

На правах рукописи



ЧИЧЕРСКАЯ Анна Леонидовна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПОСТОЯННОГО ТОКА**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре физико-химических методов анализа Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Пупышев Александр Алексеевич

Официальные оппоненты: **Ганеев Александр Ахатович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», профессор кафедры сенсорики;

Голик Василий Михайлович, кандидат технических наук, АО «Уральский электрохимический комбинат», г. Новоуральск Свердловской обл., инженер-исследователь Центральной заводской лаборатории

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится 11 октября 2016 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=259720>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одной из часто и успешно применяемых в промышленности технологий является нанесение гальванических покрытий на поверхность различных изделий и материалов. Такие покрытия используются для защиты деталей от внешнего воздействия (механические повреждения, агрессивные среды), придания изделиям специальных технических (повышение электропроводности, подготовка детали под пайку, обеспечение нужной твердости поверхности и т.д.) или декоративных свойств. Технология нанесения покрытий требует обязательного контроля данного процесса путем получения информации об их химическом составе, распределении элементов по толщине (послойный анализ) и определения толщины покрытий, что позволяет оценить качество нанесенного покрытия и правильность проведения технологического процесса.

В нашей стране определение толщины и химического состава гальванических покрытий на производстве проводят методами, регламентированными ГОСТ, и зачастую анализ осуществляют очень трудоемкими и длительными методами (металлографический, различные химические), причем необходимость проведения послойного анализа еще более увеличивает время исследования.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока (**АЭС ТРПТ**) позволяет не только достаточно быстро одновременно определять толщину и химический состав проводящих металлических покрытий, но и дает возможность осуществлять их послойный элементный анализ. Но в нашей стране метод АЭС ТРПТ практически не используется для контроля технологии нанесения покрытий из-за отсутствия действующих аттестованных методик анализа, соответствующих нормативных документов, градуировочных и стандартных образцов толщины и состава покрытий. Поэтому разработка и внедрение в аналитическую практику методик и градуировочных образцов для определения толщины и химического состава гальванических покрытий с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Метод АЭС ТРПТ успешно применяется в мировой практике для анализа гальванических покрытий на основе цинка, никеля, хрома и других элементов. В литературе удалось найти ограниченное число исследований, посвященных анализу покрытий Ni-P, и лишь одно упоминание о проведении послойного анализа

покрытия Sn-Bi методом АЭС ТРПТ. Отсутствуют публикации, содержащие данные о послойном изучении гальванических покрытий Sn-Pb. Сведения об изготовлении и аттестации стандартных и градуировочных образцов указанных гальванических покрытий в мировой литературе единичны и такие образцы отсутствуют на российском рынке. Разработка, изготовление и применение подобных образцов крайне необходимы для создания методик контроля состава и толщины гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ.

В ряде опубликованных работ изложены некоторые отдельные сведения о зависимости между значением скорости катодного распыления различных материалов и их физико-химическими характеристиками. Нахождение такой единой детальной зависимости позволило бы обнаруживать ошибочные экспериментальные данные и прогнозировать значения скорости распыления исследуемых материалов.

Цель работы: разработать и аттестовать комплект градуировочных образцов и методик определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ, установить зависимость скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Экспериментально измерить скорости катодного распыления для большой группы чистых материалов, исследовать зависимость значений скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик. Использовать найденную модельную зависимость для прогнозирования значений скорости катодного распыления ряда мало доступных для измерения чистых металлов, определения границы применения метода АЭС ТРПТ для послойного анализа материалов.

2. Используя современные вычислительные и программные средства разработать способ обработки данных механического профилометра для оценки формы дна кратера катодного (ионного) травления и измерения его глубины. Подобрать оптимальные операционные условия анализа для определения методом АЭС ТРПТ толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, измерить скорости их катодного распыления.

3. Для получения мультиматричных градуировочных зависимостей разработать, изготовить и аттестовать комплект градуировочных образцов гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb с требуемым нормативной документацией диапазоном значений толщины и содержания P, Bi, Sn. Провести

градуировку спектрометра с тлеющим разрядом по толщине покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb в зависимости от времени ионного травления материалов.

4. Разработать и аттестовать методики определения толщины и состава покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Для 26 чистых материалов в одинаковых условиях эксперимента получены значения скорости их катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока, необходимой для практического использования при послыйном атомно-эмиссионном спектральном анализе и теоретических исследований.

2. На основании опубликованных и собственных экспериментальных данных предложена модель зависимости скорости катодного распыления материалов от их определяющих физико-химических характеристик.

3. С помощью данной модели впервые выполнен прогноз значений скорости катодного распыления для ряда металлов, которые не были измерены, и установлены границы применимости метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока при реализации послыйного анализа.

Практическая значимость работы

Разработан, изготовлен и аттестован комплект градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb для проведения градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом.

Разработано программное обеспечение, позволяющее обрабатывать данные измерения рельефа поверхности кратера тлеющего разряда механическим профилометром и подбирать оптимальные операционные параметры разряда.

Разработана и аттестована методика определения толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ. Разработаны и аттестованы методики определения содержания P, Bi, Pb в соответствующих покрытиях Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb. Обе методики внедрены в аналитическую практику предприятия и внесены в Федеральный реестр методик измерения.

Методология и методы исследования

Для изготовления градуировочных образцов использованы технологические регламенты нанесения соответствующих гальванических покрытий на изделия. Состав гальванических ванн контролировали спектрофотометрическим и атомно-абсорбционными методами анализа. Однородность состава нанесенных покрытий контролировали методом электронно-зондового микроанализа. Толщину и состав покрытий определяли методом АЭС ТРПТ, рентгенофлуоресцентным и

металлографическими методами. Изучение кратеров катодного травления проводили механическим профилометром. Программное обеспечение для обработки данных измерений кратеров профилометром разработано с использованием платформы .NET Framework в среде разработки Microsoft Visual Studio. Для разработки модели катодного распыления использовали метод множественного регрессионного анализа.

Все эксперименты были выполнены на современном поверенном аналитическом оборудовании.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ изготовления и подготовка к аттестации градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, пригодных для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока.

2. Разработка и подготовка к аттестации методик определения толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb.

