

УДК 543.423:621.793

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА GDOES ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОКРЫТИЙ

© 2013 г. **Ф. В. Кирюханцев-Корнеев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – ст. науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Проанализировано современное состояние исследований функциональных поверхностей и покрытий с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES). Описаны его основные принципы. С целью определения требований к образцам и выявления потенциальных возможностей метода проведены GDOES-исследования покрытий с различными составами и структурными характеристиками, полученных с использованием нескольких способов.

Ключевые слова: оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда, GDOES, функциональные поверхности, покрытия, пленки, химический анализ, элементный профиль.

The current state of functional surface and coating studies by glow discharge optical emission spectrometry (GDOES) has been analyzed. The main principles are described. For the purpose of determination of the requirements to samples and detection of potential possibilities of the technique, the GDOES-investigations of different composition coatings and structural characteristics, which are obtained by some procedures, have been carried out.

Key words: glow discharge optical emission spectroscopy, GDOES, functional surfaces, coatings, films, chemical analysis, elemental profile.

ВВЕДЕНИЕ

Нанесение покрытий и обработка поверхности являются одними из активно развивающихся направлений современного материаловедения. Непрерывно разрабатываются новые составы покрытий с улучшенными функциональными характеристиками, совершенствуются способы их нанесения и модификации поверхности, внедряются новые методы исследования структуры и оценки свойств покрытий [1–3].

С целью прогнозирования и управления свойствами покрытий необходимо комплексное изучение их структуры, включая определение химического и фазового составов, характера распределения элементов по толщине, а также исследования дефектов, морфологии и топографии поверхности, границы раздела между покрытием и подложкой или между слоями в многослойных покрытиях. Ранее [4, 5] были продемонстрированы возможности просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (включая запись картин дифракции электронов) для анализа структуры тонких покрытий различного назначения. Переход от стандартной съемки образцов к схеме сколь-

зящего наклонного пучка позволяет повысить информативность рентгенофазового анализа покрытий путем минимизации влияния подложки [6]. При изучении структуры покрытий исследователи в дополнение к дифракционным и микроскопическим методам анализа все чаще используют спектроскопические.

Согласно данным базы научных публикаций Science Direct (на июль 2012 г.), количество работ, посвященных исследованию покрытий с применением электронной микроскопии, составляет 33 %, рентгеновской дифракции – 23 % и спектроскопических методов – 32 % от общего числа работ в этой области (164 418 шт.). Среди спектроскопических методов лидирующие позиции занимают энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (рис. 1, а).

Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда, или GDOES (glow discharge optical emission spectroscopy), является сравнительно новым методом определения элементного состава покрытий, и частота его использования для исследования покрытий составляет около 0,5 %, однако его популярность год от года растет (рис. 1, б).

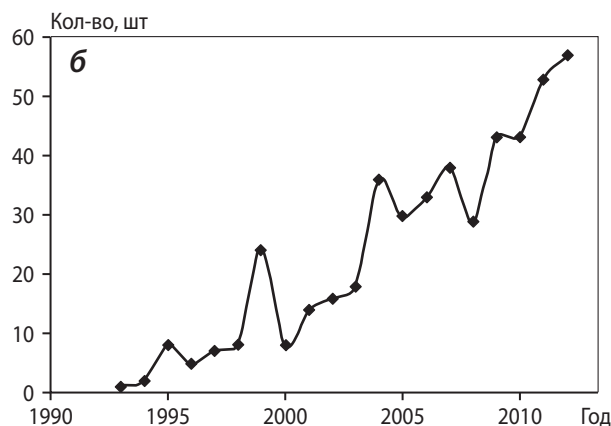
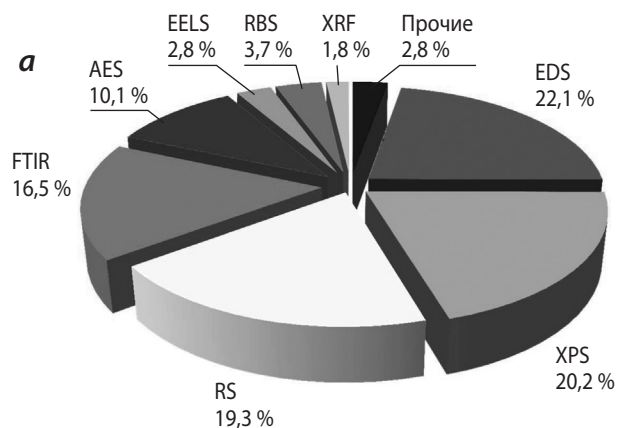


Рис. 1. Количество публикаций, посвященных использованию спектроскопических методов исследования (а) и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда GDOES (б) для анализа покрытий

Методы спектроскопии: EDS – энергодисперсионная, XPS – рентгеновская фотоэлектронная, RS – рамановская (комбинационного рассеяния), FTIR – инфракрасная, AES – оже-электронная, EELS – энергетических потерь электронов, RBS – обратно рассеянных электронов, XRF – рентгеновская флуоресцентная

Данная работа посвящена определению возможностей GDOES при изучении поверхностных слоев и современных покрытий различного назначения, обладающих различными химическим составом, физическими свойствами, шероховатостью и толщиной.

ОСНОВЫ МЕТОДА GDOES

Оптический эмиссионный спектрометр тлеющего разряда представляет собой прибор, сочетающий в себе устройство для зажигания и поддержания тлеющего разряда и спектрометр оптической эмиссии.

Тлеющий разряд инициируется между двумя электродами в разрядном промежутке, заполненном газом низкого давления (обычно – аргоном), при подаче на них напряжения, превышающего напряжение зажигания для данного газа. Электроны движутся от катода к аноду и ионизируют нейтральные атомы газа.

Положительные ионы, в свою очередь, перемещаются к катоду и выбивают из его поверхности атомы, которые попадают в плазму, где они возбуждаются при столкновении с электронами или другими метастабильными атомами газа. Затем метастабильные атомы материала катода могут возвращаться в стабильное состояние, понижая свою избыточную энергию за счет испускания излучения.

На рис. 2 представлена схема, описывающая данные процессы. Атомы испускают фотоны с характерными длинами волн (например, для Fe – 371,994 нм). Измеряя интенсивность сигнала на этих длинах волн, можно определить число атомов каждого типа, поступающих от катода. Таким образом, в этом процессе катод распыляется и возникает оптический сигнал, пропорциональный составу распыленного материала.

