

# ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ИМПЕДАНСА МЕДИ ОТ ЧИСТОТЫ МАТЕРИАЛА, ДЕФОРМАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА ПРИ КОМНАТНОЙ И АЗОТНОЙ ТЕМПЕРАТУРАХ

*В.А. Кутовой, А.А. Николаенко, П.И. Стоев, Д.В. Виноградов*  
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,*  
*г. Харьков, Украина; E-mail: kutovoy@kipt.kharkov.ua*

Поверхностный импеданс является одной из наиболее важных физических характеристик конструкционного материала, характеризующий взаимодействие электромагнитных полей с металлическими поверхностями, и зависит не только от физических и химических свойств исходного металла, но и от технологии его обработки. С понижением температуры образца уменьшается влияние электрон-фононных столкновений на его поверхностный импеданс, и доминирующим становится рассеяние электронов проводимости на примесях, вакансиях, а в случае поверхностных токов на дефектах поверхности – раковинах, включениях. Таким образом, любые технологические операции, которые уменьшают дефекты в поверхностном слое, уменьшают поверхностный импеданс. В данной работе изучен поверхностный импеданс меди при азотной температуре, рассмотрены низкотемпературные свойства меди, которые в наибольшей степени влияют на электрофизические параметры охлаждаемых резонансных высокочастотных систем. Основным из факторов, влияющим на высокочастотные свойства резонансных высокочастотных систем, является состояние токопроводящего слоя меди. Поэтому для создания высокодобротных резонансных высокочастотных систем, которые работают при низких температурах, необходимы данные о взаимосвязи поверхностного импеданса меди с чистотой материала, механическими характеристиками и структурой токопроводящего слоя.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

В работе для исследований использовали медь марки МОБ, ГОСТ 857-78 и медь марки МОБ электронно-лучевой плавки.

Исследование поверхностного импеданса меди марки МОБ и меди марки МОБ электронно-лучевой плавки в зависимости от обработки токопроводящей поверхности осуществлялось на цилиндрических резонаторах, у которых диаметр равен высоте, тип волны  $H_{111}$ , резонансная частота 5,25 ГГц. Поверхностный импеданс исследуемого металла определялся из выражения:

$$R = G/Q, \quad (1)$$

где  $R$  – поверхностное сопротивление;  $G$  – геометрический фактор резонатора;  $Q$  – собственная добротность резонатора.

Для измерения собственной добротности резонансных систем, имеющих величину порядка  $10^3$ , обычно используется резонансный метод, а для измерения добротности порядка  $10^4$  и выше использовался метод декремента затухания [1].

Изготавливались резонаторы на токарном станке алмазным резцом с чистотой обработки поверхности, соответствующей 8 классу шероховатости, с её последующей механической и электрохимической полировкой и отжигались.

Рельеф внутренней поверхности цилиндрических резонаторов изучали методом двухступенчатых платиновых платиноутлеродных реплик [2] с последующим просмотром их в просвечивающем электронном микроскопе. Сущность данного метода заключается в том, что полученные микрофотогра-

фии отражают истинный рельеф рабочей поверхности проводящего слоя исследуемого материала без разрушения резонатора.

Деформация 10, 20, 30% проводилась прокаткой на образцах-свидетелях.

Отжиг резонаторов производился в вакуумной печи. Вакуумный объем печи изготовлен из нержавеющей стали. Откачка объема производилась диффузионным насосом типа М-1000, снабженного водяной и азотной ловушками. Температура отжигаемого медного резонатора измерялась с помощью термопары типа ХК и индикаторного прибора РТ-40. Температура печи в процессе отжига резонатора поддерживалась с точностью  $\pm 2$  °С. После окончания термической обработки резонатор остывал в вакуумной камере вместе с печью до комнатной температуры.

Изменение микротвердости меди в зависимости от температуры отжига контролировалось измерением на приборе ПМТ-3 алмазной четырехгранной пирамидой с углом при вершине  $136^\circ$ , нагрузка 50 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовано влияние чистоты исходного материала, способа обработки токопроводящей поверхности, температуры вакуумного отжига в диапазоне 773...1273 К и степени деформации (10, 20, 30%) на поверхностный импеданс меди при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Анализ полученных результатов позволил установить взаимосвязь между характером изменения поверхностного импеданса и особенностями в поведении физико-технических параметров исследуемых образцов меди.

