

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ

К. Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ¹⁾, А. В. МАРКОВСКАЯ¹⁾, У. К. ЩЕРБА¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Изучены возможности лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии) для послойного элементного микроанализа материалов на основе галлия и тонких функциональных покрытий. Исследована двухимпульсная лазерная абляция галлия и покрытий на его основе для определения оптимальных параметров лазерного излучения, обеспечивающих проведение прецизионного глубинного анализа. В целях изучения чистого галлия разработан метод пробоподготовки, заключающийся в нанесении капли металла на тугоплавкую вольфрамовую подложку с последующим охлаждением жидким азотом для затвердевания. Предложенная методика успешно адаптирована для анализа ультратонких гальванических покрытий хлористого галлия (GaCl_3) на стальной подложке (толщина около 5,0 мкм) и сернокислого галлия ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) на кремниевой подложке (толщина около 0,5 мкм). Показано, что при модифицированных параметрах (расфокусировка +10 мм, энергия 65 мДж) одна пара двойных импульсов испаряет слой покрытия GaCl_3 на стали толщиной около 0,30 мкм и слой покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на стали толщиной около 0,08 мкм, а характер зависимости интенсивности спектральных линий от номера импульса позволяет оценивать микрорельеф подложки.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; спектральный анализ покрытий на основе галлия; двойные лазерные импульсы; лазерная абляция.

DOUBLE-PULSE LASER ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY OF GALLIUM-BASED FUNCTIONAL COATINGS

K. F. ERMALITSKAIA^a, A. V. MARKOVSKAIA^a, U. K. SHCHERBA^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: K. F. Ermalitskaia (ermalitskaia@gmail.com)

Abstract. The capabilities of laser atomic emission spectroscopy (laser-induced breakdown spectroscopy) for layer-by-layer elemental microanalysis of gallium-based materials and thin functional coatings was studied. Double-pulse laser ablation of gallium and gallium-based coatings was investigated to determine the optimal laser parameters for

Образец цитирования:

Ермалицкая КФ, Марковская АВ, Щерба УК. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия функциональных покрытий на основе галлия. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2026;1:26–34. EDN: KHWNSZ

For citation:

Ermalitskaia KF, Markovskaia AV, Shcherba UK. Double-pulse laser atomic emission spectroscopy of gallium-based functional coatings. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2026;1:26–34. Russian. EDN: KHWNSZ

Авторы:

Ксения Федоровна Ермалицкая – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.

Анна Вячеславовна Марковская – студентка физического факультета. Научный руководитель – К. Ф. Ермалицкая.

Ульяна Константиновна Щерба – студентка физического факультета. Научный руководитель – К. Ф. Ермалицкая.

Authors:

Ksenia F. Ermalitskaia, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.

ermalitskaia@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-2134-6938>

Anna V. Markovskaia, student at the faculty of physics.

Ulyana K. Shcherba, student at the faculty of physics.

conducting precise depth profiling. To study pure gallium a sample preparation method involving the application of a metal droplet onto a refractory tungsten substrate followed by cooling with liquid nitrogen for solidification was developed. The proposed methodology was successfully adapted for the analysis of ultrathin galvanic gallium chloride (GaCl_3) coating on a steel substrate (thickness of approximately $5.0\text{ }\mu\text{m}$) and gallium sulfate ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) coating on a silicon substrate (thickness of approximately $0.5\text{ }\mu\text{m}$). It was shown that with modified parameters (defocusing $+10\text{ mm}$, energy 65 mJ) one pair of double pulses evaporates a layer GaCl_3 coating on steel with a thickness of about $0.30\text{ }\mu\text{m}$ and a layer of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ coating on steel with a thickness of about $0.08\text{ }\mu\text{m}$, and the nature of the dependence of the intensity of spectral lines on the pulse number curves allows for the assessment of the substrate microrelief.

Keywords: laser atomic emission spectroscopy; spectral analysis of gallium-based coatings; double laser pulses; laser ablation.

Введение

Галлий является уникальным материалом, свойства которого разительно отличаются от свойств других металлов. Во-первых, для него характерен чрезвычайно большой контраст температуры плавления ($29,76\text{ }^\circ\text{C}$) и температуры кипения ($2203,85\text{ }^\circ\text{C}$), что обусловлено редкой орторомбической кристаллической решеткой. Во-вторых, галлий отличается наличием эффекта увеличения плотности при переходе из твердого состояния в жидкое (данным свойством обладают только вода и кремний). В-третьих, названный материал является хрупким и имеет низкую прочность на разрыв в твердом состоянии (легко царапается); высокую пластичность (практически как у свинца), благодаря которой его можно ковать и раскатывать в листы; способность к переохлаждению в жидком состоянии вплоть до $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Несмотря на то что галлий обладает умеренной тепло- и электропроводностью (но гораздо меньшей, чем у меди и алюминия), он находит широкое применение ввиду возможностей легко сплавляться с большинством металлов, а также образовывать интерметаллиды, часто используемые для создания функциональных покрытий. Наиболее известны соединения галлия с элементами V группы (GaAs , GaN , GaP), которые являются основными элементами, применяемыми в высокочастотной электронике, оптоэлектронике и оптогальванике. Так, благодаря высокой электронной подвижности и большой ширине запрещенной зоны арсенид галлия используется при производстве СВЧ-устройств, сверхбыстрых цифровых схем, инфракрасных светодиодов, лазерных диодов и солнечных панелей высокой эффективности для космоса. Нитрид галлия является ключевым материалом для работы в ультрафиолетовой и синей спектральных областях. На его основе созданы светодиоды и лазеры, транзисторы с высокой подвижностью электронов для базовых станций 5G, радаров, мощных зарядных устройств [1]. Среди других многофункциональных соединений галлия следует упомянуть галинстан – малотоксичный сплав галлия, индия и олова, находящийся в жидком состоянии при комнатной температуре и используемый как заменитель ртути в термометрах и как термопаста в процессорах, системах охлаждения. Покрытия из данного жидкого сплава применяются для самовосстановления электрических цепей, уменьшения сопротивления в микрофлюидных устройствах и т. д.

