

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПЫЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ Ni-P С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ GDS 850 А

*А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев*

*Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина  
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
[a.chicherskaya@gmail.com](mailto:a.chicherskaya@gmail.com)*

Поступила в редакцию 26 февраля 2014 г.

Выполнен обзор литературы по послойному анализу покрытий никель-фосфор методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом. Особое внимание уделено подбору оптимальных значений операционных параметров разряда и способу определения скорости распыления материала.

Изготовлены образцы покрытий никель-фосфор путем электролитического нанесения на подложку из сплава 29 НК в ванне химического никелирования. С помощью рентгеновского электронно-зондового микроанализа доказана однородность химического состава покрытий.

С использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 А в режиме постоянного тока на образцах покрытий получены кратеры катодного травления при постоянном давлении газа и различных операционных параметрах разряда (сила тока и напряжение). На механическом профилометре с алмазной иглой проведено изучение формы кратеров в зависимости от операционных условий катодного распыления. Предложен способ численной оценки плоскостности дна кратера, позволяющий подобрать оптимальные условия для послойного анализа покрытия никель-фосфор.

Измерены значения скорости распыления сплава методами взвешивания образцов и измерения размеров кратеров. Проведено определение коэффициента распыления материала покрытия относительно сплава 29 НК. Полученные значения скорости и коэффициентов распыления подтверждаются данными, представленными в литературе.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия, тлеющий разряд постоянного тока, гальваническое покрытие Ni-P, скорость распыления, форма кратера.

**Чичерская Анна Леонидовна** – аспирант кафедры «Физико-химические методы анализа» физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

**Область научных интересов** – аналитическая химия, атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом.

**Пупышев Александр Алексеевич** - доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Область научных интересов** – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термодинамических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

**Автор более 400 научных публикаций**

### ВВЕДЕНИЕ

Гальваническое покрытие различных металлических деталей сплавом Ni-P широко используется в промышленности для получения подложки магнитного слоя в компьютерных жестких дисках; защиты деталей, работающих в условиях повышенного трения и коррозии; подготовки деталей к последующей пайке и др. Это требует контроля

химического состава и толщины покрытия. Наибольшую информацию по этим характеристикам может дать атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом по Гриму [1-3].

Развитие послойного количественного атомно-эмиссионного анализа с тлеющим разрядом потребовало решения новых задач: создание поверхностных слоев или покрытий точно известных химического состава и толщины (образцы сравне-

ния и стандарты); разработка способов установления скорости распыления материалов и ее нахождения для конкретных объектов анализа; градуировка спектрометров по химическому составу, толщине распыляемых слоев и определение этих характеристик на реальных образцах [1, 2, 4, 5]. При разработке методик химического анализа и определения толщины покрытий необходимо устанавливать операционные параметры тлеющего разряда, обеспечивающие форму кратера с плоским дном, а также скорость распыления градуировочных и измеряемых образцов при этих параметрах.

Наиболее часто анализ покрытий Ni-P различной толщины выполняют с помощью высокочастотного тлеющего разряда [6-11]. В этих публикациях приведен выбор оптимальных операционных параметров разряда (давление газа и мощность разряда, влияющие на форму кратеров), скорость распыления материала и способ ее определения, способ и результаты измерения формы кратеров. В большинстве исследований скорость распыления Ni-P покрытий определяли измерением объема получаемого кратера [6, 7, 9, 11-14] (профилометр с алмазной иглой, атомный силовой микроскоп и оптический микроскоп), но иногда использовали способ взвешивания образца до и после нескольких циклов распыления [15]. Очень часто в количественном послойном анализе используют относительный коэффициент распыления – это скорость распыления исследуемого материала, отнесенная к скорости распыления другого материала, имеющего постоянный состав, измеренной при тех же операционных условиях анализа. Относительный коэффициент распыления является более универсальной величиной, чем скорость распыления, так как не изменяет своего значения при вариации параметров плазмы и диаметра отверстия анода тлеющего разряда.

