного слоя — 112,8 нм, масса нанесенного слоя — 57,18 мкг, масса кристалла кварца — 5 г, резонансная частота до нанесения пленки — 5 000 650,38 Гц, площадь кристалла кварца — 1,13 см², плотность сплава FeCrNi — примерно 6,5 г/см³, изменение резонансной частоты — 7050,19 Гц, Толщина нанесенного слоя — $9,6 \cdot 10^{-4}$ см = 9,6 мкм, масса нанесенного слоя — 0,00705 г \approx 7,05 мг.

Заключение. С помощью кварцевых массочувствительных датчиков можно легко и с хорошей точностью определять массу различных веществ, а зная массу и объем можно определить концентрацию веществ в среде, и ее загрязненность.

Литература

- [1] А.П. Константинов. Экология и здоровье: опасности мифические и реальные. *Экология и жизнь*, 2012, № 9, с. 82–86.
- [2] Смуров А.В., Снакин В.В., Комарова Н.Г. и др. Экология России. М., Академия, 2012.
- [3] Анализатор пыли «Атмас». Паспорт ББЕК 610000.001 ПС. М., 2016.
- [4] Воздействие дисперсного вещества на здоровье человека. *unesce.org: веб-сайт*. URL: https://www.unesco.org/fileadmin/DAM/env/documents/2012/EB/ECE_EB_AIR_2012_18_R.pdf (дата обращения: 18.02.2019).
- [5] Cheng M., Chui H., Yang C. The effect of coarse particles on daily mortality: a case –crossover study in a subtropical city, Taipei, Taiwan. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2016, vol. 13, no. 3, p. 347. DOI: 10.3390/ijerph13030347 URL: <https://www.mdpi.com/1660-4601/13/3/347>
- [6] Kan H., London S.J., Chen G. Differentiating the effects of fine and coarse particles on daily mortality in Shanghai, China. *Environ. Int.*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 376–384. DOI: 10.1016/j.envint.2006.12.001 URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412006002108>
- [7] В 2015 году средняя концентрация взвешенных частиц PM2.5 в воздухе в Пекине снизилась на 6,2 проц. *russian.news.cn: веб-сайт*. URL: http://russian.news.cn/2016-01/05/c_134978768.htm (дата обращения: 18.02.2019).
- [8] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik*, 1959, vol. 155, no. 2, pp. 206–222. DOI: 10.1007/BF01337937 URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01337937>
- [9] Kanazawa K.K., Gordon J.G. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 8, pp. 1770–1771. DOI: 10.1021/ac00285a062 URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00285a062#>
- [10] Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М. и др. (ред.) Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М., Мир, 2004.
- [11] Панфилов Ю.В. Нанесения тонких пленок в вакууме. *Технологии в электронной промышленности*, 2007, № 3, с. 76–80.
- [12] Кривошеев А.В., Пономаренко С.Л. Получение тонких алмазоподобных пленок методом импульсного лазерного осаждения и исследование их свойств. *Политехнический молодежный журнал*, 2018, № 6. DOI: 10.18698/2541-8009-2018-6-324 URL: <http://ptsj.ru/catalog/menms/temp/324.html>
- [13] Булаев С.А. Сущность импульсного лазерного напыления в вакууме как способа получения пленок нанометровых толщин. *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, т. 17, № 18, с. 25–27.

- [14] Labin L.A., Bulychev A., Kazaryan M.A., et al. Possibilities of using pulsed lasers and copper-vapour laser system (CVL and CVLS) in modern technological equipment. *XII Int. Conf. Atomic and Molecular Pulsed Lasers*. DOI: 10.1117/12.2225207
URL: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/9810/1/Possibilities-of-using-pulsed-lasers-and-copper-vapour-laser-system/10.1117/12.2225207.short?SSO=1>
- [15] Eason R., ed. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. Wiley, 2006.
- [16] Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д., ред. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Ч. II. Лазерный нагрев и разрушение материалов. СПб., НИУ ИТМО, 2014.
- [17] Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. М., Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.

Кривошеев Александр Валерьевич — студент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Пonomаренко Светлана Леонидовна — студентка кафедры «Лазерные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — Шупенев Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, ассистент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

CREATION OF MASS-SENSITIVE PIEZOELECTRIC ELEMENTS BY THE METHOD OF PULSED LASER DEPOSITION

A.V. Krivosheev

refractor.10@mail.ru

SPIN-code: 7773-3964

S.L. Ponomarenko

ponomarenko_sv96@mail.ru

SPIN-code: 3036-6813

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

In this paper, the authors indicated the problem of the accuracy of environmental pollution control. The authors described the problem of existing measuring instruments that are based on a quartz piezo element. The advantages of quartz microbalances over other methods of measuring concentration are given. The authors showed the design of the quartz mass-sensitive sensor and proposed a method of its production — pulsed laser deposition, and indicated the advantages of the methods over analogs. The described experiment was carried out on the installation NanoFab 100. The characteristics of the experiment are indicated such as the number of pulses, pulse repetition rate, pressure in the chamber, distance between the target and the substrate. In addition, the authors presented the table with the results of measuring the natural oscillation frequency of a resonator before and after applying a coating on it. The obtained values of the mass and thickness of the deposited layer are indicated. The possibilities of determining the concentration of a substance in the medium are noted.

