

УДК 621.373.826; 621.9.048.7

**Е.Л. Сурменко¹, О.Н. Щербинина², И.А. Попов¹,
Т.Н. Соколова¹, Д.А. Бессонов¹**

¹ Учебно-исследовательская лаборатория
лазерной техники и технологии,

² Саратовский государственный технический университет
имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА LIBS ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ ТАЛЛИЯ В МЕДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

Обсуждаются результаты применения метода LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) для анализа элементного состава таллийсодержащих сверхпроводящих высокотемпературных покрытий. Покрытия были нанесены методом низкотемпературного электросинтеза из нитратных растворов с разными начальными условиями. Послойный последовательный анализ LIBS применен для оценки эффективности внедрения таллия в медные электроды.

Ключевые слова: LIBS, высокотемпературные сверхпроводящие покрытия, внедрение, содержание, таллий, катодная поляризация.

**E.L. Surmenko¹, O.N. Shcherbinina², I.A. Popov¹,
T.N. Sokolova¹, D.A. Bessonov¹**

¹ Educational-Research Laboratory of Laser Technique & Technology,

² Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russian Federation

LIBS-METHOD FOR EVALUATING THE EFFECTIVENESS OF THALLIUM IMPLANTATION IN COPPER ELECTRODES FOR CHEMICALLY APPLIED COATINGS

The results of the LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) analysis of the elemental composition of thallium-containing superconducting high-temperature coatings are discussed. The coatings were applied by low-temperature electrosynthesis from nitrate solutions with different initial conditions. Layer-by-layer sequential analysis LIBS was applied to evaluate the effectiveness of the thallium implantation copper electrodes.

Keywords: LIBS, high-temperature superconducting coatings, implantation, content, thallium, cathodic polarization.

Введение

Высокотемпературные сверхпроводящие покрытия (ВТСП) широко используются в электронике. Наряду со стандартными электрохимическими методами их нанесения, в последние годы активно развиваются методы низкотемпературного электросинтеза [1], в том числе так называемая катодная поляризация в потенциостатическом режиме.

Одним из перспективных семейств ВТСП являются таллийсодержащие материалы на основе оксидов меди. Покрытия такого типа были получены методом электрохимического катодного внедрения таллия из раствора $TlNO_3$ в электрод из меди марки М1. В результате на поверхности электрода образуется сложный оксидный композит, придающий покрытиям уникальные проводящие свойства. Оксидно-таллиевые электроды в настоящее время рассматриваются как перспективные материалы для полупроводниковой техники, при этом их важным достоинством является высокая чувствительность проводимости к структуре и количественному атомному составу оксида (так называемая стехиометрия оксида).

На параметры и свойства подобных покрытий влияют как методы обработки поверхности электродов, концентрация раствора, так и режим нанесения покрытий. Получение конкретных параметров покрытий, наносимых химическими методами, невозможно без предварительных экспериментальных исследований влияния различных факторов на результат. Степень эффективности внедрения покрытий можно оценивать по изменению электрохимических показателей (методом кулонометрии), структурным изменениям поверхности электрода (рентгеновская дифрактометрия) и изменениям элементного состава поверхностного слоя электрода.

Спектроскопические методы исследования однородности распределения элементов широко используются в науке и производстве как при элементном зондировании поверхности [2], так и для послойного анализа [3]. Внедрение материала покрытия в поверхность электрода было исследовано с помощью метода LIBS [4] (Laser Induced Breakdown Spectroscopy; в русскоязычной научно-технической литературе метод также может называться «лазерный эмиссионный микро-спектральный анализ»). Данный метод основан на исследовании излучения плазмы и позволяет рассмотреть изменение элементного состава объекта локально в различных точках и послойно с учетом глубины кратера от лазерного импульса.

1. Метод и материалы

Исследования проводились с помощью лабораторного лазерного спектроаналитического комплекса [5], включающего в себя лазер на Nd:YAG, длина волны 1,06 мкм, работающий в режиме гигантского импульса. Длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 25 Гц, плотность мощности 1010–1012 Вт/см². Система регистрации – дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставка МИРС [6].

Получение спектров для исследования поверхностного внедрения таллия осуществлялось методом трехкратного сканирующего пробоотбора [7] с одной дорожки. Из-за энергетических параметров лазерного излучения для спектроаналитического пробоотбора невозможно сделать пробу в виде мелкого кратера с «плоским дном». Кратер от лазерного излучения имеет форму конуса, заостренная нижняя часть которого проходит достаточно глубоко, чтобы захватить не только поверхностное покрытие, но и часть основы. Было установлено, что поверхностный слой ВТСП на медных пластинах мал – уже при первом пробоотборе лазерный импульс захватывал медную подложку, поэтому было условно принято, что таллий рассматривается как примесь в медной основе. Таким образом, величина заглубления рассчитывалась по параметрам меди. Для определения величины заглубления мы воспользовались микроскопом ММР2Р.