Таким образом, все покрытия на основе галлия можно разделить на три группы [2; 3]. В первую группу входят чистый галлий и жидкометаллические сплавы, получаемые гальваническим способом, втиранием, напылением, инжестированием и применяемые в микроэлектронике (покрытия толщиной от $0,01$ до $100,0\text{ мкм}$). Ко второй группе относятся интерметаллиды (GaPd_2 , GaMg_2 , $\text{La} - \text{Ru} - \text{Ga}$, $\text{Ce} - \text{Ru} - \text{Ga}$ и др.), изготавливаемые при диффузионном насыщении и ионной имплантации и предназначенные для повышения износостойкости и использования в качестве антифрикционных покрытий (покрытия толщиной $1 - 50\text{ мкм}$). Третью группу составляют полупроводниковые соединения, оксид и нитрид галлия (GaAs , GaN , Ga_2O_3), для формирования которых задействуют молекулярно-лучевую эпитаксию, металлоорганическую газовую эпитаксию, магнетронное распыление и атомно-слоевое осаждение. Область использования обширна (радары, светодиоды, лазерные диоды, мощные транзисторы, газовые сенсоры и т. д.).

Значительное количество соединений галлия и изделий из них, в том числе функциональных покрытий, привело к формированию комплексного подхода к проведению анализа в зависимости от поставленной задачи. Наиболее популярными способами изучения элементного состава являются рентгенофотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и вторичная ионная масс-спектрометрия. В качестве дополнительного метода может использоваться атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. Каждый подход имеет как преимущества, так и недостатки. Рентгеновские методы являются поверхностно-чувствительными: первый метод позволяет исследовать покрытия толщиной $5 - 10\text{ нм}$, второй метод – покрытия толщиной $1 - 2\text{ мкм}$, давая усредненный состав по сравнительно большому объему. Масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно

связанной плазмой относятся к сверхчувствительным методам с очень хорошими метрологическими характеристиками, однако они предполагают довольно длительный и трудоемкий процесс пробоподготовки [4; 5].

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) на протяжении последних десятилетий зарекомендовала себя как быстрый малодеструктивный метод прямого анализа многокомпонентных образцов, не требующий не только пробоподготовки, но и очистки поверхности перед исследованием. Вместе с тем из-за малого размера лазерного пятна на поверхности (100–200 мкм) доступна возможность проведения сканирования поверхности и сравнения концентраций элементов в разных точках образца. Исследования показывают, что при сравнительно небольшой глубине кратера (200 мкм) толщину испаряемого слоя можно считать постоянной, что дает возможность проводить послойный элементный анализ и оценивать качество покрытия. Тем не менее в последнее время отмечается, что в большинстве случаев ЛАЭС является скорее полуколичественным методом анализа. Это обстоятельство связано с тем, что при лазерной абляции сложных объектов (пористых, имеющих неоднородную структуру, состоящих из компонентов с существенно отличающимися теплофизическими свойствами) образующаяся абляционная плазма может быть неоднородна, и учет данного фактора приводит к нелинейности градуировочных графиков. Однако преимущества ЛАЭС не позволяют не принимать во внимание указанный метод при изучении многокомпонентных функциональных покрытий.

Цель настоящей работы – исследование двухимпульсной лазерной абляции галлия и покрытий на его основе, а также определение оптимальных параметров лазерного излучения для проведения послойного микроанализа. Объектами изучения явились образцы галлия размерами 2×3 мм, нанесенные на тугоплавкую вольфрамовую подложку (фольга толщиной 0,1 мм) и подвергнутые воздействию низких температур (жидкого азота) для улучшения сцепления с подложкой, а также гальваническое покрытие хлористого галлия (GaCl_3) на стальной подложке и гальваническое покрытие сернокислого галлия ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) на кремниевой подложке.

Экспериментальная установка

Эксперимент проводился с использованием двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра, разработанного и изготовленного на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ совместно с лабораторией спектроскопии Научно-исследовательского института прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой. Применение полупроводниковой накачки вместо ламповой импульсной накачки позволяет существенно повысить ресурс системы и стабильность выходных характеристик [6].