3. Способ оценки формы дна кратера ионного травления, образующегося после воздействия тлеющего разряда на поверхности материала, для подбора оптимальных операционных параметров измерений

4. Модель зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик, пригодная для оценки правильности экспериментальных определений таких скоростей в конкретных условиях анализа, прогнозирования значений скорости катодного распыления ряда мало доступных для измерения чистых металлов, определения границы применения метода АЭС ТРПТ для послойного анализа материалов.

Степень достоверности результатов исследования

Экспериментально полученные скорости катодного распыления хорошо согласуются с опубликованными данными других авторов. Адекватность предложенной в работе модели зависимости скорости катодного распыления элементов от их физико-химических характеристик подтверждается сопоставлением спрогнозированных на основе модели значений с опубликованными экспериментальными данными других авторов.

Разработанные комплекты градуировочных образцов с известными значениями толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb аттестованы метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ, применены для разработки методик определения толщины и состава указанных гальванических

покрытий. Две методики аттестованы, внесены в Федеральный реестр аттестованных методик измерений и внедрены в аналитическую практику предприятия ФГУП УЭМЗ.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены на XXIII, XXIV и XXV Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург 2013, 2014 и 2015 гг.), II Всероссийской конференции с международным участием по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, заключение, список цитируемой литературы, состоящий из 138 наименований, и 12 приложений. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность, степень разработанности темы исследования, цель, научная новизна, практическое значение работы и представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены литературные данные по анализу гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ, обсуждаются особенности подбора оптимальных параметров разряда, градуировки атомно-эмиссионного спектрометра, а также приводятся результаты исследований, посвященных изучению влияния физико-химических характеристик материала на скорость его катодного распыления. Сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описана разработка способа оценивания формы дна и определения глубины кратера ионного травления по данным измерений с помощью механического профилометра. Выполнен подбор оптимальных параметров тлеющего разряда для измерения толщины и проведения послыйного химического анализа гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb.

Кратеры ионного травления, образующиеся на поверхности материалов после воздействия тлеющего разряда, исследовали с помощью механического профилометра с алмазной иглой модели 130 (завод-изготовитель «ПРОТОН-МИЭТ»). Программа, созданная нами с использованием платформы .NET

Framework в среде разработки Microsoft Visual Studio, позволяет открыть текстовый файл с результатами измерений на профилометре, визуализировать профиль кратера на поверхности материала и провести математическую обработку этого профиля. Для учета сложного рельефа (шероховатости) материала и повышения достоверности количественных оценок в разработанной программе имеется возможность провести математическое сглаживание результатов измерений методом простого скользящего среднего в соответствии с формулой (1)

$$SMA_t = \frac{1}{n'} \sum_{i=0}^{n'-1} p_{t-i} = \frac{p_t + p_{t-1} + \dots + p_{t-i} + \dots + p_{t-n'+2} + p_{t-n'+1}}{n'}, \quad (1)$$

где SMA_t – среднее арифметическое значение исходной функции за установленный период времени измерения t ; n – количество значений исходной функции для расчета скользящего среднего (сглаживающий интервал); p_{t-i} – значение исходной функции в точке $t-i$.

Дно кратера ионного травления в зависимости от параметров плазмы разряда может получиться прямым, выпуклым или вогнутым. Для проведения количественной оценки формы дна кратера (отклонение центральной точки дна кратера от плоскости, параллельной поверхности образца, по глубине, мкм) в программе используется метод наименьших квадратов, с помощью которого проводится расчет и построение линии тренда вида $y = a \cdot x + b$ для соответствующего участка дна кратера. Коэффициент a численно равен тангенсу угла наклона ($a = \text{tg } \alpha$) линии тренда относительно плоскости поверхности образца, это позволяет рассчитать отклонение центральной точки дна кратера ионного травления c , мкм: $\text{tg } \alpha = c/k$ в соответствии с рисунком 1).

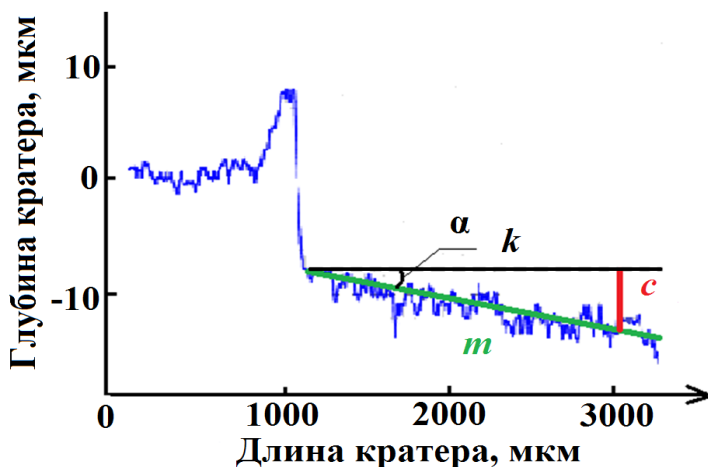


Рисунок 1 – Половина профиля кратера ионного травления с вогнутой формой дна: m – участок линии тренда; c – отклонение центра дна кратера от линии плоскости k ; α – угол между линией тренда и плоскостью

На рисунке 2 представлен интерфейс программы с результатами математической обработки половины профиля кратера ионного травления: сглажен фрагмент дна кратера (красная линия), построена линия тренда для исследуемого фрагмента (зеленая линия), рассчитано уравнение линии тренда вида $y = a \cdot x + b$ (на рис. – тренд), максимальное (на рис. – максимум), среднее и минимальное значения глубины кратера (на рис. – среднее и минимум, соответственно). Подбор оптимальных операционных параметров тлеющего разряда заключался в прожиге кратеров ионного травления при различных сочетаниях значений силы тока I (варьирование от 10 до 60 мА с шагом 10 мА) и напряжения U (варьирование от 500 до 900 В с шагом 100 В), исследовании формы дна полученных кратеров и выявлении таких значений I и U , при которых дно кратера окажется максимально плоским.