Теоретически глубину можно рассчитать по модели расчета глубины одноимпульсного лазерного кратера с малой длительностью импульса. При расчетах глубины кратера, образованного при испарении и плавлении одним импульсом излучения, сфокусированного на поверхность непрозрачного материала, пользуются формулами, основанными на феноменологической модели кинетического развития лунки [8]:

$$h = \sqrt[3]{\left(\frac{r_0}{\operatorname{tg}\gamma}\right)^3 + \frac{3E}{\pi \operatorname{tg}^2\gamma L_{\text{уд}}} - \frac{r_0}{\operatorname{tg}\gamma}},$$

где r_0 – радиус пятна сфокусированного ЛИ; $E = P\tau$ – энергия излучения в импульсе; γ – угол раствора светового конуса для крайних лучей после линзы; $L_{\text{уд}}$ – удельная скрытая теплота испарения при 0 К.

При многоимпульсном режиме для числа импульсов N (u нас $N = 2$ и $N = 3$ – второй и третий слои) глубина кратера умножается на $\sqrt[3]{N}$.

В работе было исследовано 8 образцов таллиевых ВТСП на медных электродах: 3 образца после предварительной механической обработки поверхности и 5 – с предварительным электрохимическим полированием. Помимо способа предварительной обработки, образцы отличались временем и потенциалом катодной поляризации. Эксперименты проводились для времени поляризации 1, 2 и 3 ч при катодном потенциале 1, 3 и 5 В. Было также исследовано влияние наложения магнитного поля на состав в процессе нанесения покрытия.

Поверхностное внедрение таллия исследовалось на трех последовательных величинах заглубления: около 145, 185, 210 мкм. Содержание Тl определялось по спектральным линиям 2767,87 Å ($eU = 5,21$ эВ) и 2918,32 Å ($eU = 4,48$ эВ), из-за отсутствия эталонов количественного анализа таллия в меди состав указан в относительных единицах интенсивности. Поскольку было отмечено хорошее совпадение поведения обеих линий для разных условий эксперимента, в дальнейшем будут показаны результаты для линии 2767,87 Å.

2. Результаты и обсуждение

Результаты сравнения механического и химического режимов предварительной обработки показаны на рис. 1.

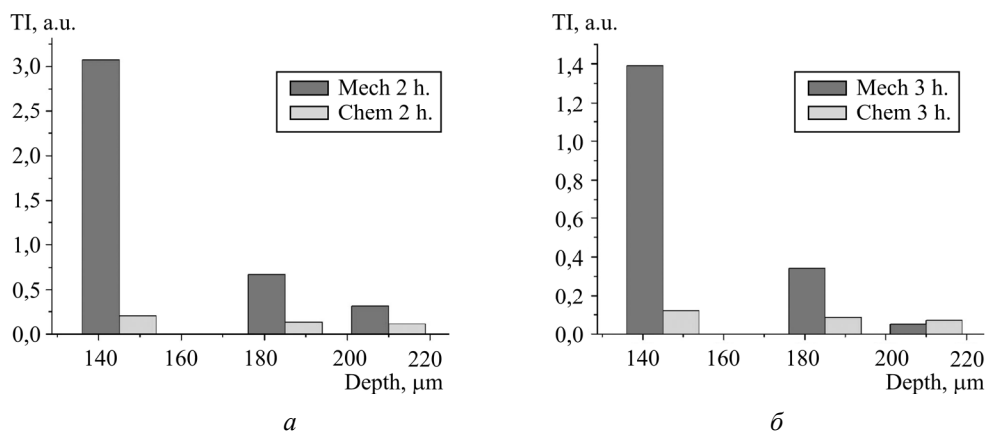


Рис. 1. Внедрение Тl при механической (а) и электрохимической (б) предварительной обработке поверхности электродов для периодов катодной поляризации 2 и 3 ч

При предварительной обработке пластин электрохимическим полированием проникновение таллия в поверхностные слои меди проис-

ходило менее эффективно, чем при механической обработке. Содержание таллия в покрытиях после электрохимического полирования довольно низкое, но зато более равномерное на всей глубине пробоотбора. При механической обработке таллий хорошо виден в поверхностных пробоотборах, затем его содержание резко снижается. Кроме того, при механической обработке наблюдается загрязнение медных электродов примесями кремния, алюминия, железа. В частности, содержание Si в поверхностном слое доходило до 6 %. Такие загрязнения могут значительно повлиять на работу приборов с данными покрытиями, поэтому, несмотря на более эффективное внедрение таллия в верхний слой при таком методе обработки, электрохимическое полирование все же является более предпочтительным методом.