Двухимпульсный лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр имеет двухимпульсный Nd : YAG-лазер с диодной накачкой, частотой повторения импульсов 10 Гц и длиной волны 1064 нм, который выступает в качестве источника возбуждения плазмы. Длительность импульса составляет около 10 нс. Энергия лазерного импульса варьируется от 10 до 100 мДж путем изменения тока лазерных диодов. Диапазон анализируемых длин волн названного спектрометра составляет 260–760 нм, диаметр лазерного луча на поверхности образца – 50 мкм. Прибор обладает возможностью анализировать образцы размерами $200 \times 200 \times 200$ мм. Следует отметить, что временной интервал между сдвоенными лазерными импульсами можно устанавливать в диапазоне от 0 мкс (оба импульса синхронно достигают поверхности, что можно рассматривать как одиночный импульс удвоенной мощности) до 100 мкс с шагом 1 мкс. Количество определяемых химических элементов достигает значения 50.

Для регистрации спектров плазмы используются спектрометры с ПЗС-линейкой на основе полихроматора SDH-1 (спектральный диапазон 190–800 нм, разрешение 0,1 нм при ширине одновременно регистрируемого спектрального диапазона 130 нм).

Специализированное программное обеспечение двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра позволяет задавать следующие параметры:

- режим одиночных (0 мкс) и сдвоенных лазерных импульсов (1–100 мкс с шагом 1 мкс);
- количество импульсов на точку (при этом можно дополнительно задать число предварительных лазерных «выстрелов» для очистки загрязненной поверхности – импульсов, воздействующих на поверхность до основных импульсов, но спектр от которых не регистрируется);
- энергию двойных лазерных импульсов и частоту их повторения;
- точки перемещения предметного столика с закрепленным образцом в двух плоскостях (вверх-вниз, влево-вправо). Режим «микроскоп» в совокупности со светодиодной подсветкой и лазером прицеливания позволяет точно определять место воздействия лазерного излучения на образец, что необходимо при исследовании готовых промышленных изделий сложной формы, а также неоднородностей, визуально отличающихся цветом от остальной поверхности.

Контроль разрушения поверхности образца, необходимый для оценки толщины испаряемого слоя вещества, осуществлялся с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 – оптического прибора, предназначенного для бесконтактного высокоточного измерения микрорельефа поверхности (шероховатости, глубины и формы микронеровностей (в данном случае лазерного кратера)) методом интерференции света. Этот прибор работает по принципу интерференции света¹. Источник монохроматического света формирует пучок, который светоделительной пластиной разделяется на два идентичных луча. Первый (опорный) луч отражается от эталонного зеркала, а второй (измерительный) луч – от исследуемой поверхности образца через микрообъектив. Отразившись, лучи снова объединяются, и из-за разности оптических путей возникает интерференционная картина – система светлых и темных полос, соответствующих разной высоте рельефа.

Для измерения глубины лазерного кратера использовалась калиброванная зависимость: смещение полосы на одну ширину соответствует изменению высоты на половину длины волны света (примерно 0,275 мкм для зеленого света). Кратер на изображении выглядит как искривление полос внутрь. Этот бесконтактный метод обеспечивает высокую точность (до долей микрона), визуализацию микрорельефа и позволяет оперативно оценивать степень повреждения поверхности после лазерного импульса, минимизируя воздействие на образец.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на то что все выбранные объекты исследования – галлий и его производные, подход к анализу, а именно к пробоподготовке, существенно отличается. Так, в случае с гальваническими покрытиями предварительная подготовка поверхности отсутствует, акцент делается на правильном выборе параметров лазерного излучения, позволяющих задать необходимую толщину испаряемого слоя, т. е. изучать объект по глубине с определенным шагом и выявлять границу покрытия и подложки. Исследование чистого галлия является менее тривиальной задачей ввиду того, что при комнатной температуре он может оказаться в жидком состоянии. Галлий плавится при температуре 29 °С, что выше стандартной комнатной температуры, однако контакт с руками исследователя при установке образца на предметный столик спектрометра может оказаться критическим.

В качестве пробоподготовки к лазерному микроанализу галлия был выбран метод, заключающийся в нанесении капли галлия на тугоплавкую подложку из вольфрама толщиной 0,1 мм с последующим охлаждением жидким азотом. В результате получались капли застывшего металла размером 1 × 3 мм (рис. 1). Данный подход можно использовать и для пробоподготовки жидких интерметаллидов галлия, например галинстана (ингаса) с низкой температурой плавления (–19 °С), а также для лазерного микроанализа.