Рисунок 2 - Половина профиля кратера ионного травления с результатами математической обработки участка дна кратера

Кратеры ионного травления были получены с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока GDS 850 А (LECO). Оптимальные значения I и U для гальванического покрытия Ni-P подбирали на специально изготовленных образцах, соответствующих по химическому составу реальным покрытиям. Для покрытий Sn-Bi и Sn-Pb, с целью получения более глубоких кратеров ионного травления, использованы монокристаллические оловянный анод марки О2 и припой ПОС 61, близко соответствующие по химическому составу исследуемым гальваническим покрытиям. Кратеры были измерены профилометром и обработаны описанным выше программным обеспечением, что позволило определить в каждом случае отклонение средней точки дна кратера от плоскостности, мкм. Установлено, что для каждого вида

материала существует определенный диапазон значений силы тока и напряжения тлеющего разряда, в котором дно кратера ионного травления оказывается максимально плоским. Однако для всех трех изучаемых материалов наблюдается минимальное отклонение центра дна кратера от плоскостности при значении $I = 30$ мА и $U = 700$ В. Эти значения I и U были выбраны для дальнейшей работы со всеми исследуемыми покрытиями.

В **третьей главе** описан способ изготовления и подготовки к аттестации (в соответствии с приказом по государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» №1/10-НПА от 31.10.2013) градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, пригодных для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока, и применение этих образцов для разработки и аттестации методик определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ.

Из-за отсутствия на рынке градуировочных и стандартных образцов толщины и состава гальванических покрытий была поставлена задача изготовить и аттестовать градуировочные образцы с различными значениями толщины гальванического покрытия Ni-P, а затем применить их для градуировки спектрометра GDS 850 А при определении толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb. Для изучения химического состава гальванических покрытий требуется получить мультиматричные градуировочные зависимости. Это потребовало также изготовления и аттестации градуировочных образцов указанных покрытий с различным химическим составом.

Бронза марки БрБ2 была выбрана в качестве материала, используемого для подложки покрытий, так как этот материал является подходящим для осаждения разных типов покрытий на детали, а также доступен и легко поддается механической обработке. Подложки сделаны в виде цилиндра диаметром 40 мм и высотой 5 мм, что обеспечивало возможность разделить образец с покрытием на части и провести определение толщины и состава нанесенного покрытия различными аналитическими методами. Дальнейшие операции по подготовке поверхности подложки (обезжиривание, травление и осветление) и нанесение покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb выполняли в соответствии с требованиями технологических процессов при нанесении указанных покрытий на изделия. Для получения покрытий разной толщины варьировали время нахождения подложек в

гальванической ванне. Всего было изготовлено 5 градуировочных образцов с различной толщиной покрытия Ni-P, по 4 образца с различным значением толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb. Для отличающегося химического состава покрытий меняли состав ванн, ступенчато добавляя в раствор соли, содержащие P ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bi ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) и Pb ($\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$).

Со всех подготовленных таким образом образцов с помощью токарного станка были удалены покрытия с образующей цилиндрической подложки. Затем для последующих измерений различными методами контроля образцы разрезали на части по схеме, изображенной на рисунке 3, а (для покрытия Ni-P), на рисунке 3, б (для покрытий Sn-Bi, Sn-Pb).

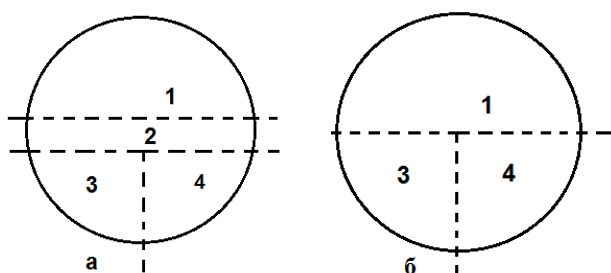


Рисунок 3 – Схема разреза цилиндрических образцов с нанесенным покрытием Ni-P (а), Sn-Bi и Sn-Pb (б) на части: 1 – для атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных измерений, 2 – для металлографических исследований, 3 и 4 – для химического анализа (два параллельных определения)

Толщину покрытий Ni-P измеряли химическим и металлографическим методами. Содержание в покрытиях Ni находили атомно-абсорбционным, а P – спектрофотометрическим методом анализа на частях образцов 3 и 4 в соответствии с рисунком 3, а. Рассчитаны средние квадратичные отклонения (СКО) измеренных значений толщины покрытий и показано, что расхождение результатов, полученных двумя разными методами, является незначимым. Данные градуировочные образцы (часть 1 в соответствии с рисунком 3, а) были аттестованы (толщина покрытий 4.0, 5.6, 7.0, 17.0 и 30.0 мкм) метрологическим отделом ФГУП Уральского электромеханического завода.

Исследование химического состава покрытий проводили двумя методами: химическим и рентгенофлуоресцентным с использованием толщиномера Fischerscope X-Ray XDAL, позволяющего также определять химический состав покрытия. Висмут и свинец определяли атомно-абсорбционным, а олово – титриметрическим методом анализа. Показано, что расхождение результатов определения содержания фосфора, висмута и свинца в покрытиях Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, полученных двумя разными методами анализа, является незначимым. Это позволило аттестовать градуировочные образцы (часть 1 в соответствии с рисунком 3, б) по химическому составу покрытий со следующими аттестованными значениями содержания P (покрытие Ni-P): 4.6, 5.6, 6.2, 8.0, 8.3 и 13.36 % мас., Bi

(покрытие Sn-Bi): 0.05, 0.056, 0.71, 1.93, 1.95 и 2.05 % мас., Pb (покрытие Sn-Pb): 42.1, 42.19, 42.6 и 43.3 % мас. Комплекты образцов аттестованы метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ, получены свидетельства об аттестации.

Применение мультиматричной градуировочной зависимости позволяет построить единый градуировочный график для элемента, применяя образцы с разными матрицами. Для получения таких зависимостей использовали образцы покрытий из аттестованных комплектов градуировочных образцов с различным содержанием Р, Вi и Рb, а также ряд материалов, имеющих отличный от покрытий химический матричный состав и известное содержание определяемых элементов: фосфористая бронза марки БРОФ 4-0.25, олово марки ОЗ, термоиндикаторный сплав МТИ-121 и припой оловянно-свинцовый ПОС 61. Необходимые при получении мультиматричных градуировочных зависимостей скорости распыления SR_{Me} (мкг/с) покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb и материалов рассчитывали по формуле (2)

$$SR_{Me} = h \pi d^2 \rho / 4t, \quad (2)$$

где h – глубина кратера, см; d – диаметр кратера; t – время катодного распыления кратера, с; ρ – плотность материала, г/см³.