Показано, чем выше чистота исходного материала, тем ниже поверхностный импеданс меди при азотной температуре. Минимальный размер зерна, высокая чистота материала и низкая микротвердость приводят к понижению поверхностного импеданса меди при азотной температуре более чем в 2 раза по сравнению с резонансной системой, которая работает при комнатной температуре. Самая низкая микротвердость наблюдается у образцов меди, которые подвергались вакуумному отжигу в течение 1 ч при температуре 873 К.

В табл. 1 приведен режим вакуумной термообработки меди.

Таблица 1

Режим вакуумного отжига меди

| Температура отжига, К | Время отжига, ч | Величина зерна, мкм |
|-----------------------|-----------------|---------------------|
| 773                   | 1               | 20...25             |
| 873                   | 1               | 35...40             |
| 973                   | 1               | 90...100            |
| 1073                  | 1               | 220...250           |
| 1173                  | 1               | 450...500           |
| 1273                  | 1               | 600...650           |

Изменение микроструктуры меди от температуры отжига показано на рис. 1. Из результатов исследования следует, что с увеличением температуры отжига идет рост зерна.

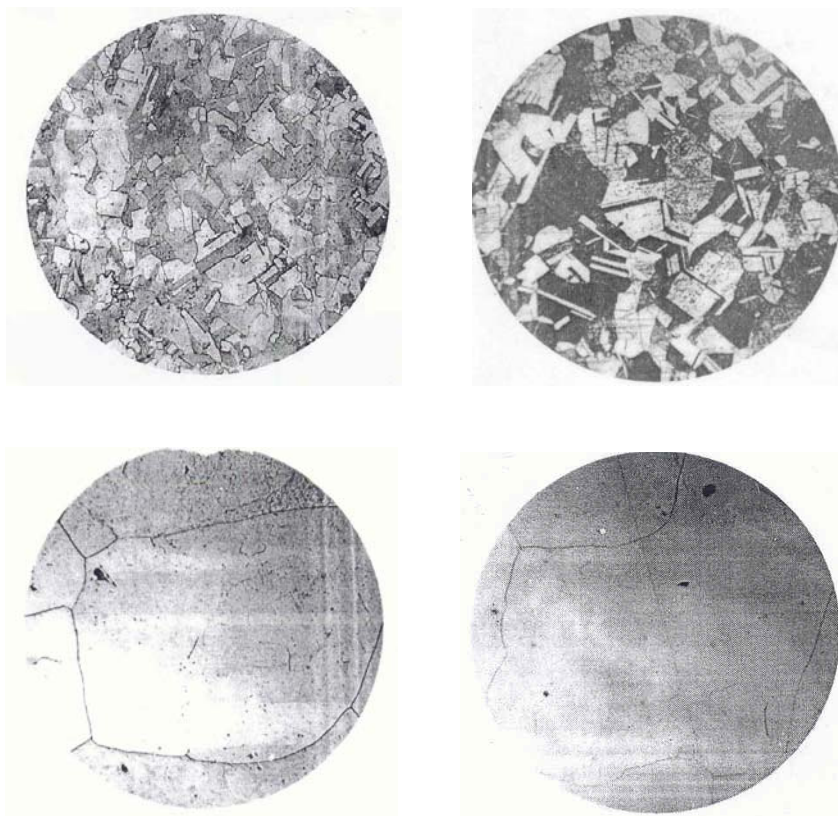


Рис. 1. Микроструктура меди, отжиг при температуре 873 К (а); 973 К (б); 1173 К (в); 1273 К (г)

Механическая полировка рабочей поверхности цилиндрических резонаторов и крышек к ним с помощью бязевых шайб и применения паст ГОИ приводит к структурным и геометрическим дефектам поверхностного слоя (рис. 2). Анализ микрофотографий показал, что после механической обработки на поверхности материала образуются поврежденные слои, а также происходит загрязнение поверхностного слоя металла абразивом, который частично можно удалить с помощью ультразвуковой мойки и

вакуумного высокотемпературного отжига в течение 1 ч при температурах 1173, 1273 К (рис. 3). Но такой отжиг приводит к вакуумному травлению поверхностного слоя с выявлением структуры металла. Металл приобретает крупнозернистую структуру, происходит рекристаллизация с двойникованием, что сопровождается образованием микротрещин по границам зерен [3]. Перечисленные дефекты проводящего слоя сказываются на поверхностном импедансе меди при низких температурах.