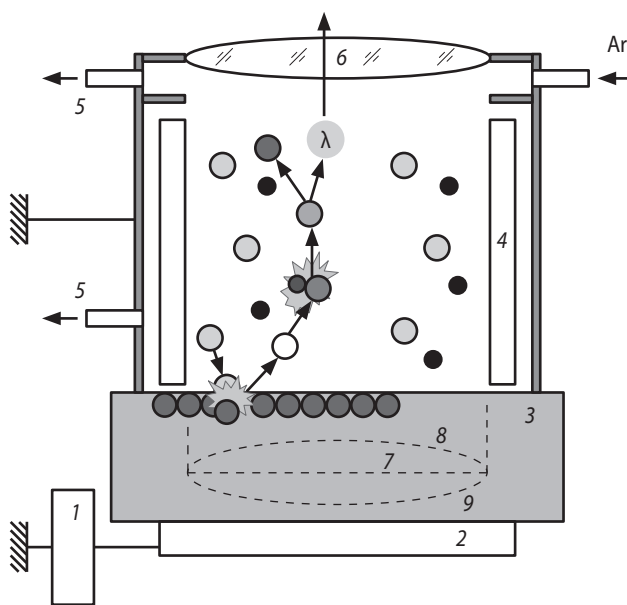


Рис. 2. Принципиальная схема разрядного промежутка

1 – источник питания, 2 – водоохлаждаемый токоподвод, 3 – образец материала, 4 – анод, 5 – откачка, 6 – линза, 7 – идеальная форма вытравливаемого кратера, 8 и 9 – неоптимальная геометрия кратера

Электропитание электродов может быть реализовано: с постоянной мощностью (травление металлов, сплавов, проводящей керамики), в высокочастотном (дополнительно можно распылять непроводящие материалы) и импульсном высокочастотном (дополнительно к первым двум случаям можно распылять полимеры, тонкие стекла и другие материалы, чувствительные к термоударам) режимах (рис. 3, а). В условиях высокочастотного разряда к электродам последовательно прилагаются положительный и отрицательный потенциалы в пределах одного цикла, препятствуя накоплению заряда и позволяя анализировать все виды материалов, включая полупроводники и диэлектрики. Использование импульсного режима позволяет свести к минимуму температуру в области распыления, а также уменьшить температурный градиент по объему хрупких и термочувствительных материалов.

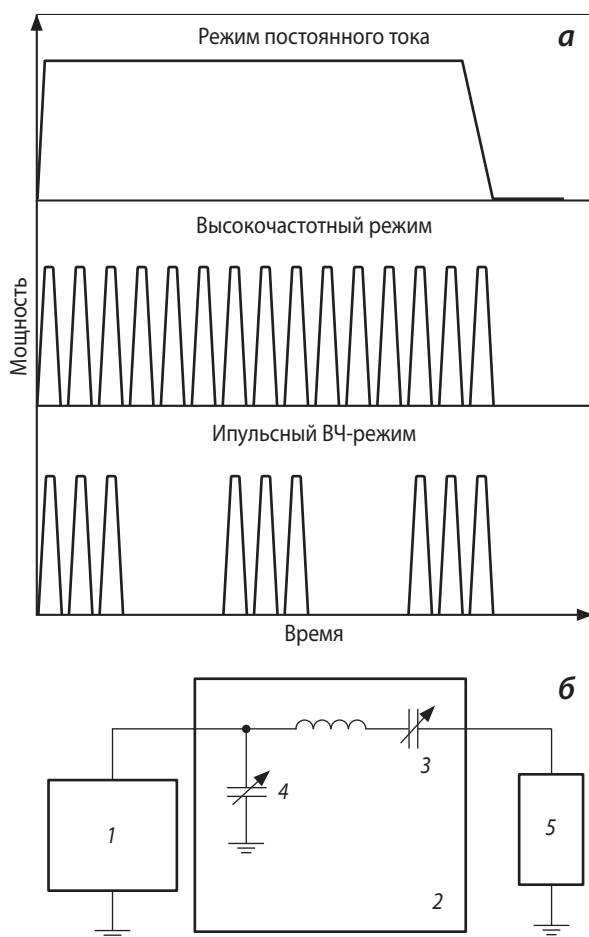


Рис. 3. Возможные режимы электропитания электродов (а) и схема подвода мощности к образцу (б)
 1 – генератор, 2 – согласующее устройство,
 3, 4 – конденсаторы, 5 – разрядный промежуток

Источник питания состоит из генератора и согласующего устройства (рис. 3, б). Генератор создает мощность, требуемую для распыления, в то время как согласующее устройство обеспечивает, чтобы она должным образом была передана пробе (проводящий или непроводящий) с минимальным значением отраженной мощности. Управление настройкой осуществляется автоматически за счет двух конденсаторов.

Основными параметрами для управления тлеющим разрядом являются общая мощность, рабочее давление, «модуль» и «фаза» (емкости конденсаторов). Метод GDOES – разрушающий: в ходе анализа образца на его поверхности происходит вытравливание кратера, диаметр которого соответствует диаметру анода (обычно 4 мм). Перечисленные параметры разряда подбираются таким образом, чтобы обеспечить равномерное вытравливание по площади, получить плоское дно кратера (см. рис. 2), что позволяет увеличить точность анализа и разрешение по глубине. Кроме того, параметры разряда подбираются отдельно, в зависимости от физико-химических характеристик образца для анализа: объемных образцов сталей и сплавов, тонких и толстых проводящих и полупроводниковых покрытий, стекол и непроводящей керамики, полимеров и т. д.

Вторым основным узлом оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда является собственно спектрометр, схема которого показана

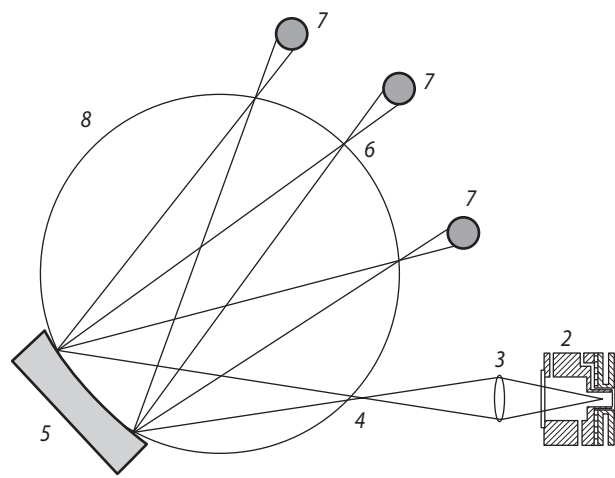


Рис. 4. Схема оптического спектрометра
 1 – образец, 2 – разрядный промежуток, 3 – линза,
 4 – входная щель полихроматора, 5 – дифракционная решетка,
 6 – выходная щель, 7 – детектор, 8 – полихроматор

на на рис. 4. Излучение, генерируемое плазмой в разрядном промежутке, через линзу передается на дифракционную решетку, где оно раскладывается по длинам волн. По периметру полихроматора в различных положениях, в зависимости от длины волны, установлены щели и детекторы, фиксирующие интенсивность излучения.