Программное обеспечение спектрометра GDS 850 А позволяет использовать при градуировке значения скорости катодного распыления применяемых образцов и скорректировать полученный градуировочный график, представив его в виде зависимости произведения интенсивности спектральной линии эмиссии атомов элемента I' (безразмерная величина) на относительную скорость катодного распыления $RSR = SR_{Me} / SR_{Fe}$ материала градуировочного образца от концентрации определяемого элемента в образце. Полученные таким способом градуировочные зависимости для образцов с разным матричным составом представлены на рисунках 4, а-в.

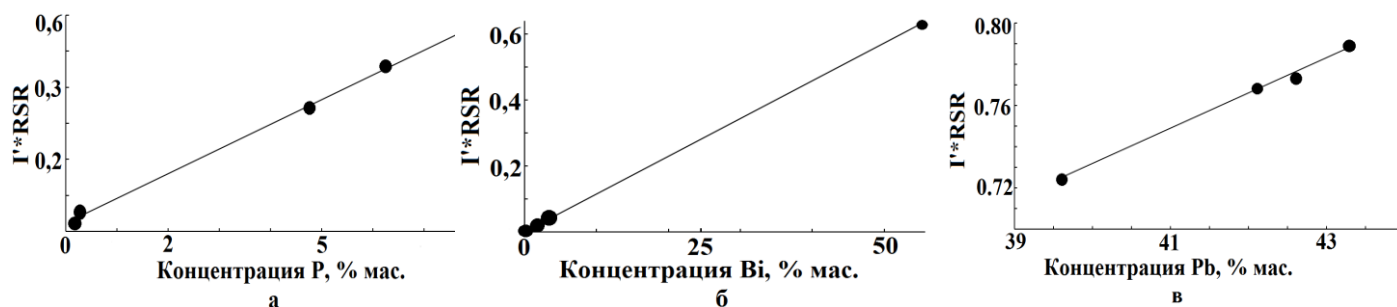


Рисунок 4 – Мультиматричные градуировочные зависимости для определения фосфора (а), висмута (б) и свинца (в), построенные с использованием образцов различного матричного состава

Для градуировки спектрометра GDS 850 А нужно также установить однозначную количественную связь между толщиной покрытий и временем их прожигания тлеющим разрядом до подложки. Для этого на образцах с известной толщиной покрытий прожигали при оптимальных операционных параметрах разряда по 4 кратера в течение 400 с каждый, регистрируя одновременно интенсивность спектральных линий элементов покрытий и подложки. Толщину покрытий определяли по точке пересечения кривых зависимости содержания основных компонентов покрытия (Ni и Sn) и подложки (Cu) от времени катодного травления (времени прожигания кратера). В рассмотренных примерах на рисунке 5, а-в время прожигания покрытия до подложки составило 338 с (Ni-P), 119 с (Sn-Pb), 64 с (Sn-Bi).

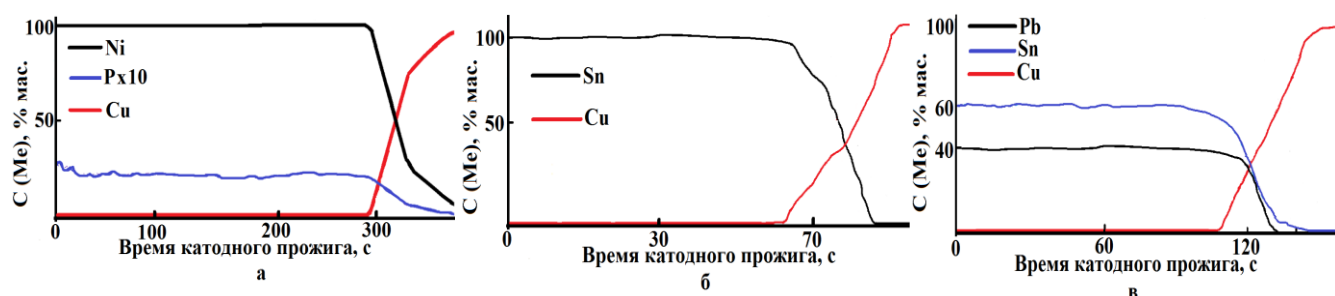


Рисунок 5 – Зависимость содержания $C(\text{Me})$ основных компонентов покрытия Ni-P толщиной 17 мкм (а), Sn-Bi толщиной 6,2 мкм (б), Sn-Pb толщиной 12 мкм (в) от времени прожигания кратера

Для аттестации методики определения толщины гальванических покрытий образцы покрытий Ni-P были изготовлены вышеуказанными для градуировочных образцов способами. Затем для них определена толщина покрытий металлографическим и химическим методами, а также АЭС ТРПТ. Расчеты показали, что расхождение результатов измерений толщины покрытий, полученных двумя методами, вновь является незначимым.

Полученная градуировочная зависимость, представленная на рисунке 6 позволяет измерять толщину не только покрытий Ni-P, но и проводящих покрытий другого химического состава с учетом соотношения относительных скоростей распыления материалов покрытий на градуировочных и исследуемых образцах. Например, для измерения толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ необходимо выполнить следующие операции:

- измерить время прожигания покрытия на образце до материала подложки;
- по градуировочному графику в соответствии с рисунком 6 для покрытий Ni-P определить «кажущуюся» толщину покрытия;

- умножить полученное по графику значение «кажущейся» толщины покрытия на относительную скорость распыления материала.

На изготовленных описанным ранее способом образцах покрытий Sn-Bi и Sn-Pb определяли значения толщины покрытий тремя методами: химическим, рентгенофлуоресцентным и АЭС ТРПТ.