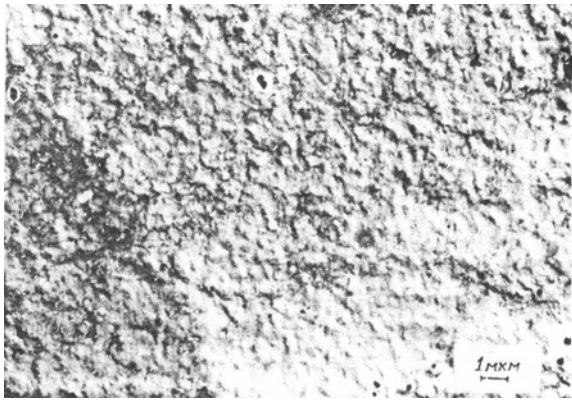


Рис. 2. Структура поверхностного слоя меди марки МОБ после механической обработки

Электрохимическая полировка позволяет достичь высокого класса обработки рабочей поверхности и исключает повреждение и загрязнение токопроводящего слоя. На рис. 4 приведена структура поверхностного слоя меди марки МОБ после элек-

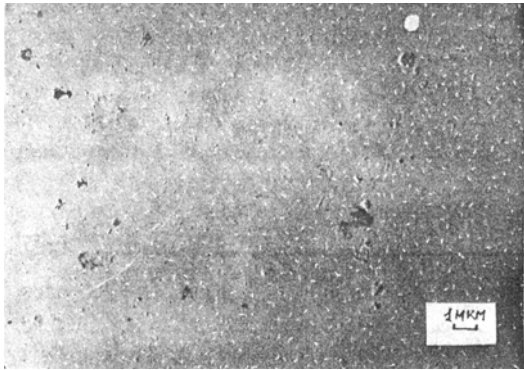


Рис. 4. Структура поверхностного слоя меди марки МОБ после электрохимической полировки и вакуумного отжига

В табл. 2, 3 приведены результаты исследования поверхностного импеданса меди марки МОБ и электронно-лучевого переплава на частоте 5,25 ГГц в

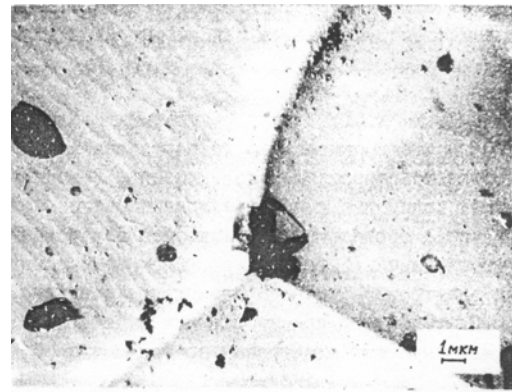


Рис. 3. Структура поверхностного слоя меди марки МОБ после вакуумного отжига,  $T=1273\text{ K}$

трохимической полировки. Структура поверхностного слоя меди марки МОБ после электронно-лучевой плавки и электрохимической полировки показана на рис. 5.

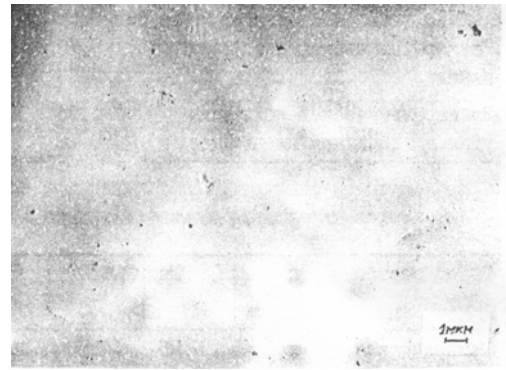


Рис. 5. Структура поверхностного слоя меди марки МОБ электронно-лучевой плавки после электрохимической полировки и вакуумного отжига