Как уже было отмечено выше, интенсивность излучения элемента связана с его концентрацией в пробе следующим образом:

$$c_i q = k_i I_i,$$

где c_i – концентрация, q – коэффициент распыления, k_i – постоянная, I_i – интенсивность излучения.

При использовании калибровок по эталонным образцам, имеющим известный коэффициент распыления и содержащим определяемый элемент в известном количестве, строятся зависимости I_i от $c_i q$. Обычно эти калибровочные кривые хранятся в программном обеспечении, и с их помощью происходит автоматический пересчет измеренных зависимостей интенсивности элементов от времени в зависимости концентраций элементов от глубины.

В общем случае оптический эмиссионный спектрометр тлеющего разряда состоит из следующих основных узлов:

- электрического генератора и системы подвода мощности к пробе (см. рис. 3);
- металлического полого анода (см. рис. 2);
- водоохлаждаемого токоподвода, к которому подводится потенциал (через него также происходит и охлаждение пробы);
- оптической системы, включая линзу, дифракционную решетку;
- полихроматора (см. рис. 4);
- системы вакуумирования разрядного промежутка;
- пневматического устройства для прижима образца;
- электронного устройства для обработки сигнала, управления прибором и связи с компьютером.

Спектрометры могут также дополнительно оснащаться монохроматором, представляющим собой дифракционную решетку, выполняющую непрерывное сканирование сигнала по длинам волн. Монохроматор может быть использован для ка-

чественного анализа пробы или выполнять роль дополнительного канала, настроенного на длину волны одного выбранного химического элемента. При измерении таких элементов, как O, N, C (линии в ультрафиолетовой области), появляется необходимость вакуумирования или продувки полихроматора азотом. В последнем случае применяется либо баллон с азотом, либо генератор азота. Поскольку оптическая система прибора (особенно полихроматор) очень чувствительна к термическому дрейфу, помимо встроенной в спектрометр системы термостатирования желательнее обеспечить дополнительное кондиционирование воздуха в помещении. С целью фиксации и удерживания пробы используется пневматическая система, питаемая или от баллона со сжатым воздухом, или от компрессора. В качестве рабочего газа обычно выбирается аргон, однако для ряда задач, таких как, например, анализ гелия, хлора и фтора, применяется неон.

Здесь стоит отметить, что метод позволяет определять практически все элементы, начиная с водорода [7, 8], за исключением Kr, Tc, Xe, Po, At, Rn и элементов с номерами 95–103. Имеются разработки, направленные на исследования методом GDOES радиоактивных материалов [9]. В работе [10] показана применимость этого способа для определения изотопов водорода.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА GDOES ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОКРЫТИЙ

Для оценки практических возможностей метода, включая элементную чувствительность, разрешение по глубине, критические толщины анализа, универсальность, изучение образцов с различной проводимостью, шероховатостью и др., были проведены измерения на образцах покрытий различного назначения, полученных с использованием современных технологий упрочнения поверхности. Измерения проводились на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция), работающем в высокочастотном (13,56 МГц) и импульсном ВЧ-режимах.

Определение разрешения прибора по глубине было проведено на тонких покрытиях Ti–Zr–C–O–N, нанесенных на монокристаллический кремний путем магнетронного распыления

композиционной дисковой мишени TiZrC + ZrO₂ в среде Ar + 15%N₂. Структура и свойства покрытий данной системы описаны в работе [11]. Время напыления варьировалось в интервале 10–30 с. Прочие технологические параметры оставались неизменными. Толщина покрытий оценивалась по высоте ступеньки на искусственно вызванном его отслоении (см. вставку на рис. 5, а) на бесконтактном оптическом профилометре Wyko-NT1100 Veeco, имеющем разрешение по глубине 0,1 нм.

На импульсном ВЧ-режиме были получены удовлетворительные результаты для покрытия с минимальной толщиной на уровне 10 ± 2 нм.

На элементном профиле (рис. 5, а) можно выделить 3 зоны: первая – толщиной 2–3 нм характеризуется повышенным содержанием углерода, что связано с адсорбцией углеродсодержащих газов поверхностью покрытия в процессе выдержки образца на воздухе; вторая – соответствует покрытию, и в ней присутствуют все его элементы (Ti, Zr, C, O, N); третья – относится к кремниевой

подложке. На рис. 5, а помимо интенсивностей основных элементов приведена общая интенсивность светового потока (F_I), которая может быть использована для контроля качества травления материала (например, всплески F_I при травлении пор, перегибы кривой F_I на границах раздела или нарушении геометрии травления и т. д.). В представленном примере кривая F_I описывает подвод ВЧ-мощности к образцу.

В следующем эксперименте исследовались нанослойные покрытия CrAlTiN, полученные путем магнетронного напыления. Осаждение проводилось на установке UDP-850 («Teer Coatings Ltd.», UK), описанной в работах [2, 12], при вращении подложки из монокристаллического кремния со скоростью 0,4 об/мин напротив трех прямоугольных магнетронов, оснащенных мишенями из Cr, Al и Ti (четвертым технологическим устройством являлся ионный источник для предварительной ионной очистки подложек и ионного ассистирования). На каждый из магнетронов подавался ток 5 А, напряжение смещения на подложке составляло –50 В, отношение Ar/N₂ = 1.

Из профилей распределения элементов по глубине (см. рис. 5, б) видно формирование многослойной структуры со слоями на основе CrN, TiN и AlN. Отличие в положениях пиков для профилей алюминия и титана составляет 10–15 нм. Отметим, что ранее методом оптической эмиссионной спектроскопии были исследованы нанослойные покрытия в системах Ti/Al [13], Ti/AlN [14], Cr/CrN [15] и TiC/VC [16]. Высокое разрешение для покрытий Cr/Ti по глубине было получено благодаря высокоточному подбору параметров травления [7, 17]. Рекордные значения разрешения по глубине (на уровне толщины атомных монослоев) были достигнуты в работе [18], посвященной изучению органических молекул. Использование добавок N₂, O₂, H₂ в количестве 0,5–10,0 % к рабочему газу-аргону позволяет увеличить разрешение по глубине, благодаря улучшению формы кратера [19].