Keywords

Pulsed laser deposition, dust sensor, mass-sensitive sensor, quartz microbalance, quartz resonator, environment pollution, thin-film coating, measurement of the thickness of thin films

Received 14.03.2019

© Bauman Moscow State Technical University, 2019

References

- [1] A.P. Konstantinov. Ecology and health: mythical and real danger. *Ekologiya i zhizn'*, 2012, no. 9, pp. 82–86 (in Russ.).
- [2] Smurov A.V., Snakin V.V., Komarova N.G., et al. *Ekologiya Rossii* [Russian ecology]. Moscow, Akademiya Publ., 2012 (in Russ.).
- [3] Analizator pyli «Atmas». Pasport BVEK 610000.001 PS [“Atmas” Dust analyzer. BVEK 610000.001 PS certificate]. Moscow, 2016 (in Russ.).
- [4] Vozdeystvie dispersnogo veshchestva na zdorov'ye cheloveka [Effect of dispersed material on human health]. *unece.org: website* (in Russ.). URL: https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2012/EB/ECE_EB_AIR_2012_18_R.pdf (accessed: 18.02.2019).
- [5] Cheng M., Chui H., Yang C. The effect of coarse particles on daily mortality: a case – crossover study in a subtropical city, Taipei, Taiwan. *Int. J. Environ. Res. Public Health*,

- 2016, vol. 13, no. 3, p. 347. DOI: 10.3390/ijerph13030347
URL: <https://www.mdpi.com/1660-4601/13/3/347>
- [6] Kan H., London S.J., Chen G. Differentiating the effects of fine and coarse particles on daily mortality in Shanghai, China. *Environ. Int.*, 2007, vol. 33, no. 3, pp. 376–384.
DOI: 10.1016/j.envint.2006.12.001
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412006002108>
- [7] V 2015 godu srednyaya kontsentratsiya vzveshennykh chastits RM2.5 v vozdukh v Pekine snizilas' na 6,2 prots [In 2015 average concentration of RM2.5 suspended particles in air of Pekin reduced by 6.2%]. *russian.news.cn: website* (in Russ.).
URL: http://russian.news.cn/2016-01/05/c_134978768.htm (accessed: 18.02.2019).
- [8] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik*, 1959, vol. 155, no. 2, pp. 206–222. DOI: 10.1007/BF01337937
URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01337937>
- [9] Kanazawa K.K., Gordon J.G. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 8, pp. 1770–1771. DOI: 10.1021/ac00285a062
URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00285a062#>
- [10] Kellner R., Mermet J.- M., Otto M., et al. (eds.) Analytical Chemistry. Wiley, 1998. (Russ. ed.: Analiticheskaya khimiya. Problemy i podkhody. Moscow, Mir Publ., 2004.)
- [11] Panfilov Yu.V. Depositing thin films in vacuum. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti*, 2007, no. 3, pp. 76–80 (in Russ.).
- [12] Krivosheev A.V., Ponomarenko S.L. Obtaining the thin diamond-like films by means of the pulsed laser deposition method and examining their properties. *Politekhniicheskiy molodezhnyy zhurnal* [Politechnical student journal], 2018, no. 6. DOI: 10.18698/2541-8009-2018-6-324 URL: <http://ptsj.ru/catalog/menms/temp/324.html> (in Russ.).
- [13] Bulaev S.A. Nature of pulse laser deposition in vacuum as a way of producing films of nanometer thickness. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 18, pp. 25–27 (in Russ.).
- [14] Labin L.A., Bulychev A., Kazaryan M.A., et al. Possibilities of using pulsed lasers and copper-vapour laser system (CVL and CVLS) in modern technological equipment. *XII Int. Conf. Atomic and Molecular Pulsed Lasers*. DOI: 10.1117/12.2225207
URL: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/9810/1/Possibilities-of-using-pulsed-lasers-and-copper-vapour-laser-system/10.1117/12.2225207.short?SSO=1>
- [15] Eason R., ed. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. Wiley, 2006.
- [16] Libenson M.N., Yakovlev E.B., Shandybina G.D., ed. Vzaimodeystvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom (silovaya optika). Ch. II. Lazernyy nagrev i razrushenie materialov [Interaction between laser emission and material (power optics). P. II. Laser heating and destruction of material]. Sankt-Petersburg, NIU ITMO Publ., 2014 (in Russ.).
- [17] Grigor'yants A.G., Shiganov I.N., Misyurov A.I. Tekhnologicheskie protsessy lazernoy obrabotki [Technological processes of laser processing]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2006 (in Russ.).

Krivosheev A.V. — Student, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Ponomarenko S.L. — Student, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — Shupenev A.E., Cand. Sc. (Eng.), Assistant, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.