Имеется лишь ограниченное число работ по атомно-эмиссионному анализу Ni-P покрытий с по-

мощью тлеющего разряда постоянного тока. В табл. 1 приведена информация по определению скорости распыления и изучению формы кратера для покрытий Ni-P в сравнении с никелевыми покрытиями. Скорость распыления  $SR$  пересчитана нами по авторским данным согласно формуле

$$SR = \Delta m / t = S \cdot l \cdot \rho / t, \quad (1)$$

где  $m$  – масса распыленного материала покрытия, г;  $S$  – площадь отверстия анода, м<sup>2</sup>,  $t$  – время распыления материала покрытия, с;  $l$  – толщина распыленного слоя, м;  $\rho$  – плотность покрытия Ni-P (8040 г/м<sup>3</sup> [16]).

Необходимо отметить, что плотность покрытия Ni-P не является справочной величиной и определяется экспериментально. Значение, представленное в документе [16], является средней величиной для покрытия, полученного в соответствии с технологическим процессом [17]. Аналогичные значения приведены в справочной информации на сайте производственного предприятия ЗАО «Техно» для покрытий Ni-P с содержанием фосфора в диапазоне от 3 до 15 % мас. [18]. Структура сплава Ni-P является твердым раствором фосфора в никеле по типу замещения, поэтому плотность покрытия Ni-P оказывается меньше, чем плотность чистого никеля. Структура твердого раствора сохраняется в электролитически осажденном сплаве до проведения его термообработки при температуре выше 300° [19, 20].

В нашей стране контроль толщины Ni-P покрытий регламентируется проводить методами, установленными ГОСТ [24], которые обладают достаточно высокими значениями погрешности (до 30 % отн.). Поэтому необходима методика более точного определения толщины таких покрытий.

Целью данной работы было определение оптимальных операционных параметров тлеющего разряда постоянного тока, обеспечивающих форму кратера тлеющего разряда с плоским дном, опре-

Таблица 1

Анализ Ni и Ni-P покрытий с помощью тлеющего разряда постоянного тока

Материал или покрытие	Спектральный прибор	Параметры плазмы	Скорость распыления материала и метод ее определения	Изучение формы кратеров	Литература
Ni	LECO SDP-750	700 В, 20 мА	4.63 мкг/с	Не проводили	[12]
		700 В, 40 мА	8.49 мкг/с		
Ni	Spectrumat 750	1200 В, 16 мА	-	Не проводили	[21]
Ni	Spectrumat 750	800-1200 В 5-40 мА	-	По форме области пересечения на профиле образца	[22]
Ni	Hitachi P-5200	500-1700 В 10-50 мА	-	-	[23]
Ni-P		От 24 до 520 мА, от 159 до 1450 В	От 1.3 до 50.4 мкг/с; по потере массы	Профилометр с алмазной иглой и визуально	[15]
Ni-P	Spectrumat 750	823 В, 30 мА	2.3 мкг/с	Не проводили	[14]

деление скорости и относительного коэффициента распыления покрытий Ni-P для последующего проведения количественного измерения толщины покрытий и их послойного химического анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование

В работе использован атомно-эмиссионный спектрометр с тлеющим разрядом LECO GDS 850 A, работающий в режиме постоянного тока (dc-GD-OES) с диаметром отверстия анода 4 мм. Изучение размеров и формы кратеров, полученных в результате воздействия тлеющего разряда на покрытие, проводили профилометром с алмазной иглой модели 130 (завод-изготовитель «Протон-МИЭТ»). Исследование химического состава покрытий осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LM.

### Подготовка образцов с покрытием Ni-P

Подложкой для нанесения покрытий служили цилиндрические образцы (диаметр 40 мм, высота 10 мм) из никелевого прецизионного сплава марки 29 НК (ковар, % мас.: Fe – 53, Ni – 29, Co – 17). Подложки отполированы с использованием набора шлифовальных инструментов и алмазной пасты до значения шероховатости поверхности  $Ra = 0.08$  мкм (среднее арифметическое отклонение профиля). На данные образцы при  $pH = 4.59$  наносили покрытие Ni-P в гальванической ванне следующего химического состава, г/дм<sup>3</sup>:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O - 21.0$ ,  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O - 22.3$ ,  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O - 6.7$ . Данный состав гальванической ванны соответствует требованиям стандарта отрасли атомной промышленности [16].

