

Применение азотного лазера для микроспектрального анализа вещества

Д.М. Лубенко, Н.Г. Иванов, И.В. Лопатин, В.Ф. Лосев*

*Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3*

Поступила в редакцию 16.05.2008 г.

Сообщается об экспериментальных исследованиях, направленных на разработку экспресс-методов контроля и анализа наноразмерных защитных покрытий с помощью компактного и простого азотного лазера. Благодаря воздействию сфокусированного лазерного излучения на исследуемую поверхность, возникает лазерная плазма, которая содержит пары вещества данного образца. Приводятся экспериментальные результаты по анализу свечения лазерной плазмы для различных материалов.

Ключевые слова: ультрафиолетовые лазеры, азотный лазер, экспресс-методы, лазерная плазма, спектр излучения.

Введение

Разработка методов экспресс-контроля и диагностики состава различных материалов является одной из актуальных проблем настоящего времени. Для ее решения широко используются спектральные методы. Как правило, эти методы основаны на возбуждении атомов и молекул при помощи электрического разряда: дугового, искрового, разряда Грима. Используется также рентгеновская флуоресцентная спектроскопия.

Исследования последних лет показывают, что для спектрального анализа с успехом может использоваться интенсивное лазерное излучение [1–4]. При этом на практике для этих целей применяются импульсно-периодические СО₂-лазеры, неодимовые и эксимерные лазеры.

Использование лазерного излучения основано на том, что при его воздействии на поверхность исследуемого материала может загораться лазерная плазма, излучающая конкретные линии атомов и молекул, входящих в состав материала. Преимуществом лазерной плазмы по сравнению с электроразрядной является возможность ее зажигания как на металле, так и на диэлектрике. Кроме того, лазер позволяет резко увеличить оперативность диагностики. Основной трудностью спектрального анализа при помощи лазера является наличие в свечении лазерной плазмы непрерывного спектра, увеличивающего порог обнаружения состава материала. Так, авторы работы [5] показали, что при пониженных давлениях окружающего газа лазерная плазма состоит из двух частей:

первичной и вторичной плазм. Первичная плазма возникает в первые моменты после начала воздействия и излучает преимущественно непрерывный спектр, в то время как во вторичной плазме светятся в основном атомы вещества. Разделение регистрации спектра по времени позволяет уменьшить влияние непрерывного фона в исследуемом спектре.

Наиболее часто на практике спектральный анализ лазерной плазмы проводят с использованием неодимового лазера. Однако в работе [4] было показано, что использование для зажигания лазерной плазмы ультрафиолетовых лазеров предпочтительнее с точки зрения повышения соотношения сигнал-шум и стабильности свечения плазмы. Среди ультрафиолетовых лазеров N₂-лазер отличается наибольшей простотой в работе и меньшей стоимостью по сравнению с эксимерными лазерами.

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку экспресс-методов контроля и анализа состава наноразмерных защитных покрытий с помощью компактного и простого азотного лазера.

Аппаратура и результаты экспериментов

В экспериментах использовался азотный лазер с поперечным разрядом, разработанный в ИСЭ СО РАН (рис. 1).

Габариты лазера составляют 60 × 42 × 23 см, масса 23 кг. Лазерное излучение имело следующие характеристики: размер пучка 4 × 14 мм, энергия в импульсе до 1,5 мДж, длительность импульса излучения 4–6 нс, частота повторения импульсов до 100 Гц. Лазер работает либо на чистом азоте (при давлении 120 торр), либо на смеси газов N₂ и He (при давлении 1,25 атм).

* Дмитрий Михайлович Лубенко; Николай Георгиевич Иванов; Илья Викторович Лопатин; Валерий Федорович Лосев (losev@ogl.hcei.tsc.ru).

Рабочий газ прокачивается диаметрально вентилятором, установленным в рабочей камере лазера.



Рис. 1. Внешний вид азотного лазера

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Лазерное излучение после поворота зеркалом фокусировалось на мишень линзой с фокусным расстоянием $F = 60$ мм. Для регистрации спектра использовался спектрометр «Клави» или спектрометр HR-4000 фирмы «Ocean Optics», имеющий разрешающую способность 0,25 нм. Регистрируемое излучение от лазерной плазмы заводилось в спектрометр с помощью оптоволоконка. Информация о спектральном составе излучения обрабатывалась с помощью специальной программы на персональном компьютере.