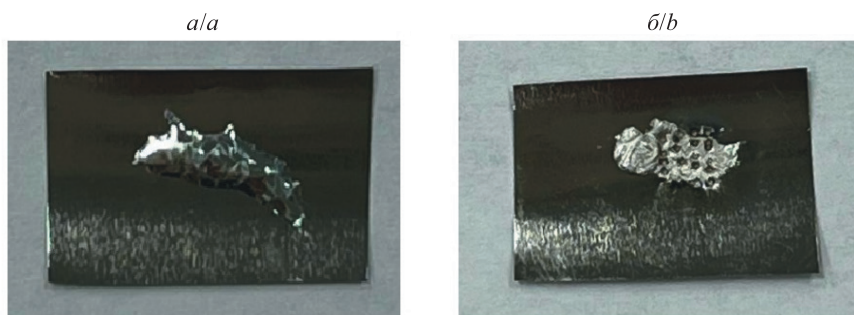


Рис. 1. Капля галлия, нанесенная на тугоплавкую вольфрамовую подложку с последующим охлаждением жидким азотом, при разных условиях:

a – до воздействия серий из двоянных лазерных импульсов;
б – после воздействия серий из двоянных лазерных импульсов

Fig. 1. Drop of gallium deposited on a refractory wolfram substrate followed by cooling with liquid nitrogen under different conditions:

a – before exposure to a series of double laser pulses;
b – after exposure to a series of double laser pulses

Использование режима двоянных лазерных импульсов позволяет существенно увеличить регистрируемый аналитический сигнал в основном за счет дополнительного возбуждения атомов первичной плазмы излучением второго импульса. Оптимальное значение временного интервала между двоянными лазерными импульсами является неодинаковым для разных веществ и зависит от их теплофизических свойств, но, как правило, оно находится в интервале от 3 до 12 мкс [7]. При исследовании многокомпонентных объектов обычно определяется оптимальное значение межимпульсного интервала отдельно для каждого

материала, а затем выбирается среднее время для регистрации сигнала от примесей, интенсивность спектральных линий которых из-за незначительной концентрации будет существенно ниже, чем интенсивность спектральных линий основных компонентов [8]. Однако при изучении легкоплавкого галлия на тугоплавкой вольфрамовой подложке ряд трудностей возникают еще на этапе выбора аналитических спектральных линий, оценка интенсивности которых и будет служить критерием выбора временного интервала. Так, у спектральных линий галлия даже при одноимпульсной абляции наблюдается провал в центре, что указывает на сильное самопоглощение в плазме. Снижение энергии лазерных импульсов для уменьшения количества атомов галлия, поступающих в парогазовое облако, не позволяет решить данную проблему [9]. При этом интенсивность линий вольфрама падает практически до уровня фона, что не дает возможности определить толщину слоя покрытия.

В целях уменьшения эффекта самопоглощения для спектральных линий галлия в плазме был использован метод управления уровнем абляции за счет снижения плотности мощности лазерного излучения на поверхности при расфокусировке [10]. Предметный столик с закрепленным на нем образцом с помощью микровинта может перемещаться относительно точки фокуса лазерного луча, положение которой устанавливается визуально посредством веб-камеры лазерного спектрометра, работающей в режиме онлайн-микроскопа. Возможны два варианта расфокусировки: 1) положительная расфокусировка (точка фокуса лазерного луча находится над поверхностью образца); 2) отрицательная расфокусировка (образец сдвинут к лазерному лучу, точка фокуса оказывается внутри образца) (рис. 2).

Отрицательная расфокусировка предпочтительна при лазерной абляции таких легкоплавких металлов, как галлий. В случае положительной расфокусировки распространяющаяся плотная горячая плазма, достигнув фокуса, может вызвать формирование лазерного пробоя, что, в свою очередь, приведет к дополнительному неконтролируемому росту температуры плазмы и скачкам регистрируемого аналитического сигнала [11]. При расфокусировке лазерного луча относительно поверхности увеличивается площадь, с которой происходит лазерная абляция, что влечет за собой уменьшение плотности мощности и, как следствие, снижение уровня испарения. Эти обстоятельства сказываются на толщине испаряемого слоя, количестве вещества, поступающего в плазму, а также на величине аналитического сигнала.

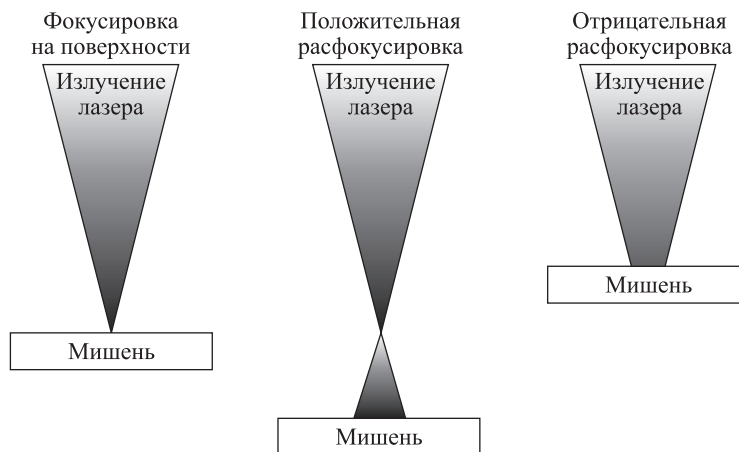


Рис. 2. Различные схемы фокусировки лазерного излучения относительно поверхности образца