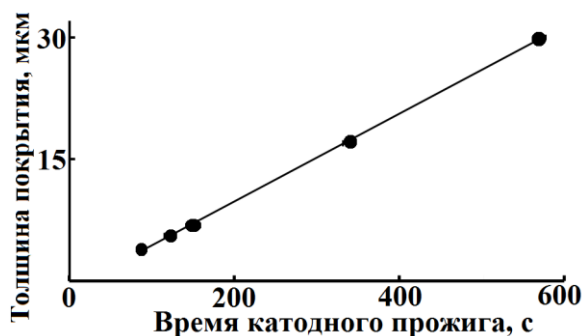


Рисунок 6 – Градуировочная зависимость толщины покрытий Ni-P от времени их катодного травления (прожига)

Металлографический метод не позволяет достоверно определить толщину данных сравнительно мягких покрытий, так как они деформируются при изготовлении шлифов. Расчеты показали, что расхождение результатов измерений толщины покрытий, полученные химическим и рентгенофлуоресцентным методами, вновь является незначимым. По полученным результатам аттестована методика измерения толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ. Методика имеет показатели точности, указанные в таблице 1, аттестована Метрологическим отделом ФГУП-УЭМЗ (свидетельство № 121-01.00187-2014) и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик измерений.

Для аттестации разработанной методики определения состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb были выбраны образцы, входящие в аттестованные комплекты образцов состава покрытий, но не использованные при градуировке спектрометра, а также ряд образцов, изготовленных дополнительно.

Таблица 1 – Показатели точности методики определения толщины покрытий методом АЭС ТРПТ

Материал покрытия	Диапазон толщин, мкм	Относительная погрешность измерений, %
Никель-фосфор	От 3 до 7 вкл	6.5
	От 7 до 18 вкл	3.9
Олово-висмут	От 3 до 10 вкл	10.0
	От 10 до 12 вкл	4.2
Олово-свинец	От 3 до 7 вкл	5.7
	От 7 до 12 вкл	3.9

Содержание фосфора (для покрытия Ni-P), висмута (Sn-Bi) и свинца (Sn-Pb) определяли двумя методами: химическим и АЭС ТРПТ. По полученным данным методика определения химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ аттестована Метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик измерений. Методика имеет показатели точности, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Метрологические характеристики методики измерения состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

Определяемый элемент, диапазон измерений массовой доли, %		Предел повторяемости при $P = 0.95$, %	Показатель правильности (границы абсолютной систематической погрешности при $P = 0.95$), $\pm\Delta$, %	Показатель точности (границы абсолютной погрешности при $P = 0.95$), $\pm\Delta$, %
Фосфор в покрытии Ni-P	св. 2.0 до 5.0	0.6	0.7	0.7
	св. 5.0 до 7.0	0.5	0.5	0.6
	св. 7.0 до 10.0	0.3	0.3	0.4
	св. 10.0 до 15.0 вкл.	0.5	0.3	0.3
Висмут в покрытии Sn-Bi	св. 0.01 до 0.1	0.02	0.011	0.015
	св. 0.1 до 1.0	0.17	0.06	0.11
	св. 1.0 до 5.0 вкл.	0.2	0.07	0.1
Свинец в покрытии Sn-Pb	Св. 40.0 до 50,0 вкл.	0.6	0.9	1.1

В четвертой главе описана разработка модели зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик, проведено сравнение данных, рассчитанных с применением модели, с литературными данными, выполнен прогноз значений скорости катодного распыления для ряда металлов и обозначены границы применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока для послойного анализа материалов.

Для определения значений скорости катодного распыления взяты образцы большой группы чистых материалов (Ag, Al, Be, C, Cd, Bi, Co, Cu, Dy, Fe, Ge, Mg, Nb, Nd, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sm, Ta, Ti, W, Zn, Zr). С использованием спектрометра GDS 850 А на поверхности каждого отполированного образца прожжены кратеры ионного травления ($I = 30$ мА, $U = 700$ В). Время прожига кратера варьировали в зависимости от термической устойчивости материалов от 50 до 200 с, чтобы не допускать их расплавления. Полученные кратеры исследовали с помощью механического профилометра с алмазной иглой модели 130. Профили кратеров

обрабатывали с использованием описанного в главе 2 программного обеспечения, позволяющего определить глубину кратера. Скорость распыления SR_{Me} находили по формуле (2). Для более удобного сравнения значений скоростей катодного распыления, полученных в данной работе и опубликованных другими авторами, значения скорости распыления SR (мкг/с) пересчитаны в относительные значения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ по значениям скорости распыления SR_{Fe} (мкг/с) чистого железа, измеренной при тех же параметрах плазмы.

На рисунке 7 графически сопоставлены опубликованные в [1-3] и полученные в данной работе экспериментальные значения относительных скоростей распыления элементов $RSR_{Me/Fe}$. Во всех трех рассмотренных случаях наблюдаются линейные зависимости с достаточно высокими коэффициентами детерминации, что свидетельствует о согласованности данных, полученных из разных источников.

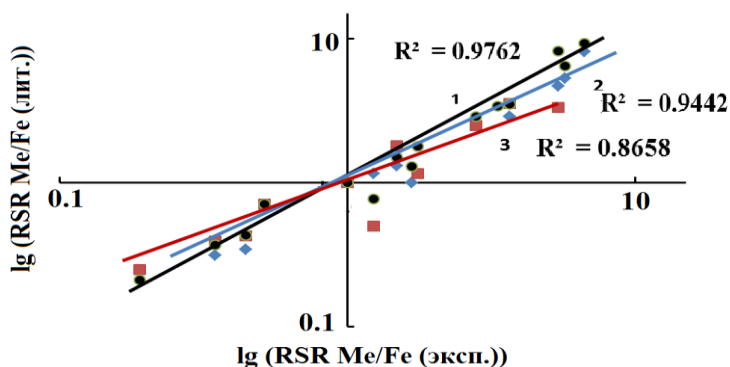


Рисунок 7 - Сопоставление опубликованных значений относительных скоростей распыления металлов $RSR_{Me/Fe(лит.)}$ (1 – [2], 2 – [3] и 3 – [1]) с нашими экспериментальными данными $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$

В ряде экспериментальных и теоретических исследований рассматривали связь значений скорости катодного распыления чистого материала с его атомным номером, однако такие зависимости не являются однозначными. Сопоставление экспериментальных данных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ с атомными номерами элементов в Периодической системе показывает, что между ними зависимость есть, но она далеко не является однозначной и представляет собой кусочно-повторяющуюся функцию, выполняемую лишь в определённом интервале атомных номеров. Практически аналогично также выглядят экспериментальные и опубликованные зависимости относительной скорости катодного распыления материалов $RSR_{Me/Fe}$ от их атомной массы, что вполне объяснимо, учитывая однозначную связь между атомными номерами и атомными массами элементов в Периодической таблице.