зависимости от способа обработки токопроводящей поверхности при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Таблица 2

**Медь марки МОБ**

| Метод обработки   | Частота, ГГц | R, Ом  | T, К | $R_{293}/R_{77}$ | Тип волны | Класс обработки |
|---|--------------|--------|------|------------------|-----------|-----------------|
| Механическая полировка, отжиг                               | 5,25         | 0,0267 | 293  | -                | $H_{111}$ | 10              |
| Механическая полировка, отжиг                               | 5,25         | 0,0133 | 77   | 2,0              | $H_{111}$ | 10              |
| Электрохимическая полировка, отжиг                          | 5,25         | 0,0257 | 293  | -                | $H_{111}$ | 12              |
| Электрохимическая полировка, отжиг                          | 5,25         | 0,0112 | 77   | 2,29             | $H_{111}$ | 12              |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25         | 0,0257 | 293  | -                | $H_{111}$ | 12              |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25         | 0,0110 | 77   | 2,34             | $H_{111}$ | 12              |

Таблица 3

**Медь электронно-лучевой плавки**

| Метод обработки   | Частота, ГГц | R, Ом  | T, К | $R_{293}/R_{77}$ | Тип волны | Класс обработки |
|---|--------------|--------|------|------------------|-----------|-----------------|
| Механическая полировка, отжиг                               | 5,25         | 0,0232 | 293  | -                | $H_{111}$ | 10              |
| Механическая полировка, отжиг                               | 5,25         | 0,0101 | 77   | 2,3              | $H_{111}$ | 10              |
| Электрохимическая полировка, отжиг                          | 5,25         | 0,0230 | 293  | -                | $H_{111}$ | 12              |
| Электрохимическая полировка, отжиг                          | 5,25         | 0,0092 | 77   | 2,5              | $H_{111}$ | 12              |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25         | 0,0230 | 293  | -                | $H_{111}$ | 12              |
| Электрохимическая полировка, удалена оксидная пленка, отжиг | 5,25         | 0,0088 | 77   | 2,6              | $H_{111}$ | 12              |

Результаты исследования показали, что разница в поверхностном импедансе между медью марки МОБ и медью марки МОБ после электронно-лучевой плавки сказывается за счет количества инородных включений, присутствующих в поверхностном слое и представляющих собой центры рассеяния для электронов проводимости.

Электрохимическая полировка внутренних стенок резонатора и крышек проводилась в 85% растворе ортофосфорной кислоты с добавкой 0,06% алюминия марки А999. Добавка алюминия в электролит понижает ток пассивации. При электрохимической полировке в качестве катода использовалась медь, анодом служила обрабатываемая деталь. Анодное и катодное пространства были разделены мембраной из винипора. В результате обработки шероховатость поверхности цилиндра и крышек резонатора равнялась 12 классу. Изделия после обработки промывались проточной дистиллированной водой и спиртом. В процессе хранения образцов на воздухе поверхность покрывалась окисной пленкой, цвет которой изменяется от красновато-коричневого до фиолетового. Возникновение пленки обусловлено образованием оксида меди состава  $Cu_{2-x}$ , где  $x$  изменяется от 0 до 1 в зависимости от величины парциального давления кислорода над медью и адсорбции паров воды. В обычных условиях состав самопроизвольно возникающего на поверхности оксида близок к  $CuO$ . Удаление оксидной пленки с поверхности осуществляли обработкой в концентрированной ортофосфорной кислоте согласно реакции:



При этом двухзамещенный фосфат меди переходил в раствор. Наиболее полное удаление оксидной пленки получается в процессе вакуумного отжига при  $T = 873$  К в течение 1 ч. Такой режим отжига позволяет: получить мелкозернистую структуру металла, снять внутренние механические напряжения и диспропорционирование оксида по реакции:



Результаты исследования показали, что электрохимическая полировка уменьшает поверхностный импеданс меди при температуре 77 К по сравнению с обработкой механическим полированием и увеличивает отношение поверхностного импеданса  $R_{293K}/R_{77K}$ . Разница в поверхностном импедансе между медью марки МОБ и медью марки МОБ электронно-лучевой плавки сказывается в результате включений размером 0,2...0,3 мкм, присутствующих в поверхностном слое металла и представляющих собой центры рассеяния для электронов проводимости [4].