Для определения возможностей спектроскопического анализа диэлектрических слоев были исследованы образцы многослойных оптических покрытий ZrO_x/SiO_x и TaO_x/SiO_x, полученных методом реакционного электронно-лучевого термического испарения. Элементные мишени отдельно испарялись в среде Ar + O₂, осаж-

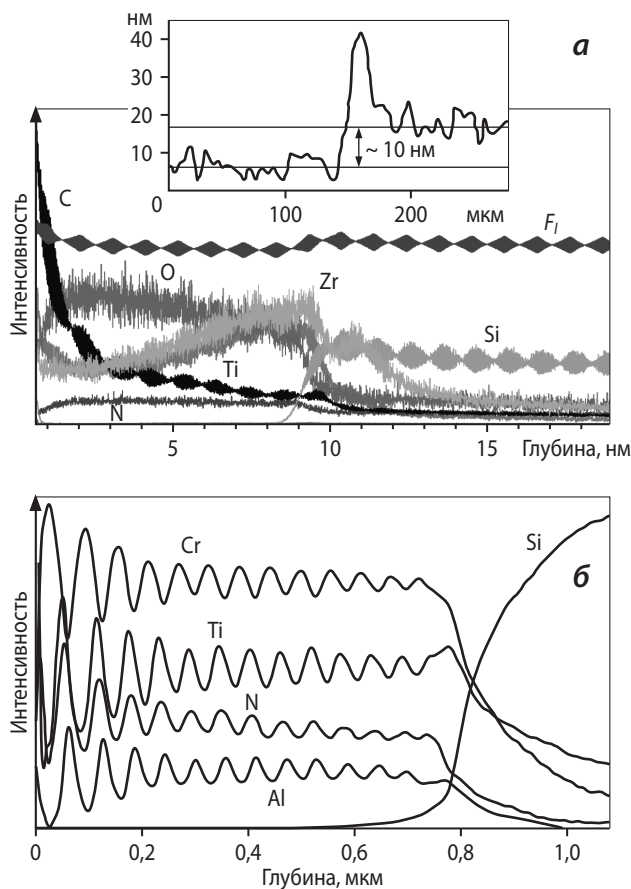


Рис. 5. Профили распределения элементов по глубине для наноструктурного покрытия TiZrCON (а) и нанослойного покрытия CrAlTiN (б)

дение на вращающуюся подложку велось при одновременной обработке пучком низкоэнергетических ионов аргона. Сверху на многослойное покрытие TaO_x/SiO_x был нанесен дополнительный слой SiO_2 толщиной 200 нм. Суммарная толщина покрытий варьировалась в диапазоне 1–2 мкм. В качестве подложек использовались диски ситалла и кремния.

С целью дополнительного контроля структуры, помимо экспериментов на Profiler-2, были проведены исследования образцов покрытий с помощью растрового электронного микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония). Для всех составов были получены удовлетворительные результаты. На рис. 6, а показаны профили распределения элементов по глубине для покрытий TaO_x/SiO_x . Из сопоставления данных растровой электронной микроскопии и GDOES видно, что толщина каждого слоя составляет 100 нм. В начальный период травления достигается наилучшее разрешение, затем, по мере углубления, оно ухудшается,

что может объясняться отклонением формы кратера от идеальной. Похожие результаты были получены ранее для пленок SiO_2/TiO_2 и SiO_2/Si_3N_4 с толщиной каждого слоя около 100 нм [20]. Важно отметить, что для оптически прозрачных пленок в ряде случаев наблюдается отражение излучения от границ раздела и его интерференция с исходным, что нарушает результаты измерений [7, 21]. Однако в представленном примере данный негативный эффект отсутствовал.

Одним из известных диэлектриков является нитрид бора. Публикаций по GDOES-измерениям BN-покрытий или слоев пока нет. В представленной работе были проанализированы покрытия, полученные по многостадийной технологии, состоящей из последовательного магнетронного напыления слоя титана и осаждения седиментационным способом слоя из нанотрубок нитрида бора (NT-BN) [22]. Осаждение титана проводилось в атмосфере аргона с использованием литой дисковой титановой мишени, а осаждение NT-BN – путем испарения суспензии NT-BN в изопропанол (равномерность обеспечивалась предварительной обработкой в ультразвуковой ванне) при комнатной температуре. Контроль структуры слоев осуществлялся также на электронном микроскопе S-4800 («Hitachi»). Результаты измерений показаны на рис. 7.

Низкой электропроводностью обладает широкий спектр покрытий на основе органических соединений. В серии исследований диэлектриков были изучены лакокрасочные покрытия, нанесенные на подложку из алюминиевого сплава (лаки, акриловые и масляные художественные краски). Результаты измерений для покрытия масляной краской «стронций желтый» показаны на рис. 6, б.

В рамках апробации метода были успешно исследованы также другие диэлектрики: образцы покрытий из $LiNbO_x$ на подложках из кремния и стекла, полученные методом ВЧ магнетронного напыления; покрытия из поликристаллического алмаза с различными подслоями, нанесенные путем ВЧ плазменного химического осаждения из газовой фазы (PACVD) [23]; покрытия на основе смешанных оксидов титана, кремния и кальция или оксида алюминия [24], полученные с помощью микродугового оксидирования. Некоторые результаты GDOES-экспериментов перечисленных

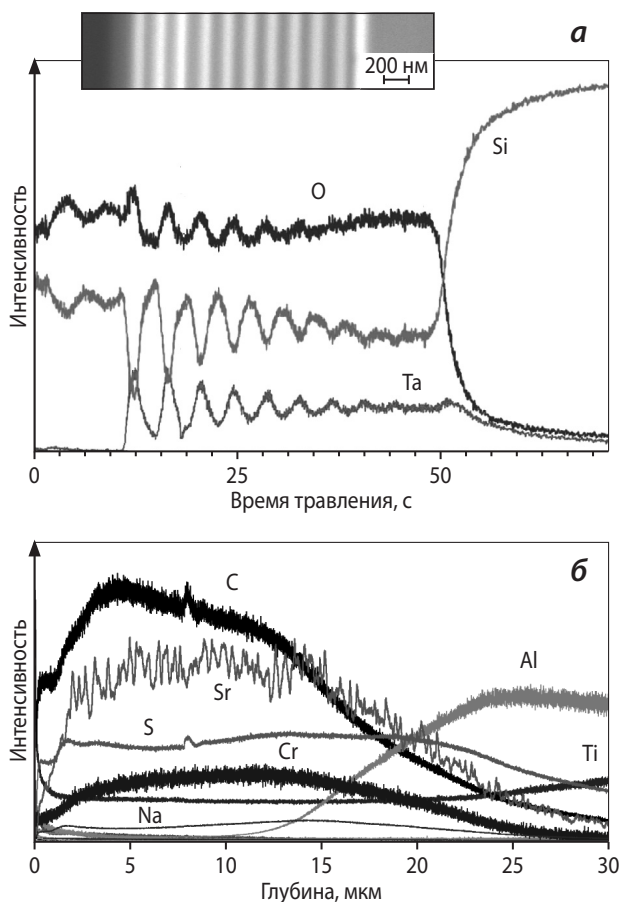


Рис. 6. Профили распределения элементов по глубине для покрытий TaO_x/SiO_x (а) и лакокрасочного покрытия (б)