Исследования, посвященные изучению зависимости эмиссионного выхода материалов (величина, обычно используемая во вторично-ионной масс-спектрометрии и технике катодного распыления материалов, которая характеризует число вторичных частиц (ионов или атомов), выбитых с поверхности материала при

ее бомбардировке одной первичной ускоренной тяжелой частицей (ионом или атомом)) от их атомного номера в Периодической системе [4], показывают, что при постоянной энергии бомбардирующих тяжелых частиц и постоянном угле их падения на поверхность, эмиссионный выход частиц с поверхности определяется распределением элементов, составляющих поверхность распыляемого материала, по периоду Периодической таблицы: в начале периода эмиссионный выход мал, к концу периода увеличивается в несколько раз и резко падает в начале следующего периода. Эта закономерность повторяется для каждого периода.

Но относительная скорость распыления чистых материалов и их эмиссионный выход должны быть связаны с конкретными физико-химическими характеристиками данных элементов. Для выяснения этого была изучена зависимость относительной скорости катодного распыления чистых материалов $RSR_{Me/Fe}$ от большого числа их физико-химических характеристик. Например, прослежены некоторые очень похожие обратные корреляционные зависимости значений $RSR_{Me/Fe}$ от температуры плавления чистых материалов и энергии их кристаллической решетки, что вполне объяснимо, учитывая связь этих термодинамических и термодинамических параметров. Но эти зависимости не являются однозначными. Следовательно, для описания относительной скорости распыления материалов нужно одновременно учитывать вклад их нескольких физико-химических характеристик.

Отмеченное в [4] полуэмпирическое уравнение, связывает эмиссионный выход материала Y с энергией его сублимации U_0 , и может быть сведено к виду (3)

$$Y \sim 1/U_0. \quad (3)$$

В [5] приведен способ расчета энергии сублимации, опирающийся на время оседлой жизни атомов τ на поверхности металла при определенной температуре T . При этом τ зависит от радиуса атомов r и скорости их сублимации v . Последняя, в свою очередь, зависит от плотности испаряемого материала ρ и шероховатости поверхности [10]. Таким образом, можно предположить, что абсолютная и относительная скорость распыления материала также в первую очередь связаны с этими параметрами.

Оценить степень зависимости относительной скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик можно с использованием статистической обработки экспериментальных данных методом множественного регрессионного анализа. С использованием программы Statistica 12 и Microsoft

Excel с надстройкой «Анализ данных» были проведены расчеты коэффициентов регрессии и значений t -критерия для оценки значимости влияния физико-химических характеристик элементов на их экспериментальную относительную скорость распыления чистых материалов $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$. Кроме того, исследуемые факторы были проверены на мультиколлинеарность, то есть были проведены расчеты, устанавливающие зависимость факторов друг от друга.

Результаты расчетов показывают, что существует значимая корреляционная линейная связь между энергиями кристаллической решетки $E_{кр.реш.}$, энергиями связи атомов $E_{связи}$ и относительными скоростями катодного распыления соответствующих чистых материалов $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$. В свою очередь $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ линейно зависит от температуры плавления $T_{плавл.}$, температуры кипения $T_{кип.}$, атомного радиуса r и плотности материала ρ , а температура плавления $T_{плавл.}$ и атомный радиус r связаны с атомным номером элемента A . С целью исключения мультиколлинеарности системы, для дальнейшего рассмотрения были оставлены те факторы, которые наиболее удобны при расчетах: температура плавления, атомный радиус и плотность. Оценка влияния физико-химических характеристик элементов на скорость распыления чистых материалов с использованием линейного уравнения регрессии показала, что значение относительной скорости катодного распыления по экспериментальным данным прямо пропорционально зависит от плотности и атомного радиуса элемента и обратно пропорционально его температуре плавления в соответствии с формулой (4):

$$RSR_{Me/Fe(эксп.)} \sim \rho r / T_{плавл.} = RSR_{модель} \quad (4)$$

Коэффициент регрессии для такой зависимости, учитывающей три физико-химических характеристики элементов, составляет 0.89, что свидетельствует о достоверности полученной модели в соответствии с рисунком 8. Влияние остальных физико-химических характеристик металлов найдено незначительным.

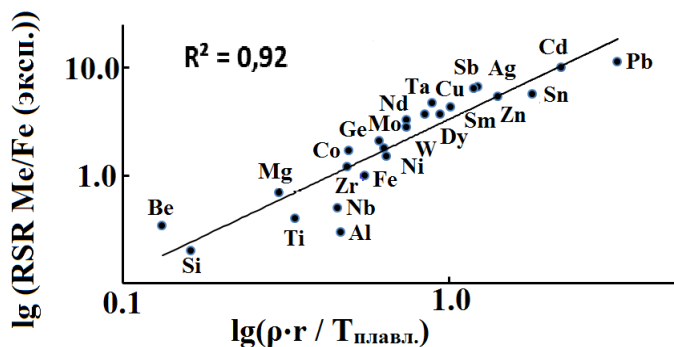


Рисунок 8 – Сопоставление полученных экспериментально относительных скоростей распыления чистых материалов $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ с их теоретическими модельными оценками на основе физико-химических характеристик элементов $RSR_{модель} = \rho \cdot r / T_{плавл.}$ по формуле (4)

Полезность приведенного на рисунке 8 соотношения можно подтвердить, рассмотрев возможность прогнозирования значений относительной скорости распыления металлов. В соответствии с формулой (5) рассчитаны прогнозируемые численные значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ для 29 чистых материалов, не изученных экспериментально в этой работе и для материалов, относительные скорости распыления которых измерены экспериментально.

$$RSR_{Me/Fe(эксп.)} = 4.0561 \cdot \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}} - 0.3222, \quad (5)$$

На рисунке 9 значения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ сопоставлены с атомными номерами элементов и сгруппированы по периодам Периодической таблицы. Полученные экспериментальные $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и спрогнозированные в соответствии с зависимостью (5) значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$, представленные на рисунке 8, хорошо согласуются с отмеченными в ряде литературных источников наблюдениями об изменении скорости распыления и эмиссионного выхода [5] в зависимости от атомного номера элемента. Наблюдаемые участки роста и падения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ близко соответствуют распределению элементов по периодам Периодической таблицы: 4-6 (Be-C), 12-14 (Mg-Si), 21-32 (Sc-Ge), 39-51 (Y-Sb), 57-83 (La-Lu-Hf-Bi).