Fig. 2. Various laser beam focusing schemes relative to the sample surface

Для анализа были выбраны спектральные линии галлия, которым соответствуют длины волн 403 нм (Ga 403) и 417 нм (Ga 417), и спектральные линии вольфрама, которым соответствуют длины волн 396 нм (W 396) и 422 нм (W 422). При проведении исследования изучалось влияние расфокусировки (от –10 до 10 мм) на интенсивность спектральных линий галлия и вольфрама при одноимпульсной лазерной абляции (межимпульсный интервал 0 мкс) и двухимпульсной лазерной абляции (межимпульсный интервал 1–15 мкс с шагом 1 мкс). Одновременно с помощью микроинтерферометра Линника оценивалась деструкция поверхности. Зависимость интенсивности спектральных линий галлия и вольфрама от расстояния расфокусировки для одноимпульсного режима (межимпульсный интервал 0 мкс) и двухимпульсного режима (межимпульсный интервал 10 мкс) приведена на рис. 3. Было обнаружено, что при небольших значениях расфокусировки для обоих элементов наблюдается увеличение спектрального сигнала, что связано с уменьшением количества вещества, поступающего в абляционную плазму и, как следствие,

со снижением самопоглощения. Однако при небольших расстояниях (± 3 и ± 5 мм при одноимпульсной и двухимпульсной лазерной абляции соответственно) для спектральных линий галлия по-прежнему наблюдается провал в центре спектральных линий. Следует отметить, что при положительной расфокусировке на любых расстояниях галлий имеет плохую воспроизводимость аналитического сигнала при повторных регистрациях из-за формирования лазерной искры в точке фокуса над поверхностью.

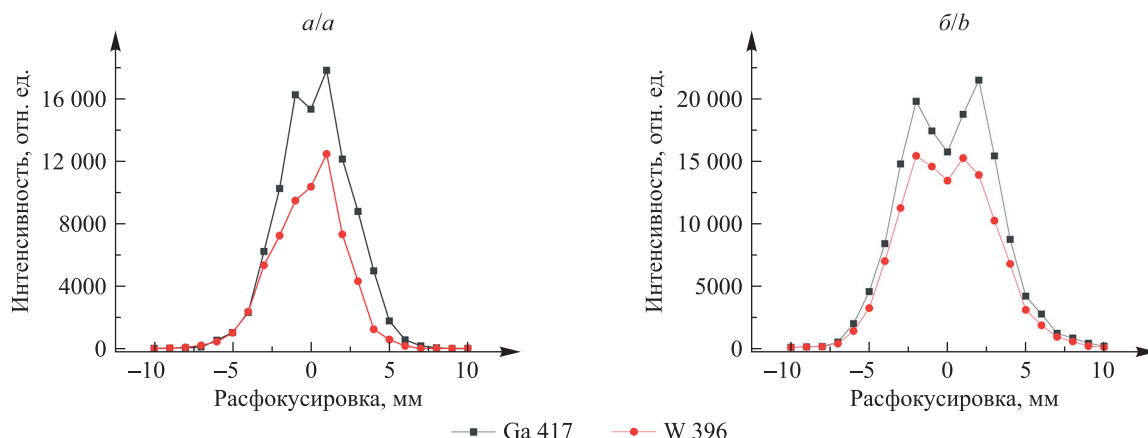


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектральных линий Ga 417 и W 396 от расстояния расфокусировки при лазерной абляции галлия на вольфрамовой подложке:
а – одноимпульсная лазерная абляция (межимпульсный интервал 0 мкс);
б – двухимпульсная лазерная абляция (межимпульсный интервал 10 мкс)

Fig. 3. Dependence of the intensity of the spectral lines Ga 417 and W 396 on the defocusing distance during laser ablation of gallium on a wolfram substrate:
а – single-pulse laser ablation (interpulse interval 0 μ s);
б – double-pulse laser ablation (interpulse interval 10 μ s)

В ходе проведения эксперимента было определено, что оптимальными значениями расфокусировки и временного интервала между двоянными лазерными импульсами являются -8 и 10 мкс соответственно; энергия лазерных импульсов составляла 50 мДж [12; 13]. Вместе с тем можно избежать влияния самопоглощения на спектральные линии галлия. Аналитический сигнал от вольфрама в несколько раз превышает уровень фона. Суммарные спектры галлиевой капли на вольфрамовой подложке, зарегистрированные за 50 двоянных лазерных импульсов, направленных в точку, с энергией 50 мДж каждый, приведены на рис. 4.