По рис. 1 можно заметить разницу во внедрении таллия при разных периодах катодной поляризации. Более явно эта зависимость показана на рис. 2. Результат представлен на примере ВТСП, нанесенных после механической обработки.

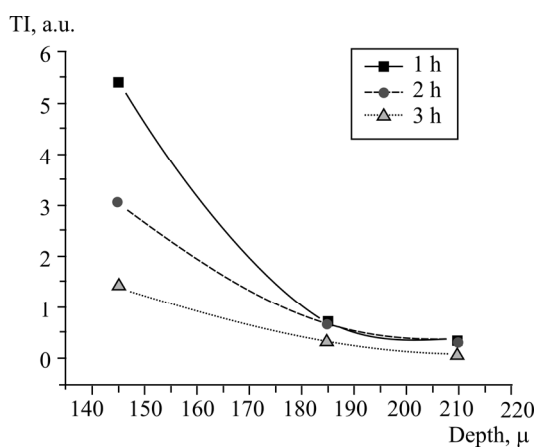


Рис. 2. Внедрение Тl при разных периодах катодной поляризации

Как показал эксперимент, по мере увеличения времени катодной поляризации происходит уменьшение содержания таллия в поверхностных слоях. Это, вероятно, связано с тем, что при более долгом химическом взаимодействии оксид Tl_2O переходит в пероксид Tl_2O_3 . В сочетании с одновременно формируемым оксидом Cu_2O на электроде образуется сложный оксидный слой, препятствующий диффузии таллия в глубь меди.

Влияние потенциала катодной поляризации было рассмотрено для случаев нанесения покрытий при наличии и в отсутствие приложенного магнитного поля. На рис. 3 приведены результаты, полученные для образцов с предварительным электрохимическим полированием.

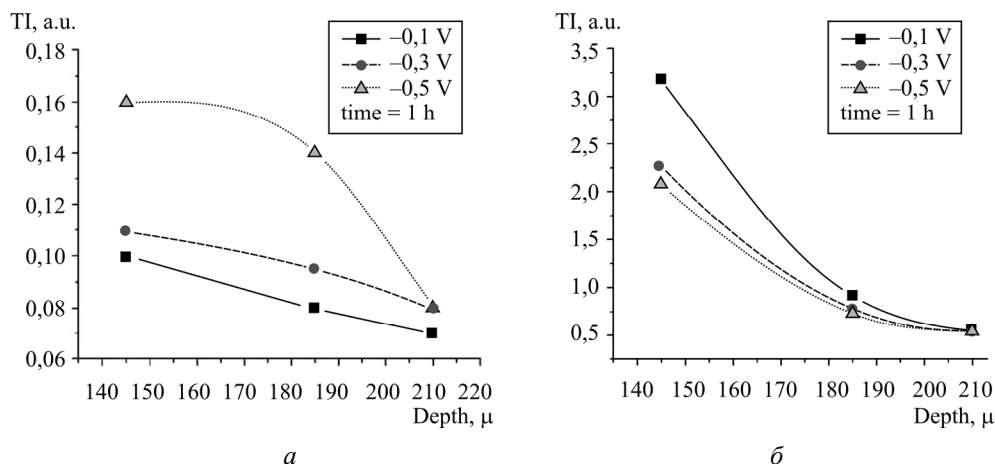


Рис. 3. Внедрение ТГ при разных потенциалах катодной поляризации в отсутствие (а) и при наличии (б) магнитного поля

Наложение магнитного поля при нанесении покрытий в целом положительно влияет на внедрение таллия, увеличивая его содержание в поверхности электрода. Об этом говорит более высокая интенсивность спектральных линий в спектре б. Но если проследить взаимное влияние катодного потенциала и магнитного поля, то можно заметить следующую особенность: в отсутствие магнитного поля чем выше потенциал, тем больше содержание таллия; при наличии магнитного поля чем выше потенциал, тем меньше содержание таллия. Иными словами, магнитное поле меняет зависимость от катодного потенциала на противоположную.

Выводы

Полученные результаты доказывают возможность применения LIBS в качестве метода оценки эффективности внедрения таллия в медные электроды.

Показано, что при предварительной механической обработке электродов происходит более высокое насыщение поверхностного слоя электрода таллием, чем при электрохимическом полировании, но, помимо таллия, в электрод проникают и посторонние элементы.