В качестве наиболее интересных элементов для анализа мы выбрали титан, никель, медь, хром, обычно присутствующие в защитных покрытиях. На рис. 3, *а* приведены интенсивности спектральных линий, полученных при свечении лазерной плазмы на поверхности покрытия из сплава никеля и хрома, а также чистого Ni и Cr.

Видно, что спектральные линии плазмы соответствуют только переходам возбужденных атомов, в то время как переходов на ионах не наблюдается.

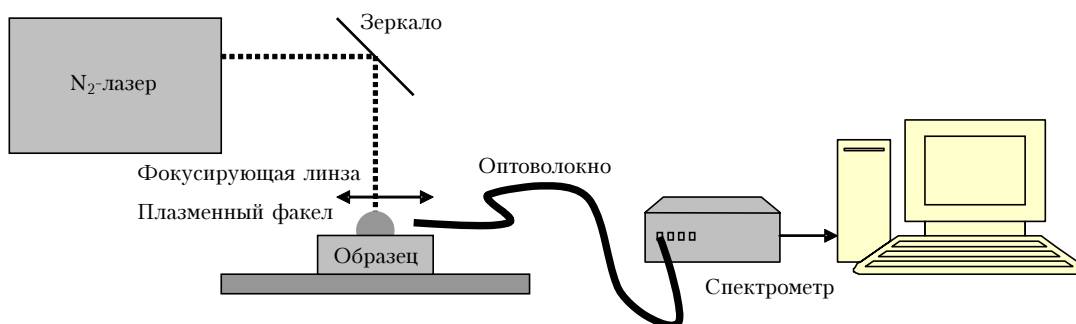


Рис. 2

На рис. 3, *б* приведены интенсивности спектральных линий, полученных при свечении лазерной плазмы на поверхности покрытия из нитрида титана. Видны линии титана и рассеянного излучения азотного лазера на рабочей длине волны 337,1 нм. Наличие интенсивных спектральных линий для исследуемых элементов позволяет уверенно их идентифицировать и отработать методику определения элементного состава покрытия. Характерно, что во всех случаях видны линии только возбужденных атомов, хотя визуально наблюдается яркая плазма.

На рис. 4 представлены фотографии свечения плазмы на поверхности покрытия из нитрида титана (рис. 4, *а*) и стальной подложки (12Х18Н10Т) (рис. 4, *б*). Интенсивность падающего на мишень пучка была примерно одинакова в обоих случаях.

Наблюдается существенное отличие в свечении, которое, на наш взгляд, обусловлено наличием внутренних напряжений кристаллической решетки прочного покрытия (нитрида титана). После многократного воздействия излучения в одну точку покрытия искровой характер свечения исчезал.

На рис. 5 представлено изменение во времени интенсивности свечения плазмы при наличии (см. рис. 4, *а*) и отсутствии искр (см. рис. 4, *б*).

Видно, что без искр существует короткий выброс на импульсе излучения, в то время как с искрами длительность интенсивного импульса излучения более затянута, что, на наш взгляд, связано с движением и свечением крупных частиц материала покрытия.

Фокусировка лазерного излучения в малый размер позволяет проводить детальное исследование однородности композиционных сплавов, которое для определенных задач имеет принципиальное значение. Например, для водородной энергетики требуется создание тонкой и очень однородной YZr-пленки на поверхности пористого материала. Чтобы это обеспечить, необходимо первоначально иметь однородный YZr-сплав. На рис. 6 представлены результаты исследования однородности YZr-катода.

В качестве измеряемого параметра было выбрано отношение интенсивности излучения ионов Y(II) на длине волны $\lambda = 4374,9$ Å к интенсивности свечения атомов Zr на $\lambda = 4710,1$ Å как наиболее сильные линии в спектре. Размер лазерного пятна на поверхности исследуемого образца составлял $0,2 \times 2$ мм.