Из рис. 2, 3, 4 определим количество включений на единицу площади исследуемого металла по формуле:

$$n = \frac{NA^2}{S}, \quad (4)$$

где  $n$  – количество включений на единицу площади  $1/см^2$ ;  $N$  – число включений на единицу площади

снимка;  $A$  – увеличение;  $S$  – площадь снимка, см. Из результатов расчета следует, что число включений в поверхностном слое меди марки МОБ после механической полировки и отжига при  $T=1273$  К составляет  $1,4 \cdot 10^8$   $см^{-2}$  частиц, а после электрохимической полировки  $1 \cdot 10^8$   $см^{-2}$  частиц. Для меди марки МОБ электронно-лучевой плавки после электрохимической полировки количество включений равно  $0,4 \cdot 10^8$   $см^{-2}$  частиц.

Если взять размер частицы 0,2 мкм, можно определить среднюю площадь  $S_1$ , занимаемую включениями от единицы площади основного металла, в процентах:

$$S_1 = \frac{S_2 n}{S_3} \times 100\%, \quad (5)$$

где  $S_2$  – площадь, которую имеет одно включение,  $см^2$ ;  $S_3$  – площадь образца,  $1$   $см^2$ .

Для меди марки МОБ после механической полировки и отжига средняя площадь включений составляет 5,6%; после электрохимической полировки – 4%; для меди марки МОБ электронно-лучевой плавки после электрохимической полировки – составляет 1,6%.

Из результатов исследования следует, что способ обработки заметно влияет на рельеф поверхности проводящего слоя, т.е. на его структуру и, следовательно, на поверхностный импеданс при низких температурах. Также экспериментально было установлено, что на поверхностный импеданс меди при азотной температуре оказывает влияние оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла (см. табл. 2, 3). Для меди марки МОБ на частоте 5,25 ГГц оксидная пленка ухудшает поверхностное сопротивление на 1,8%, а для меди марки МОБ электронно-лучевой плавки – на 5,4%.

Для улучшения добротности резонансных высокочастотных систем необходимо знать, как изменяется поверхностный импеданс меди в зависимости от термомеханической обработки токопроводящей поверхности. С этой целью был проведен цикл исследований о влиянии деформации меди 10, 29, 30% на поверхностный импеданс при азотной температуре.

В результате исследования было установлено, что минимальное значение поверхностного импеданса меди достигается при температурах отжига 873 К и степени деформации 30% (рис. 6). На этом рисунке приведены результаты относительного измерения поверхностного импеданса меди марки МОБ при азотной температуре в зависимости от термомеханической обработки токопроводящей поверхности.

Таким образом, исследования показывают, что при деформации образцов меди при азотной температуре поверхностный импеданс увеличивается. Чем выше степень деформации, тем больше поверхностный импеданс. С увеличением температуры отжига исследуемых образцов поверхностный импеданс при азотной температуре уменьшается, а при температуре отжига в районе 800...900 К – становится минимальным независимо от степени дефор-

мации. С увеличением температуры отжига поверхностный импеданс при азотной температуре растет, а при температуре отжига выше 1000 К на нём начинает сказываться степень деформации. Чем выше деформация, тем больше поверхностный импеданс.