Сравнение спектров ВТСП, полученных при разном времени катодной поляризации, позволяет выбрать оптимальное время поляризации не более 1 ч. Дальнейшее увеличение времени поляризации приводит к снижению доли таллия в покрытии из-за вытесняющего его сложного оксида.

При наложении магнитного поля эффективность внедрения таллия увеличивается, но при этом нужно снижать потенциал катодной поляризации для того, чтобы не потерять положительный эффект магнитного поля.

Полученные данные позволяют предполагать возможность управления внедрением оксидов в электроды и получать ВТСП с заданными свойствами.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Лазерные и оптические технологии» (Поволжский филиал), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», мероприятие 5.2. Развитие сети центров коллективного пользования научным оборудованием, ГК № 02.552.11.7021 (08.05.2007).

Список литературы

1. Низкотемпературный синтез и физико-химические свойства железо-никель-алюминиевых композиций / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, О.А. Лапина, В.А. Шустов // Вестник Казанского технологического университета. – 2005. – № 2. – С. 70–83 .

2. Смирнов А.С., Латкин К.П., Бурдин В.В. Спектроскопический метод измерения однородности концентрации эрбия вдоль длины активной оптической заготовки // Прикладная фотоника. – 2014. – № 2. – С. 62–70.

3. Vadillo J.M., Laserna J.J. Depth-resolved Analysis of Multilayered Samples by Laser-induced Breakdown // JAAS. – 1997. – Vol. 12. – P. 859–862.

4. Кремерс Д.А., Радziemски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия / пер. с англ. А.А. Горбатенко [и др.]; ред. пер. Н.Б. Зоров. – М.: Техносфера, 2009. – 358 с.

5. Application of direct atomic laser spectral analysis of laser plasma for determination of inorganic components presence in biological objects / A.E. Kriger, E.L. Surmenko, L.A. Surmenko, V.V. Tuchin. // Proc. SPIE. – 1999. – Vol. 4001. – P. 299–303.

6. Дёмин А.П., Павлычева Н.К., Пеплов А.А. Малогабаритный спектрометр широкого применения // Оптический журнал. – 2007. – № 3. – С. 29–32.

7. Surmenko E.L., Sokolova T.N. Study of chemical elements distribution in a laser weld joint // *Laser technologies in welding and Material Proc.* – Kiev: E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU, 2005. – P. 195–197.

8. Вейко В.П., Либенсон М.Н. Лазерная обработка. – Ленинград: Лениздат, 1973. – 192 с.

References

1. Dresviannikov A.F., Kolpakov M.E., Lapina O.A., Shustov V.A. Nizkotemperaturnyi sintez i fiziko-khimicheskie svoistva zhelezo-nikel'-aliuminievykh kompozitsii [Low temperature synthesis and physico-chemical properties of iron-nickel-aluminum compositions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2005, no. 2, pp. 70-83.

2. Smirnov A.S., Latkin K.P., Burdin V.V. Spektroskopicheskie metod izmereniia odnorodnosti kontsentratsii erbiia vdol' dliny aktivnoi opticheskoi zagotovki [Spectroscopic method for measuring the concentration of erbium uniformity along the length of the active optical perform]. *Prikladnaia fotonika*, 2014, no. 2, pp. 62-70.

3. Vadillo J.M., Laserna J.J. Depth-resolved Analysis of Multilayered Samples by Laser-induced Breakdown. *JAAS*, 1997, vol. 12, pp. 859-862.

4. Cremers D.A., Radziemski L.J. Lazerno-iskrovaia emissionnaia spektroskopiiia [Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy]. Moscow: Tekhnosfera, 2009. 358 p.

5. Kriger A.E., Surmenko E.L., Surmenko L.A., Tuchin V.V. Application of direct atomic laser spectral analysis of laser plasma for determination of inorganic components presence in biological objects. *Proc. SPIE*, 1999, vol. 4001, pp. 299-303.

6. Demin A.P., Pavlycheva N.K., Peplov A.A. Malogabaritnyi spektrometr shirokogo primeneniia [Compact Spectrometer of wide application]. *Opticheskii zhurnal*, 2007, no. 3, pp. 29-32.

7. Surmenko E.L., Sokolova T.N. Study of chemical elements distribution in a laser weld joint. *Laser technologies in welding and Material Proc.* Kiev: E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU, 2005, pp. 195-197.

8. Veiko V.P., Libenson M.N. Lazernaia obrabotka [Laser treatment]. Leningrad: Lenizdat, 1973. 192 p.