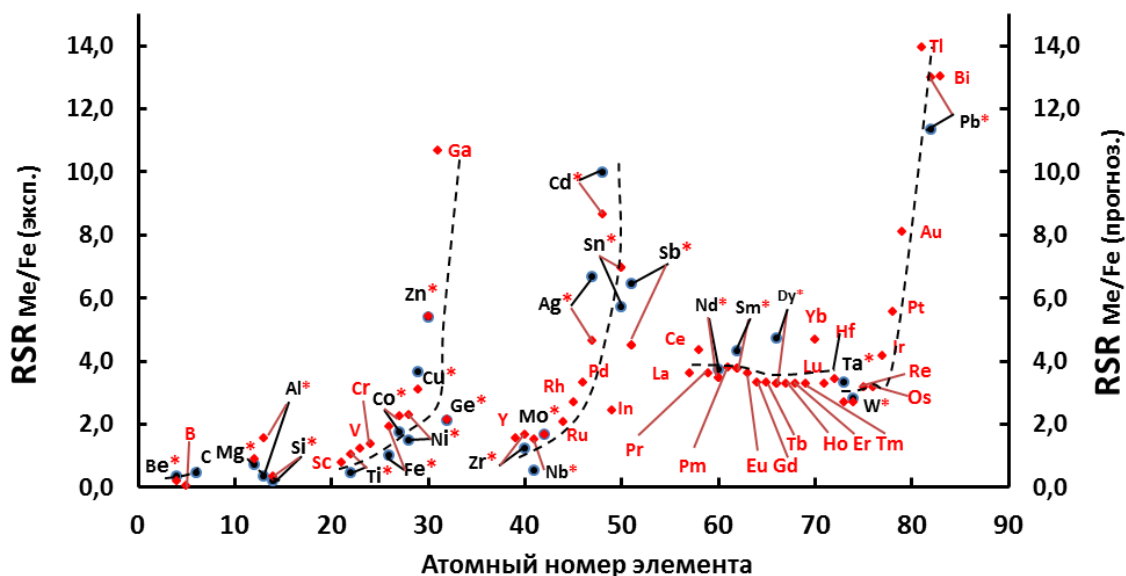


Рисунок 9 – Сопоставление относительных скоростей распыления элементов $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$, рассчитанных по формуле (5) (выделены красным цветом), и $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$, полученных (выделены черным цветом), с атомным номером этих элементов. Звездочкой красного цвета на рисунке отмечены элементы, для которых одновременно представлены значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ и $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$

Заметное изменение значений относительной скорости катодного распыления с ростом атомного номера элемента практически отсутствует для ряда редкоземельных элементов La-Lu (атомные номера 57-71). Это можно объяснить близким сходством их физико-химических свойств, обусловленным подобным строением их электронной оболочки.

Сравнение полученных экспериментальных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и прогнозируемых значений $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ для большой группы металлов в соответствии с рисунком 10 показывает общую согласованность результатов измерений и расчетов, что подтверждается значением коэффициента детерминации близким к единице $R^2 = 0.896$, а также уравнением линии тренда $y = x + 0.00002$, где тангенс угла наклона линии равен единице.

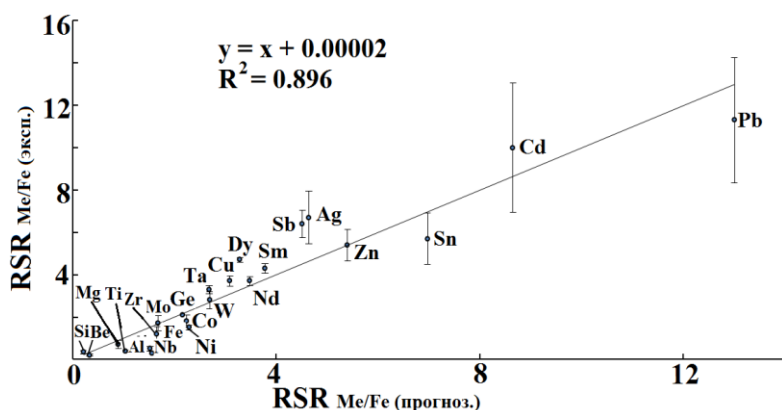


Рисунок 10 – Сопоставление относительных скоростей распыления элементов $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$, рассчитанных по формуле (5), и $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$, полученных экспериментально

Расхождение в численных данных в первую очередь связано, по-видимому, с шероховатостью поверхности распыляемых металлов и погрешностью измерений глубины кратеров катодного травления. Так, например, Sn, Dy и Sm достаточно плохо поддаются механической обработке поверхности перед измерениями из-за мягкости металлов, а для металлов с низким значением температуры плавления (Cd, Pb) не удастся получить воспроизводимую форму кратеров ионного травления.

Для большинства чистых материалов расхождение между значениями относительной скорости катодного распыления, рассчитанными по формуле (5) $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ и полученными экспериментально $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ не превышает 30 %, однако, при значениях относительной скорости катодного распыления $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ меньше 0.5 (Al, Be, Nb, Si, Ti) расхождение составляет 50 % и более, что, по-видимому, связано с большей погрешностью, допускаемой при измерении малых значений величин скорости катодного распыления.