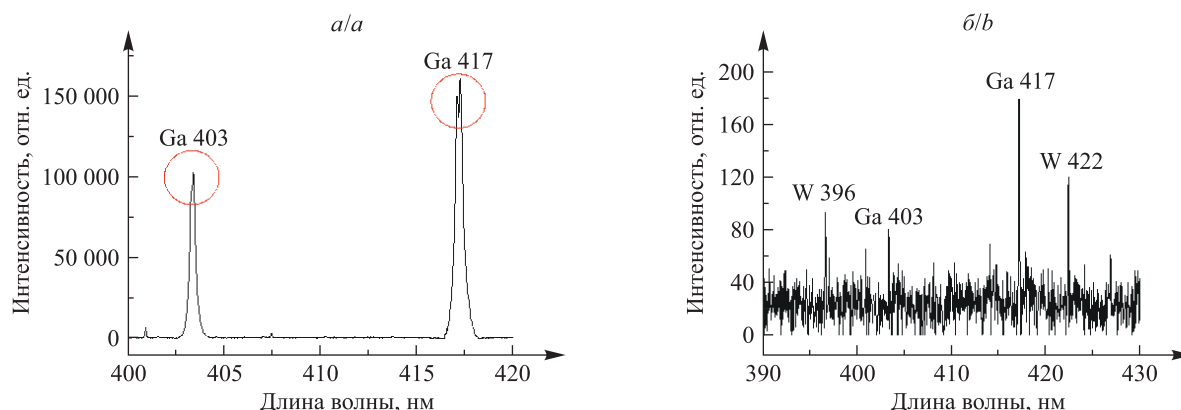


Рис. 4. Фрагменты спектров галлиевой капли на вольфрамовой подложке, зарегистрированные при двухимпульсной лазерной абляции:
а – фокусировка лазерного излучения на поверхности (межимпульсный интервал 0 мкс);
б – расфокусировка лазерного излучения 8 мм (межимпульсный интервал 10 мкс)

Fig. 4. Spectral fragments of a gallium droplet on a wolfram substrate recorded during double-pulse laser ablation:
а – laser beam focusing on the surface (interpulse interval 0 μ s);
б – laser beam defocusing 8 mm (interpulse interval 10 μ s)

При названных выше параметрах была исследована динамика содержания элементов в образцах по глубине (номеру импульса), оцененная по изменению интенсивности спектральных линий (рис. 5). Поскольку чистый галлий наносился на вольфрамовую фольгу вручную, при построении зависимости полагалось, что максимальная интенсивность спектральных линий галлия соответствует содержанию этого элемента (1, или 100 %), аналогичный подход применялся и для вольфрама. В ряде случаев суммарное содержание превышает 1. Данный факт указывает на то, что при достижении лазерными импульсами вольфрамовой фольги распространяющаяся горячая абляционная плазма плавит стенки кратера из галлия, этот элемент также поступает в парогазовое облако и обнаруживается спектрально. При первых 15 лазерных импульсах наблюдаются флуктуации спектрального сигнала галлия, что связано с неоднородностью поверхности капли, нанесенной вручную и в последующем резко охлажденной (даже на рис. 1, а, заметны трещины и микробороздки). От 15-го до 20-го импульса происходит лазерная абляция чистого галлия (достаточно плотного, однородного, без внутренних пор). Несомненно, технология анализа жидких металлов и сплавов на основе этого легкоплавкого элемента требует отработки, однако в данном случае задачей исследования было изучить саму возможность применения двухимпульсной ЛАЭС без потери ее главного преимущества – отсутствия длительной сложной пробоподготовки.

Из приведенных данных видно, что содержание вольфрама резко увеличивается на 22-м лазерном импульсе, направленном в точку, и снова снижается до 0 на 42-м импульсе. С учетом толщины вольфрамовой фольги (100 мкм) можно сделать вывод, что при расфокусировке 8 мм относительно поверхности одна пара сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом 10 мкс испаряет слой вольфрама толщиной около 5 мкм. Однако в реальности толщина испаряемого слоя будет в 2 раза ниже: резкое падение содержания вольфрама после 32-го импульса указывает на формирование сквозного отверстия, что подтверждается измерениями, выполненными с помощью микроинтерферометра Линника. Однако последующие лазерные импульсы будут испарять вещество со стенок кратера – застывший расплав металла от предыдущих импульсов, вытесненный распространяющейся плазмой на поверхность и затекший обратно в кратер. На этот факт указывает отличное от нуля содержание галлия, которое должно было стать равным нулю при достижении лазерными импульсами поверхности вольфрама. После 42-го лазерного импульса содержание обоих элементов оказывается на уровне нуля. Следовательно, отверстие в образце стало настолько широким, что лазерные импульсы проходят через него без испарения вещества со стенок кратера. Визуальное сравнение формы кратера с помощью микроинтерферометра Линника показало существенное различие диаметров внешнего и внутреннего кратеров на 32-м импульсе (300 и 40 мкм соответственно), которое практически исчезло к 42-му импульсу (250 и 210 мкм соответственно).

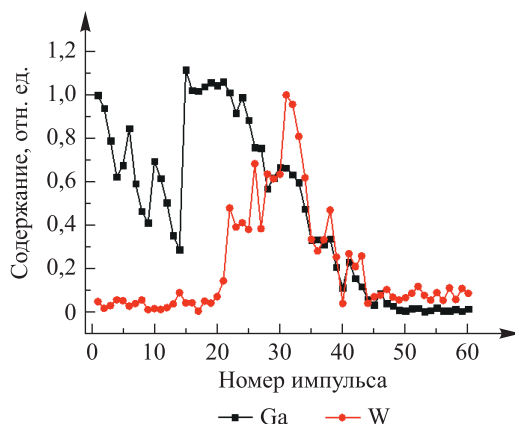


Рис. 5. Зависимость содержания галлия и вольфрама в образцах от номера лазерного импульса при двухимпульсной лазерной абляции галлиевой капли на вольфрамовой подложке толщиной 0,1 мм