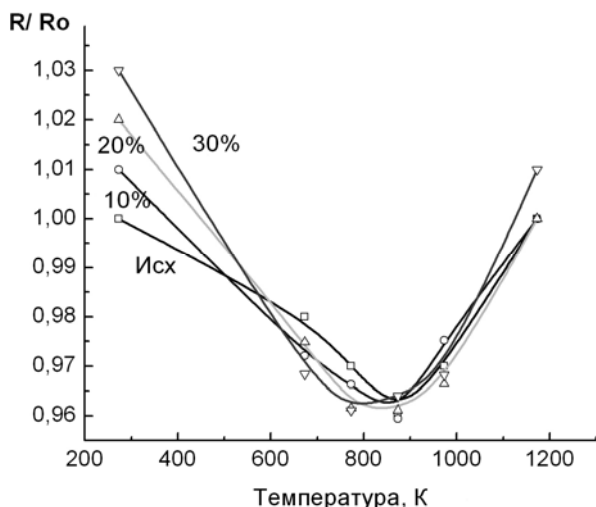


Рис. 6. Зависимость относительного изменения поверхностного импеданса меди марки МОБ с различной деформацией от температуры отжига при азотной температуре:  $R_0$  – поверхностный импеданс исходного образца;  $R$  – поверхностный импеданс образцов меди марки МОБ в зависимости от степени деформации и температуры отжига

При более высоких температурах отжига существенное влияние на поверхностный импеданс оказывают процессы роста зерна и растворения имеющихся в материале примесей, которые приводят к увеличению величин исследуемых параметров.

Это предположение подтверждается и анализом данных, изученных методом акустической эмиссии. Как было показано ранее для титана и бериллия, и это наблюдалось в данной работе, акустическая эмиссия (АЭ) деформированных образцов меди в исходном состоянии очень низкая [5]. По мере увеличения температуры отжига активность акустической эмиссии образцов меди возрастала. Амплитудный анализ сигналов АЭ образцов, которые отжигались при температурах выше 873...1173 К, показал существенное увеличение в спектре сигналов низкой и высокой амплитуд. Это однозначно говорит о существенном росте зерна у отожженных образцов и активации процессов растворения примесей.

Из рис. 1,а-г видно, что по мере увеличения температуры отжига величина зерна исходных образцов меди увеличивается, а при температуре 1073 К и выше наблюдается значительный рост зерна. Также было установлено что, чем выше степень деформации меди марки МОБ, тем более высокая температура отжига необходима для получения минимального размера зерна. Имеющиеся в литературе диаграммы рекристаллизации, которые связывают зависимость размера зерна от степени деформации и температуры отжига, хорошо объясняют эти особенности [6].

## ВЫВОДЫ

1. С целью уменьшения поверхностного импеданса меди в области температуры жидкого азота после проведения над изделием всех технологических операций необходимо провести отжиг в вакууме при  $T=873$  К в течение 1 ч и охладить изделие до комнатной температуры в вакуумном объеме. Данный режим отжига позволяет снять внутренние напряжения, очищает поверхность от окислов и адсорбированных молекул остаточных газов. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к вакуумному травлению поверхности и увеличению зерна. Медь приобретает крупнозернистую структуру, микротвердость при этом почти не изменяется, а поверхностный импеданс при азотной температуре начинает увеличиваться. В области температур отжига 373...673 К рост зерна меди марки МОБ и меди марки МОБ электронно-лучевой плавки не наблюдается. Начиная с температуры 773 К и выше в изучаемом материале наблюдается рост зерна. Особенно сильный рост зерна наблюдается в области температур отжига 1073...1273 К.

2. Состояние поверхностного слоя меди является решающим фактором при получении минимального поверхностного импеданса высокочастотной системы, охлажденной до азотной температуры. Включения и дефекты в поверхностном слое, возникающие в результате обработки токопроводящего слоя, сказываются на остаточном поверхностном импедансе меди при азотной температуре.

3. На величину поверхностного импеданса при криогенных температурах оказывает влияние оксидная пленка, образующаяся на поверхностном токопроводящем слое.

4. Для получения минимального поверхностного импеданса при криогенных температурах необходимо использовать чистую медь с последующей электрохимической полировкой и отжигом.

5. В процессе отжига меди имеется интервал температур, в котором достигаются минимальные значения изучаемых параметров. При более низких температурах отжига еще не успевают полностью пройти процессы снятия внутренних напряжений и рекристаллизации, поэтому исследуемые параметры хотя и уменьшаются, но не достигают минимальных значений. При более высоких температурах отжига существенное влияние на изучаемые параметры оказывают процессы роста зерна и растворения имеющихся в материале примесей, которые приводят к увеличению исследуемых параметров.