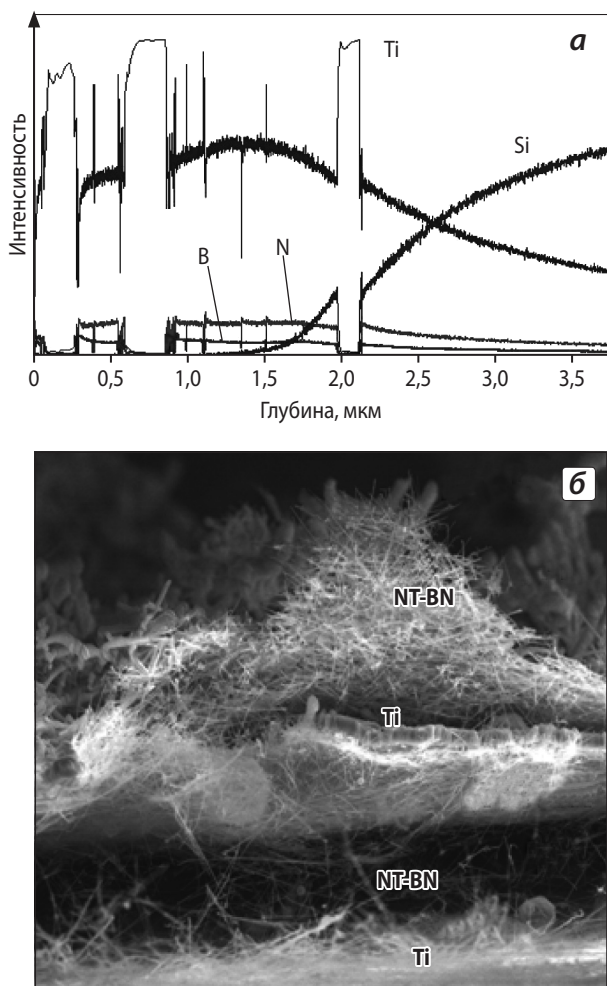


Рис. 7. Элементный профиль (а) и электронно-микроскопическое изображение структуры излома (б) для покрытия Ti/NT-BN

покрытий представлены в [25]. Были также проведены GDOES-исследования биоактивных покрытий TiCaCOPN толщиной 0,5–1,0 мкм, нанесенных методом дуального магнетронного напыления на диэлектрические подложки: пластины политетрафторэтилена и фрагменты деиммунизированной костной ткани после различных видов химической, термической и ионной обработки.

Для оценки максимально возможной глубины анализа были исследованы «толстые» (50–800 мкм) покрытия, полученные методами плазменного (Al_2O_3 , Ni и Cu), детонационного (Al_2O_3), а также холодного газодинамического (Ti) напыления. Использовались подложки из сталей, алюминиевых и титановых сплавов. Кроме того, были изучены покрытия на основе высокоуглеродистой стали толщиной 250–300 мкм, осажденные в вакууме с помощью ионного распыления.

Результаты измерений показали, что для большинства газотермических покрытий возможно достичь глубины травления в диапазоне $L_{max} = 60 \div 80$ мкм. Максимальная ее величина определялась главным образом уровнем шероховатости (перепадом высот неровностей), а также скоростью травления материала. Для титановых покрытий, полученных холодным газодинамическим напылением [26] и подвергнутых полировке, $L_{max} = 120 \div 150$ мкм. Для толстых ионно-плазменных покрытий, обладающих сравнительно низкой шероховатостью, были получены глубины $L_{max} \sim 110$ мкм. Данные результаты показаны на рис. 8. Отметим, что в большинстве работ, посвященных покрытиям, предельная глубина анализа для ОЭСТР составляет 10–40 мкм [27, 28]. Значения $L_{max} \sim 80$ мкм упоминаются авторами [29], свыше 100 мкм – в работе [30].

Важным требованием к измеряемым покрытиям является низкая шероховатость (R_a) поверхности. При ее увеличении повышается вероятность проникновения воздуха в разрядный промежуток через зазор между уплотнением и поверхностью образца с последующим нарушением или остановкой травления. Кроме того, наблюдается распространение пятна разряда за пределы области анализа (кольца диаметром 4 мм), что приводит к искажениям результатов измерения.

Для определения максимально допустимых значений R_a были проведены эксперименты на ранее описанных образцах, полученных газо-

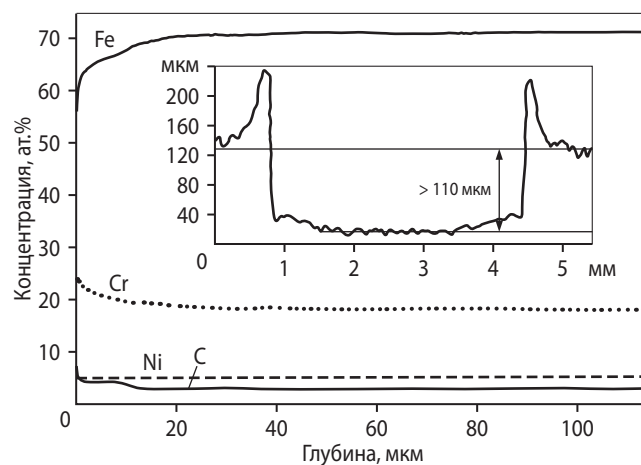


Рис. 8. Элементный профиль и двумерное изображение GDOES-кратера для покрытия на основе высокоуглеродистой стали

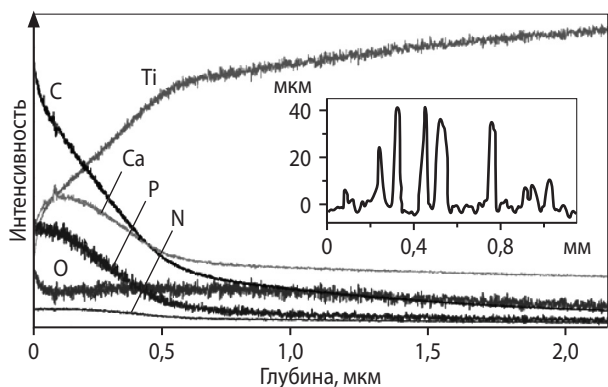


Рис. 9. Профиль распределения элементов по глубине покрытия TiCaCOPN/Ti и топография поверхности Ti-покрытия

термическими методами, холодным газодинамическим напылением, а также с использованием электроискрового легирования (покрытия Ti, TiBaI, CrAlC), у которых $R_a = 3 \div 14$ мкм. Результаты исследований показали, что травление покрытий успешно проходит при $R_a \leq 3 \div 5$ мкм; при больших значениях R_a необходимы дополнительные операции, такие как изоляция течи с помощью лаков, масла и т. п., использование дополнительной герметизирующей камеры или полировка покрытия. На рис. 9 представлены данные для образца покрытия TiCaCOPN, осажденного ионно-плазменным методом на Ti-подложку с предварительно нанесенным (способом холодного газодинамического напыления) слоем Ti ($R_a = 4,4$ мкм). Данная комбинация методов для получения функциональных слоистых биоматериалов детально описана в работе [26].