Fig. 5. Dependence of the gallium and wolfram content in samples on the laser pulse number during double-pulse laser ablation of a gallium droplet on a 0.1 mm thick wolfram substrate

В целях проведения анализа покрытия GaCl_3 на стальной подложке и покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на кремниевой подложке были выбраны спектральные линии галлия при 403 и 417 нм, кремния при 385 и 413 нм, серы при 403 и 415 нм, хлора при 432 и 443 нм и железа при 373 и 404 нм. Толщина покрытия GaCl_3 на стали и покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на кремнии составляла 5,0 и 0,5 мкм соответственно. Для исследования тонких покрытий необходимо снизить толщину испаряемого сдвоенными лазерными импульсами слоя

вещества. Экспериментально было определено, что измерения оптимально проводить при расфокусировке 10 мм, межимпульсном интервале 10 мкс, энергии лазерных импульсов 65 мДж. Зависимость содержания элементов в исследуемых образцах, рассчитанного исходя из заявленного производителями среднего содержания компонентов в образцах и оцененного по динамике интенсивности спектральных линий, от номера лазерного импульса, направленного в точку на поверхности, приведена на рис. 6.

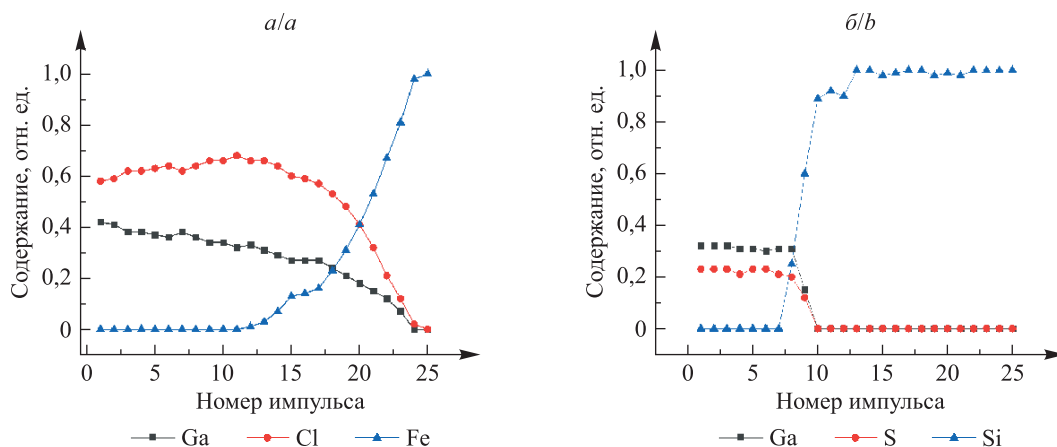


Рис. 6. Зависимость содержания элементов в различных образцах от номера лазерного импульса, направленного в точку на поверхности:
а – покрытие GaCl₃ на стальной подложке;
б – покрытие Ga₂(SO₄)₃ на кремниевой подложке

Fig. 6. Dependence of the element content in various samples on the laser pulse number directed to a per point on the surface:
а – GaCl₃ coating on a steel substrate;
б – Ga₂(SO₄)₃ coating on a silicon substrate

У покрытия Ga₂(SO₄)₃ на кремнии, в отличие от покрытия GaCl₃ на стали, есть резкая граница при переходе от покрытия к подложке, что обуславливается качеством поверхности самой подложки и позволяет оценить размер неровностей на ней. Так, в большинстве случаев сталь не подвергается предварительной шлифовке, и на исходных образцах присутствуют неровности рельефа. В результате формирующееся покрытие получается трехкомпонентным, причем концентрация железа увеличивается с глубиной, так как растет и диаметр «шипов» ближе к основе. Поверхность кремния изначально более гладкая, поэтому и покрытие получается без материала подложки. Покрытие GaCl₃ на стали полностью было испарено за 24 лазерных импульса, однако спектральные линии железа появились в спектре уже на 13-м импульсе. Исходя из того, что заявленная толщина покрытия составляет 5 мкм, при расфокусировке +10 мм одна пара сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом 10 мкс и энергией 65 мДж испаряет слой покрытия GaCl₃ на стали толщиной 0,20–0,38 мкм. С учетом наличия неровностей на исходной стальной подложке наиболее вероятное значение толщины составляет 0,30 мкм. Аналогичные вычисления для покрытия Ga₂(SO₄)₃ на кремниевой подложке дают значение 0,08 мкм.

Закключение

Проведенные исследования с использованием двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра подтвердили высокую эффективность метода ЛАЭС для послойного элементного анализа материалов со сложными свойствами. В результате был разработан и успешно апробирован метод пробоподготовки для легкоплавкого галлия, основанный на его нанесении на вольфрамовую подложку и затвердевании в среде жидкого азота. Для анализа системы галлий – вольфрам определены оптимальные параметры лазерной абляции (использование отрицательной расфокусировки луча (–8 мм), сдвоенных импульсов с временным интервалом 10 мкс и энергией 50 мДж), что позволило устранить эффект самопоглощения спектральных линий галлия и обеспечить детектирование сигнала от подложки.