Сопоставление экспериментальных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и литературных $RSR_{Me/Fe(лит.)}$ относительных скоростей катодного распыления чистых материалов с их

теоретическими модельными оценками позволяет сделать прогнозы о границах применимости метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока для послойного анализа покрытий. Так, например, экспериментально для ряда металлов не удалось получить воспроизводимую форму кратера ионного травления: для Bi ($RSR_{\text{модель}} = 3.29$, $T_{\text{плавл.}} = 544.5 \text{ K}$); либо измерения объема кратера были произведены с большой погрешностью: для Pb ($RSR_{\text{модель}} = 3.29$, $T_{\text{плавл.}} = 600.6 \text{ K}$) и Cd ($RSR_{\text{модель}} = 2.21$, $T_{\text{плавл.}} = 594 \text{ K}$). Кроме того, литературные данные $RSR_{\text{Me/Fe(лит.)}}$ из различных источников [1-3] значительно (более чем в 2 раза) отличаются для золота ($RSR_{\text{модель}} = 2.08$, $T_{\text{плавл.}} = 1336 \text{ K}$). Следовательно, для металлов, имеющих значение $RSR_{\text{модель}} = \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}} > 2.0 \text{ [(г/см}^3\text{) нм/К]}$ затруднительно добиться воспроизводимой формы кратеров катодного травления, измерить точно их объем и получить однозначные результаты послойного анализа. Вероятно это обусловлено полным или частичным расплавлением металла в кратере тлеющего разряда постоянного тока. По-видимому, подобные затруднения возникнут также при измерениях скорости катодного травления для следующих металлов: Tl ($RSR_{\text{модель}} = 3.52$, $T_{\text{плавл.}} = 576 \text{ K}$) и Ga ($RSR_{\text{модель}} = 2.71$, $T_{\text{плавл.}} = 303 \text{ K}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Экспериментально определены для 26 чистых материалов относительные скорости катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Статистическими расчетами методом множественного регрессионного анализа установлено, что скорость распыления материалов в первую очередь определяется их атомным радиусом, плотностью и температурой плавления. Полученное эмпирическое модельное уравнение зависимости скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик позволяет прогнозировать скорости распыления материалов для конкретных условий анализа, выявлять ошибочные измерения и оценивать границы применимости метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом для послойного изучения материалов.

2. Для установления формы кратеров катодного травления разработано с использованием платформы .NET Framework в среде Microsoft Visual Studio программное обеспечение, позволяющее визуализировать по данным механического профилометра профиль кратера катодного травления материалов в тлеющем разряде, количественно описать форму его дна и глубину, определить

скорость катодного распыления. Это дало возможность подобрать оптимальные операционные параметры тлеющего разряда постоянного тока (силу тока и напряжение), обеспечивающие максимально плоское дно кратера для проведения послойного химического анализа и определения толщины покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb с помощью атомно-эмиссионного спектрометра GDS 850 А.

3. Впервые в аналитической практике разработаны и аттестованы на предприятии три комплекта градуировочных образцов химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb. Данные образцы применены для построения мультиматричных градуировочных зависимостей при определении химического состава покрытий. Впервые разработан и аттестован на предприятии комплект из 5 градуировочных образцов с известной толщиной гальванического покрытия Ni-P. Использование значений относительной скорости распыления анализируемых материалов позволило применить данный комплект при определении толщины покрытий различного состава. Аттестованные значения толщины покрытий и содержания аналитов (P, Bi, Pb) полностью соответствуют диапазону их требуемых значений в соответствии с нормативной документацией.

4. С использованием изготовленных и аттестованных комплектов градуировочных образцов впервые разработаны и аттестованы методики экспрессного определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом постоянного тока. Метрологические характеристики методики удовлетворяют требованиям ГОСТ, предъявляемым к точности определения толщины и состава покрытий. Методики внесены в Федеральный реестр методик измерения.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в получении экспериментальных значений скоростей катодного распыления для материалов, данные для которых не были получены в этой работе (драгоценные металлы), и применение этих значений для разработки методик определения толщины и состава гальванических покрытий сплавами драгоценных металлов методом АЭС ТРПТ. Разработанный способ оценки формы дна и глубины кратеров ионного травления может использоваться для подбора оптимальных параметров разряда при анализе различных материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющими разрядами различного типа. Основные принципы изготовления и аттестации градуировочных образцов гальванических покрытий можно применять для

разработки методик определения толщины и состава покрытий, не рассмотренных в этой работе.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Чичерская А. Л. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 А / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 1. – С. 54-62. (0.9 п.л./0.45 п.л.)

2. Чичерская А. Л. Определение толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 21-31. (1.1 п.л./0.55 п.л.)

3. Чичерская А. Л. Скорость распыления металлов в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионной спектроскопии тока / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 3. – С. 230-241. (1.2 п.л./ 0.60 п.л.)

Публикации в прочих научных изданиях:

4. Чичерская А. Л. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 А / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – С. 179-180. (0.15 п.л./0.075 п.л.)

5. Чичерская А. Л. Изготовление мер толщины покрытия Ni-P для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 А / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – С. 127-128. (0.15 п.л./0.075 п.л.)

6. Чичерская А. Л. Измерение скорости катодного распыления металлов и сплавов для проведения послойного анализа покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – С. 179. (0.15 п.л./0.075 п.л.)

7. Чичерская А. Л. Определение скорости распыления металлов и сплавов на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом постоянного тока / **А.Л. Чичерская**, А.А. Пупышев // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы научной школы. – Краснодар, 2015. – С. 85. (0.10 п.л./0.05 п.л.)

Список цитируемой литературы

1. Nelis T. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy A Practical Guide / T. Nelis, R. Payling. Cambridge: RSC, 2003. – 227 p.

2. Understanding calibration for glow discharge optical emission spectrometry (GD-AES). Spectroscopy Performance Note. LECO Corporation, 2011. – 3 p.

3. Sputtering Rates (значения RSR, представленные фирмой TAZ). Режим доступа: <http://www.tazgmbh.com/pdf/sputterraten.pdf>.

4. Chanbasha A. R. A study of the effects of ultralow-energy secondary ion mass spectrometry (SIMS) on surface transient and depth resolution: thesis Ph. D. / A. R. Chanbasha; Singapore, National University of Singapore, 2007. – 90 p.

5. Драпкин Б. М. Об определении энергии сублимации металлов / Б. М. Драпкин, В. А. Руденко // Журнал технической физики. – 1992. – Т. 62 – № 9. – С. 125-130.