Метод GDOES может быть успешно использован для исследования процессов коррозии, окисления и диффузии в покрытиях и объемных материалах. Процессы электрохимической обработки изучались с помощью GDOES в работах [31, 32], а диффузионное насыщение – в [33]. На рис. 10 показаны результаты измерений подложек из стали после диффузионного насыщения азотом в ВЧ газовом разряде, а также из титанового сплава TiAlMoV после термической обработки при $t = 1000$ °C в углеродсодержащей газовой среде.

В работах [34, 35] оценивались диффузионно-барьерные свойства и жаростойкость покрытий. Надо отметить, что GDOES является незаменимым инструментом при исследовании процессов, происходящих при высокотемпературных отжигах. В представленной работе были рассмотрены покрытия CrAlSiBN. Они наносились путем магнетронного распыления композиционной мишени CrAlSiB, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [36]. Распыление проводилось в среде Ar + 25%N₂, время составляло 40 мин, ток магнетрона – 2 А, напряжение – 500 В, дистанция до подложки (поликор) – 80 мм. Осажденные покрытия подвергались изотермическому отжигу на воздухе при температурах 1000–1300 °C в течение 1 ч. Затем проводились GDOES-измерения. Для улучшения качества травления (диэлектрические оксидные слои на поверхности, диэлектрическая подложка) съемка велась в импульсном режиме. Результаты

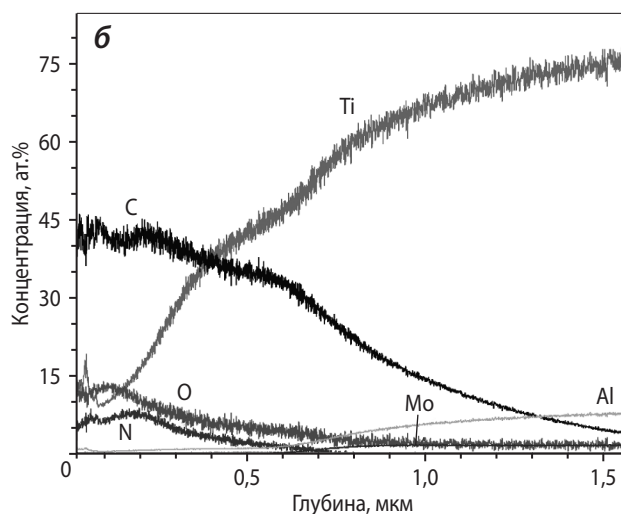
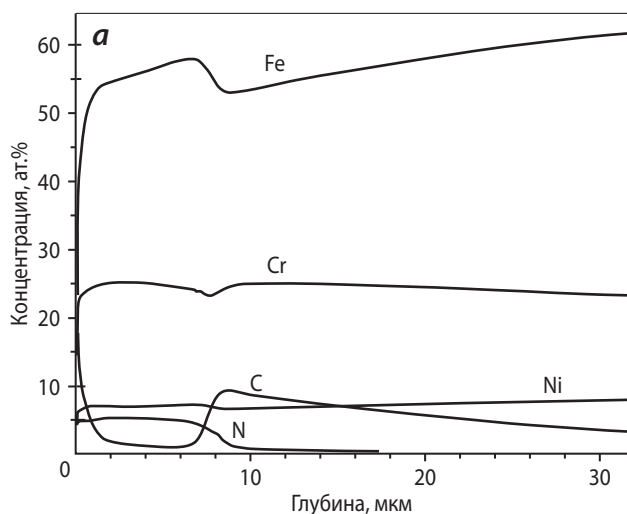


Рис. 10. Профили распределения элементов по глубине после проведения азотирования стали (а) и карбидизации титанового сплава (б)

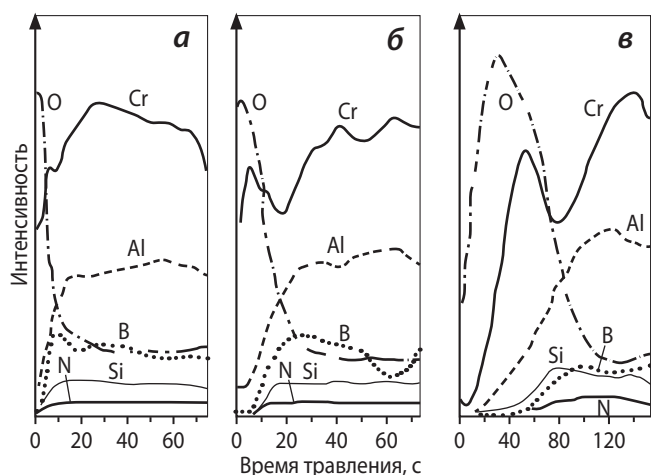


Рис. 11. Профили распределения элементов по глубине для покрытий CrAlSiBN, подвергнутых отжигу при $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в) на воздухе в течение 1 ч

представлены на рис. 11. Видно, что с ростом температуры увеличивается ширина пика кислорода, что свидетельствует об утолщении оксидных слоев на поверхности.

При $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ заметны всплески на кривых Cr, B и O, что говорит о формировании оксидного слоя $\text{Cr}(\text{BO})_3$, а при $t = 1200 \div 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – Cr и O, соответствующие, вероятно, оксиду хрома. Во всем диапазоне температур на профилях со стороны подложки наблюдается слой с приблизительно одинаковыми интенсивностями Cr, Al, B, Si и N. Он является неокисленным покрытием, т. е. можно заключить, что покрытия имеют жаростойкость до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ включительно.