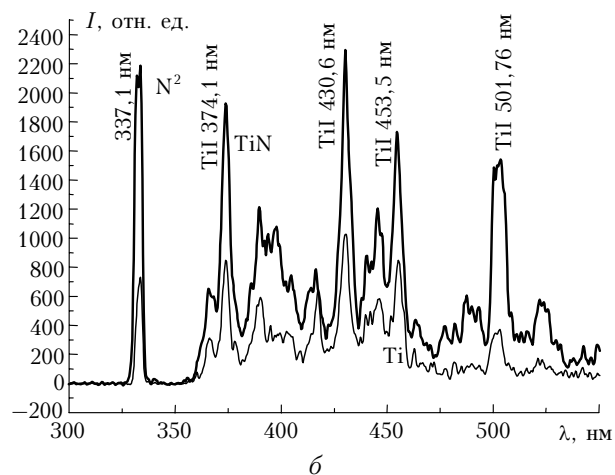
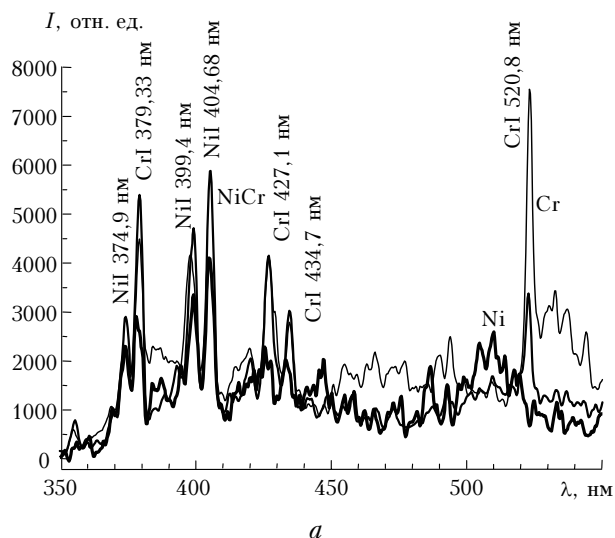


Рис. 3. Спектр свечения лазерной плазмы на поверхности сплава NiCr, а также чистых элементов Ni, Cr, Ti (а) и покрытия TiN (б)

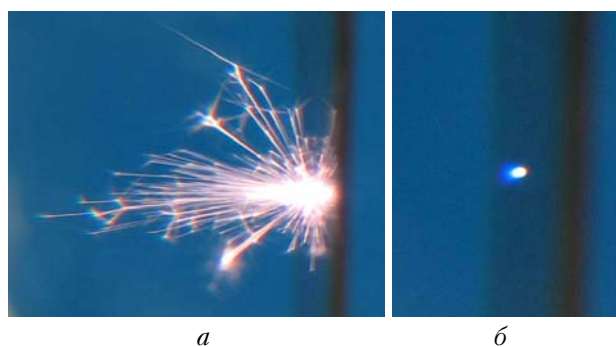


Рис. 4. Свечение плазмы на поверхности покрытия из нитрида титана (а) и материала подложки 12X18N10T (б)

Как видно из рис. 6, измеряемое отношение меняется от точки к точке в пределах 50%, причем это не зависит от того, была исследуемая область рабочей или нет. Можно полагать, что изменение концентраций Y и Zr происходит в этих же пределах или в бóльших. Такая однородность материала является недостаточной для создания требуемых покрытий.

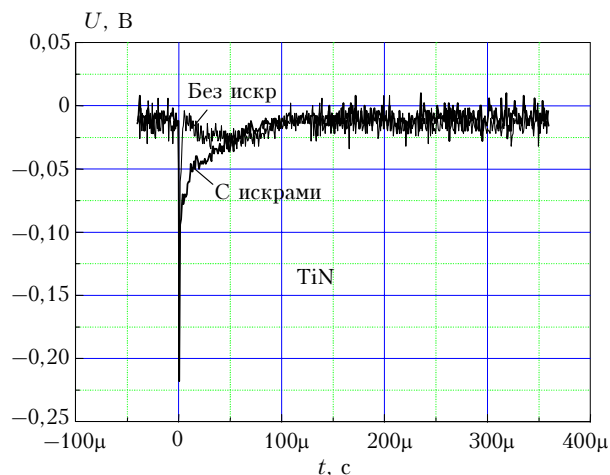


Рис. 5. Изменение во времени интенсивности свечения плазмы (см. рис. 4) при наличии и отсутствии искр