Мониторинг изменения интенсивности спектральных линий галлия и вольфрама в серии импульсов в сочетании с интерферометрическим контролем микрорельефа кратера (микроинтерферометр Линника) позволил установить момент достижения границы раздела и оценить толщину испаряемого слоя. Данная методика была успешно адаптирована для анализа ультратонкого покрытия GaCl₃ на стали (толщина 0,5 мкм) и ультратонкого покрытия Ga₂(SO₄)₃ на кремнии (толщина 5,0 мкм). Установлено, что при модифицированных параметрах (расфокусировка +10 мм, энергия 65 мДж) одна пара сдвоенных

импульсов испаряет около 0,3 мкм покрытия GaCl_3 на стали и около 0,08 мкм покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на кремнии, а характер зависимости интенсивности спектральных линий от номера импульса дает возможность одновременно оценивать микрорельеф подложки.

Таким образом, настоящая работа демонстрирует возможность прецизионного глубинного анализа многослойных систем и покрытий с высоким пространственным разрешением, подтверждая практическую ценность комплекса ЛАЭС с двухимпульсным возбуждением и гибким управлением параметрами для задач материаловедения и контрольно-аналитического обеспечения.

Библиографические ссылки

1. Евстропьев АА, редактор. *Галлий: аналитическая химия, технология и применение*. Москва: Наука; 2019. 512 с.
2. Иванова РВ. *Химия и технология галлия*. Москва: Металлургия; 1973. 391 с.
3. Agarwal R, Abdulmajeed M. Gallium-based liquid metals as smart responsive materials: morphological forms and stimuli characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024;329:103183. DOI: 10.1016/j.cis.2024.103183.
4. Wang H, Chen S, Zhu X, Yuan B, Sun X, Zhang J, et al. Phase transition science and engineering of gallium-based liquid metal. *Matter*. 2022;5(7):2054–2085.
5. Ding Y, Zeng M, Fu L. Surface chemistry of gallium-based liquid metals. *Matter*. 2020;3(5):1477–1506. DOI: 10.1016/j.matt.2020.08.012.
6. Воропай ЕС, Гулис ИМ, Тарасов ДС, Ермалицкая ЕФ, Самцов МП, Радько АЕ и др. Лазерный атомно-эмиссионный спектрометр с ахроматической оптической системой. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2021;88(3):486–492.
7. Воропай ЕС, Ермалицкая КФ, Тарасов ДС, Самцов МП, Шевченко КА, Кирсанов АА. Спектральный анализ образцов двухимпульсным лазерным атомно-эмиссионным спектрометром с ахроматической оптической системой. В: Килин СЯ, редактор. *Сборник научных трудов VII конгресса физиков Беларуси; 26–28 апреля 2023 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Ковчег; 2023. с. 69–70.
8. Ермалицкая КФ, Воропай ЕС, Тарасов ДС. Исследование механизмов возбуждения спектральных линий в абляционной плазме с помощью двухимпульсного спектрометра ЛАЭМС. В: Ризноокая НН, редактор. *Приборостроение-2021. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции; 17–19 ноября 2021 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский национальный технический университет; 2021. с. 411–412.
9. Voropay ES, Ermalitskaia KF, Zajogin AP. Methods and apparatus for layerwise atomic emission analysis of materials and products with nanometer resolution. In: Belarusian National Technical University. *Photonics: science into production. Proceedings of Belarus – China forum; 2013 December 12–13; Minsk, Belarus*. Minsk: Belarusian National Technical University; 2023. p. 52–56.
10. Ермалицкая КФ. Управление плотностью мощности лазерного излучения при двухимпульсной лазерной абляции металлов. В: Ризноокая НН, редактор. *Приборостроение-2021. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции; 17–19 ноября 2021 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский национальный технический университет; 2021. с. 409–410.
11. Ермалицкая КФ, Щерба УК, Марковская АВ. Элементарный анализ покрытий и тонких слоев металлов методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. В: Свистун АИ, Гусев ОК, Воробей РИ, Князев МА, Серенков ПС, Маляревич АМ и др., редакторы. *Приборостроение-2025. Материалы 18-й Международной научно-технической конференции; 13–15 ноября 2025 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский национальный технический университет; 2025. с. 138–139.
12. Zeng X, Ermalitskaia KF. Plasma-laser radiation interaction during dual-pulse laser ablation of metals and alloys. В: Кутейко ММ, Афоненко АА, Баркова АВ, редакторы. *Квантовая электроника. Материалы XIV Международной научно-технической конференции; 21–23 ноября 2023 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2023. с. 366–370.
13. Ермалицкая КФ, Красноперов НН, Воропай ЕС, Зажогин АП. Исследование влияния типа расфокусировки лазерного пучка на процессы формирования на поверхности титана оксидов при ее сканировании сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. В: Углов ВВ, редактор. *Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 16-й Международной конференции; 22–25 сентября 2025 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2025. с. 59–62.

Получена 16.01.2026 / исправлена 26.01.2026 / принята 27.01.2026.
Received 16.01.2026 / revised 26.01.2026 / accepted 27.01.2026.