Для оценки применимости метода GDOES к исследованию электрохимических процессов были проведены коррозионные испытания биосовместимых покрытий на основе системы Ti–Ca–C–O–P–N [37] в среде физиологического раствора. Эксперименты включали в себя снятие зависимостей тока от приложенного потенциала до его максимального значения 0,3 В. Результаты измерений представлены на рис. 12. Видно, что после обработки на поверхности покрытия образуются оксиды, концентрации титана и кальция уменьшаются.

В работе [26] GDOES-анализ был использован для определения характера распределения антибиотика по толщине функционально-градиентных покрытий медицинского назначения.

К новейшим течениям в развитии GDOES также можно отнести применение данной техно-

логии при подготовке шлифов для последующих электронно-микроскопических исследований [38]. Структуры, полученные при травлении материала в зоне GDOES-анализа, по сравнению со стандартной пробоподготовкой (полировка, химическое или электрохимическое травление), являются в ряде случаев более информативными, что связано с низкими механическими свойствами отдельных фаз и их повышенной чувствительностью к травителям. Варьирование составом рабочего газа (например, введение кислорода) позволяет управлять скоростью и селективностью травления фазовых составляющих и/или разноориентированных зерен одной фазы.

Ранее в качестве объектов для пробоподготовки с использованием GDOES использовались в основном объемные материалы. В настоящей работе методика была апробирована на покрытиях. Путем электроискрового легирования на сплав VT14 были нанесены покрытия CrAlC. Затем на спектрометре были проведены эксперименты по травлению образцов в течение 90, 180, 450 и 900 с. Результаты последующих исследований структуры внутри кратеров с помощью сканирующего электронного микроскопа представлены на рис. 13. Видно, что при увеличении времени травления происходит селективное вытравливание структур-

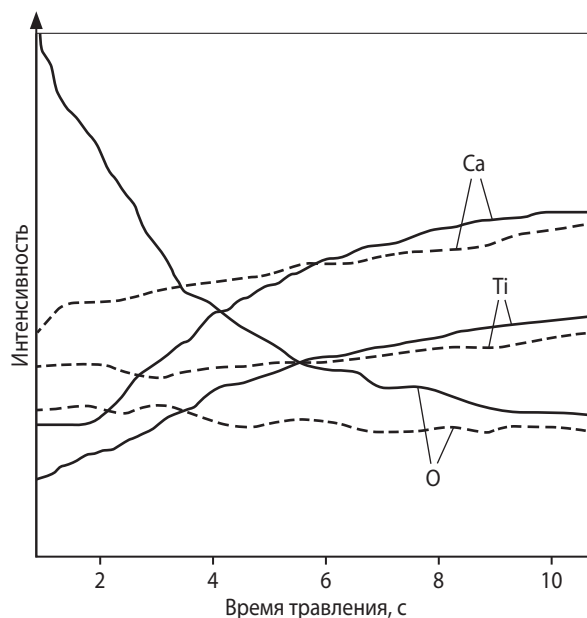


Рис. 12. Профили распределения Ti, Ca и O по глубине покрытий на основе системы Ti–Ca–C–O–P–N до (штриховые линии) и после (сплошные) электрохимической обработки

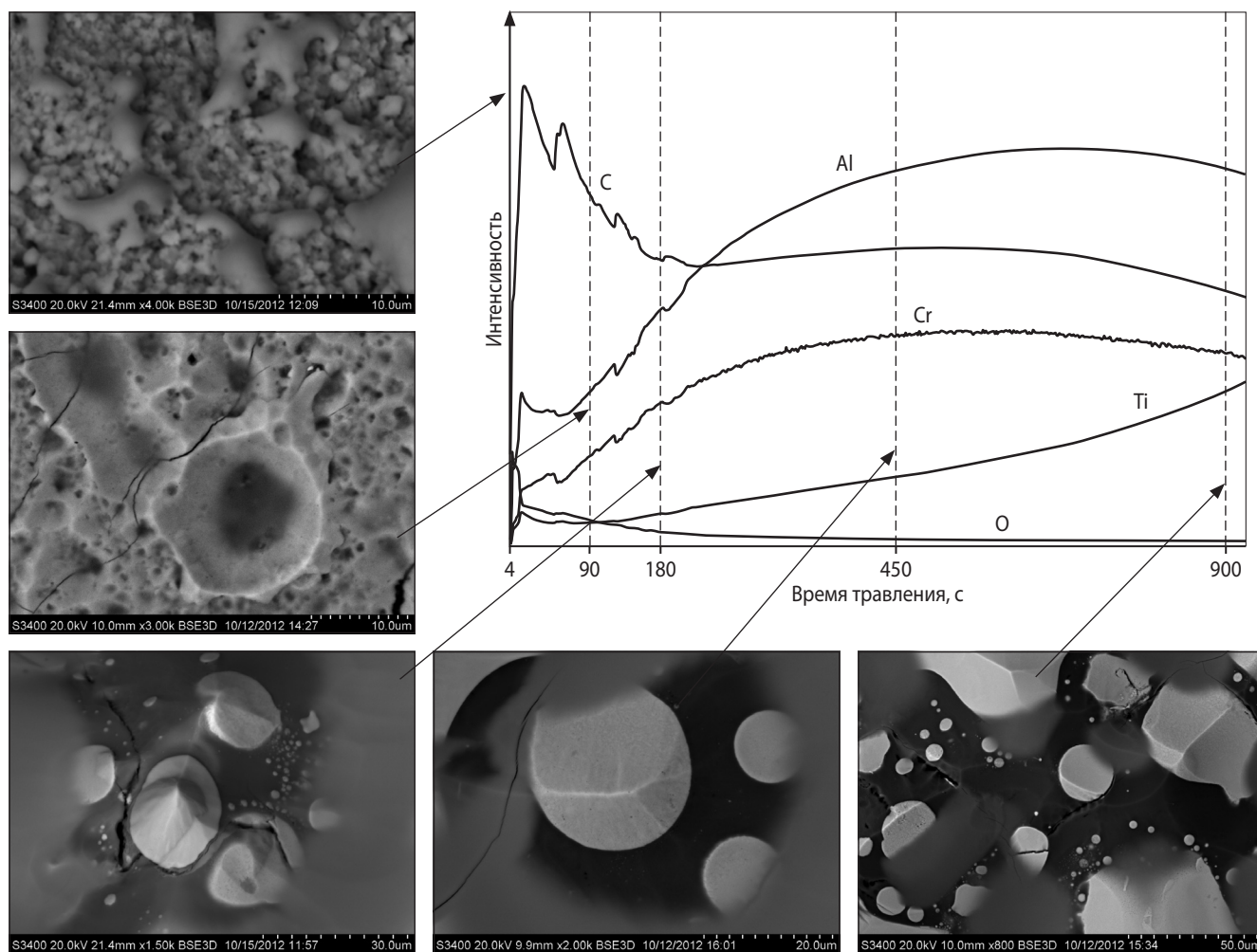


Рис. 13. Результаты послойных исследований на электронном микроскопе образцов, приготовленных с использованием GDOES