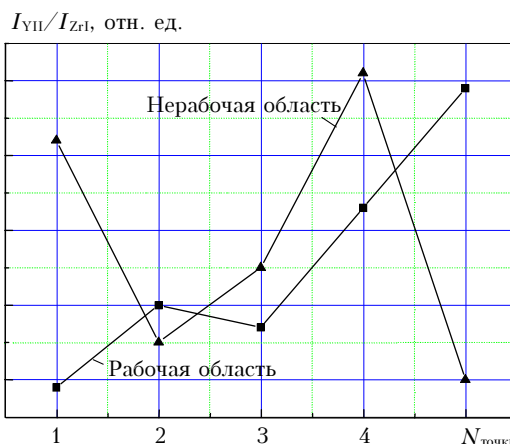


Рис. 6. Отношение интенсивности излучения ионов YII на $\lambda = 4374,9 \text{ \AA}$ к интенсивности свечения атомов ZrI на $\lambda = 4710,1 \text{ \AA}$. Рабочая область материала использовалась в установке для напыления тонких пленок

Поскольку N_2 -лазер работал в импульсно-периодическом режиме, то, контролируя в каждом импульсе спектральный состав лазерной плазмы, можно было определить момент, когда вся защитная пленка удалена и вместо линий материала покрытия появятся спектральные линии материала подложки. Если найти толщину покрытия, уносимую за один импульс воздействия, то в дальнейшем можно использовать данный метод для определения толщины пленки такого покрытия.

Для отработки этого метода нами были проведены эксперименты по импульсному удалению защитного покрытия из нитрида титана разной толщины. При этом важно было подобрать оптимальную интенсивность излучения на поверхности покрытия. В наших экспериментах она могла меняться от 10^7 до $3 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$. Данная интенсивность обеспечивалась в фокальном пятне диаметром 50–200 мкм. Надежное удаление материала наблюдалось при наибольших интенсивностях. Изменение толщины покрытия от 30 нм до 10 мкм практически не влияло на количество уносимого материала за

один выстрел. В результате исследований было найдено, что при обеспечении на мишени интенсивности излучения 2 ГВт/см^2 в одном импульсе сносится слой покрытия из TiN в 20 нм. Это позволяло за 3 импульса удалять покрытие толщиной 60 нм и за 50 импульсов толщиной 1 мкм.

Заключение

Таким образом, использование простого азотного лазера для определения элементного состава и однородности вещества, находящегося в воздухе атмосферного давления, а также для оперативного определения состава и толщины защитных покрытий толщиной 100–1000 нм имеет большие возможности. Полученные результаты могут быть использованы для разработки экспресс-методов контроля

не только для исследуемых материалов, но и для любых других материалов.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-90029).

1. *Laqua K.* Analytical laser spectroscopy. New York: Wiley, 1979. P. 47–118.
2. *Piermeier E.N.* Analytical applications of laser (London: Wiley). 1986. P. 627–696.
3. *Kawaga K., Nomura H., Aoki A., Yokoi S., Nakajima S.* // J. Spectrosc. Soc. Jap. 1988. V. 37. N 6. P. 525–531.
4. *Курниаван Х., Чумаков А.Н., Ли Чунг Жи, Май Он Чуа, Уэда М., Кагава К.* Эмиссионный спектроскопический анализ металлов с использованием азотного лазера // Ж. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 1. С. 5–11.
5. *Kawaga K., Yokoi S.* Application of the N_2 laser microprobe spectrochemical analysis // Spectrochim. Acta B 37. 1982. P. 789–795.

D.M. Lubenko, N.G. Ivanov, I.V. Lopatin, V.F. Losev. **Application of the nitrogen laser to micro-spectral analysis of a substance.**

The experimental research directed on development of the express methods of control and analysis of nano-dimensional protective coatings with the help of the compact and simple nitrogen laser are described. Due to the focused laser radiation on an investigated surface, the laser plasma in material vapor of a given sample appears. Experimental results of the spectral analysis of a laser plasma luminescence of various materials are presented.