6. Для обеспечения максимальной добротности резонансных высокочастотных систем при азотной температуре необходимо, чтобы конструкционный металл был как можно чище и подвержен вакуумному отжигу, который позволит получить минимальный размер зерна и снизить до минимума напряжения внутри металла и избавиться от окисной пленки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Ф. Менде, А.И. Спицын. *Поверхностный импеданс сверхпроводников*. Киев: «Наукова думка», с. 122–132.

2. Г. Шиммель. *Методика электронной микроскопии*. М.: «Мир», 1972, с. 122.
3. Е.И. Крупникова-Першина, В.Г. Осинцов, В.А. Близинок. Двойникование при нагреве литой бескислородной меди // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1982, №11, с. 52.
4. S.S. Rosenblum, W.A. Steyert, F.R. Fickett. A simple method for producing high conductivity copper for low temperature applications // *Cryogenics*. 1977, N11, p. 645–646.
5. П.И. Стоев, И.И. Папиров. Влияние состояния поверхности на акустическую эмиссию титана // *Металлофизика*. 1991, т. 13, №10, с. 28–35.
6. А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина. *Промышленные цветные металлы и сплавы*. М.: «Металлургия», 1974, с. 488.

## **ВИВЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ПОВЕРХНЕВОГО ІМПЕДАНСУ МІДІ ВІД ЧИСТОТИ МАТЕРІАЛУ, ДЕФОРМАЦІЇ, ТЕМПЕРАТУРИ ВІДПАЛУ ПРИ КІМНАТНІЙ І АЗОТНІЙ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*В.О. Кутовий, А.О. Ніколаєнко, П.І. Стоєв, Д.В. Виноградов*

Поверхневий імпеданс є однієї з найбільш важливих фізичних характеристик конструкційного матеріалу, що характеризує взаємодію електромагнітних полів з металевими поверхнями, і залежить не тільки від фізичних і хімічних властивостей вихідного металу, але і від технології його обробки. Зі зниженням температури охолодження зразка зменшується вплив електрон-фононних зіткнень на його поверхневий імпеданс і домінуючим фактором стає розсіювання електронів провідності на домішках, вакансіях, а у випадку поверхневих струмів на дефектах поверхні – раковинах, включеннях. Таким чином, будь-які технологічні операції, що зменшують дефекти в поверхневому шарі, зменшують поверхневий імпеданс. У даній роботі вивчений поверхневий імпеданс міді при азотній температурі, розглянуті низькотемпературні властивості міді, що найбільшою мірою впливають на електрофізичні параметри охолоджуваних резонансних високочастотних систем. Основним з факторів, що впливають на високочастотні властивості резонансних високочастотних систем, є стан струмопровідного шару міді. Тому для створення високодобротних резонансних високочастотних систем, що працюють при низьких температурах, необхідні дані про взаємозв'язок поверхневого імпедансу міді з чистотою матеріалу, механічними характеристиками і структурою струмопровідного шару.

## **STUDY OF DEPENDENCE OF A COPPER SURFACE IMPEDANCE FROM PURITY OF MATERIAL, DEFORMATION, TEMPERATURES OF ANNEALING AT ROOM AND NITROGEN TEMPERATURES**

*V.A. Kutovoy, A.A. Nikolaenko, P.I. Stoev, D.V. Vinogradov*

The surface impedance is one of the most important physical characteristics of a structural material describing interplay of electromagnetic fields with metal surfaces. Surface impedance depends not only from physical and chemical properties of initial metal, but also technology of its processing. With decreasing the temperature of a sample, influence of electron - phonon interferences on its surface impedance decreases too and dissipation of conduction electrons on additives, vacancies becomes dominant, and in case of surface currents on surface imperfections – dissipation on, cavity, inclusion. So, reducing defects in surface layer, leads to reducing surface impedance. In the given paper the surface impedance of cuprum is studied at nitrogen temperature, the low-temperature properties of cuprum are studied, which have greatest influence on physical properties of refrigerated resonant high frequency systems. State of conductive layer of cuprum is main factor, which have influence on high frequency properties of the resonant high frequency systems. So, the data about intercoupling of a surface impedance of cuprum with purity of a stuff, mechanical characteristics and frame of a conductive layer are necessary for creation the resonant high frequency systems with high-Q factor, which works at low temperatures.