ных составляющих, что может быть использовано в дальнейшем для элементного картирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано современное состояние исследований функциональных покрытий различного назначения с помощью спектроскопических методов, в том числе оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Описаны основные принципы GDOES и устройство спектрометра. Проведен сравнительный анализ различных типов покрытий и обработок поверхности. В результате комплексных исследований установлено, что максимальная глубина анализа покрытий, в зависимости от их шероховатости и скорости распыления, составляет 60–150 мкм; разрешение по глубине для

электропроводящих покрытий – не менее 10 нм, для диэлектрических – не менее 100 нм; допустимая шероховатость $R_a = 3 \div 5$ мкм, а при больших ее величинах необходимо применение дополнительных технологических операций и устройств. Показано, что возможен GDOES-анализ практически любых комбинаций материалов подложек и покрытий. Рассмотрены примеры использования этого метода для прикладных задач.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ
(госконтракт 14.512.11.0005).*

*Автор благодарен всем коллегам,
принимавшим участие в изготовлении покрытий,
а также в исследованиях методами растровой
электронной микроскопии и профилометрии.*

*Особая благодарность Патрику Шапону
(«Horiba Jobin Yvon»).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings. NATO Series / Eds. A. A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, J. J. Moore. Dordrecht: Kluwert Acad. Publ., 2004.
2. Levashov E. A., Shtansky D. V., Kiryukhantsev – Korneev Ph. V. et al. // Rus. Metallurgy (Metally). 2010. Vol. 2010, № 10. P. 917–935.
3. Nanostructured Coatings / Eds. A. Cavaleiro, J. T. M. de Hosson. N.-Y.: Springer, 2006.
4. Штанский Д. В. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 5. С. 81–89.
5. Shtansky D. V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E. A. // Surface Coat. Technol. 2011. Vol. 148. P. 206–215.
6. Jain I. P., Agarwal G. // Surface Sci. Rep. 2011. Vol. 66. P. 77–172.
7. Nelis T., Discharge G. et al. // Appl. Spectroscopy Rev. 2006. Vol. 41. P. 227–258.
8. Wilke M., Teichert G., Gemma R. et al. // Thin Solid Films. 2011. Vol. 520. P. 1660–1667.
9. Lavoine V., Chollet H., Hubinois J.-Ch. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2003. Vol. 18. P. 572–575.
10. Nakamura H., Hatano Y., Yamanishi T. // Fusion Eng. Design. 2012. Vol. 87. P. 916–920.
11. Shtansky D. V., Bondarev A. V., Kiryukhantsev – Korneev Ph. V. et al. // Surface Coat. Technol. 2012. Vol. 206. P. 2506–2514.
12. Laing K., Hampshire J., Teer D., Chester G. // Ibid. 1999. Vol. 112. P. 177–180.
13. Levashov E. A., Petrzhik M. I., Tyurina M. Ya. et al. // Metallurgist. 2011. Vol. 54, № 9-10. P. 623–634.
14. Grieseler R., Kups T., Wilke M. et al. // Mater. Lett. 2012. Vol. 82. P. 74–77.
15. Polcar T., Martinez R., Vitù T. et al. // Surface Coat. Technol. 2009. Vol. 20. P. 3254–3259.
16. Fouvry S., Wendler B., Liskiewicz T. et al. // Wear. 2004. Vol. 257. P. 641–653.
17. Escobar Galindo R., Fornies E., Albella J. M. // J. Anal. At. Spectrom. 2005. Vol. 20. P. 1108–1115.
18. Shimizu K., Payling R., Habazaki H. et al. // Ibid. 2004. Vol. 19. P. 1–5.
19. Fernandez B., Bordel N., Pereiro R., Sanz-Medel A. // Ibid. 2003. Vol. 18. P. 151–156.
20. Hodoroaba V.-D., Unger W. E. S., Jenett H. et al. // Appl. Surface Sci. 2001. Vol. 179. P. 30–37.
21. Winchester M. R., Payling R. // Spectrochimica Acta. Pt. B 59. 2004. P. 607–666.
22. Zhi C., Bando Y., Tang C., Golberg D. // Mater. Sci. Eng. 2010. Vol. 70. P. 92–111.
23. Азарова Е. В., Левашов Е. А., Ральченко В. Г. и др. // Металлург. 2010. № 8. С. 50–55.
24. Дорофеева Т. И., Будницкая Ю. Ю., Чубенко А. К. и др. // Изв. вузов. Физика. 2011. № 9/2. С. 108–113.
25. Кирюханцев – Корнеев Ф. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48, № 5. С. 488–494.
26. Shtansky D. V., Batenina I. V., Yadroitsev I. A. et al. // Surface Coat. Technol. 2012. Vol. 208. P. 14–23.
27. Flis J., Mańkowski J., Zakroczyński T. // Corrosion Sci. 2001. Vol. 43. P. 1711–1725.
28. Kondratiuk J., Kuhn P., Labrenz E., Bischoff Ch. // Surface Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. 4141–4153.
29. Ralston K. D., Fabijanic D., Jones R. T., Birbilis N. // Corrosion Sci. 2011. Vol. 53. P. 2835–2842.
30. Shahriari Nogorani F., Ashrafizadeh F., Saatchi A. // Surface Coat. Technol. 2012. Vol. 21. P. 97–102.
31. Uemura M., Yamamoto T., Fushimi K. et al. // Corrosion Sci. 2009. Vol. 51. P. 1554–1559.
32. Jaeggi Ch., Kern Ph., Michler J. et al. // Surface Interface Anal. 2006. Vol. 38. P. 182–185.
33. Fouquet V., Pichon L., Straboni A., Drouet M. // Surface Coat. Technol. 2004. Vol. 186. P. 34–39.
34. Kiryukhantsev – Korneev F. V., Sheveiko A. N., Komarov V. A. et al. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2011. Vol. 52, № 3. P. 311–318.
35. Shtansky D. V., Kiryukhantsev – Korneev Ph. V., Sheveyko A. N. et al. // Surface Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 3595–3609.
36. Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications / Ed. C. Sikalidis. Croatia, Rijeka: InTech, 2011.
37. Shtansky D. V., Gloushankova N. A., Bashkova I. A. et al. // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 3519–3531.
38. Hoshi Y., Ozawa R., Tada E. et al. // Corrosion Sci. 2012. Vol. 65. P. 512–519.