Определенный рентгеновским электронно-зондовым микроанализом химический состав поверхности полученных покрытий, в центре кратера и вблизи кратера (в каждом случае измерения проводили в 10 точках) соответствует 87.5-88.5 % мас. никеля и 11.7-11.0 % мас. фосфора. Это свидетельствует о достаточно хорошей однородности химического состава покрытий.

При определении относительного коэффициента распыления сравнение производили с образцом № 714 из комплекта № 71 (сплав 29 НК) стандартных образцов ВНИИСО для спектрального анализа. Для каждого режима измерений использовали по два образца электролитически нанесенных покрытий.

$$SMA_t = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} p_{t-i} = \frac{p_t + p_{t-1} + \dots + p_{t-i} + \dots + p_{t-n+2} + p_{t-n+1}}{n} \quad (2)$$

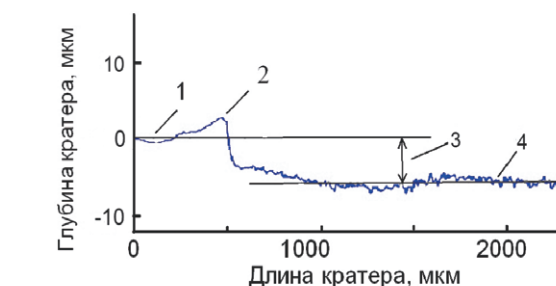


Рис. 1. Зарегистрированная профилометром часть профиля кратера, полученного на сплаве 29 НК при значении  $U = 700$  В,  $I = 30$  мА: 1 – поверхность материала; 2 – буртик от осаждения материала; 3 – глубина кратера; 4 – дно кратера

### Операционные условия разряда, обеспечивающие плоскую форму дна кратера

В зависимости от напряжения и тока тлеющего разряда постоянного тока на поверхности изучаемых материалов прожигаются кратеры разной глубины и формы дна (выпуклые, вогнутые или плоские) [1, 25]. На рис. 1 приведен пример вогнутого дна кратера с характерным буртиком от осаждения распыленного материала.

Для подбора оптимальных операционных параметров тлеющего разряда постоянного тока, обеспечивающих плоское дно кратера, были получены кратеры при различных сочетаниях напряжения (варьирование  $U$  от 500 до 800 В с шагом 100 В) и тока разряда (варьирование  $I$  от 20 до 50 мА с шагом 10 мА) на образцах покрытия сплавом Ni-P и сплава 29НК. При каждом сочетании силы тока и напряжения разряда было получено по два кратера катодного распыления на каждом образце. Все кратеры измерены на профилометре. Для каждого кратера получено и обработано по два профиля сканирования дна кратера.

Используемый нами профилометр модель 130 измеряет профиль кратера методом ощупывания поверхности алмазной иглой с частотой 1 мкм. Но данный прибор позволяет достоверно измерить только половину дна кратера, так как при диаметре используемого кратера 4 мм далее происходит резкое падение датчика в кратер вслед за алмазной иглой.

Из-за достаточно сильного рельефа дна кратера для повышения достоверности количественных оценок его плоскостности проводили сглаживание результатов измерений глубины поверхности на половине профиля кратера (радиус 2000 мкм). Сглаживание математически осуществляли по методу простого скользящего среднего (среднее арифметическое значение исходной функции за установленный период):

где  $SMA_t$  – среднее арифметическое значение исходной функции в точке  $t$ ;  $n$  – количество значений

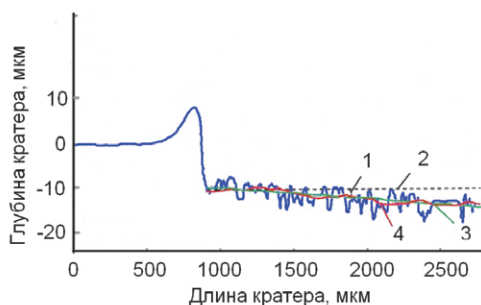


Рис. 2. Пример профилограммы для вогнутого дна кратера ( $U = 700 \text{ В}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$ ): 1 – угол  $\alpha$ ; 2 – линия, параллельная поверхности образца; 3 – линия тренда; 4 – линия, полученная в результате математического сглаживания измерений. Значение тангенса угла между линиями 1 и 2 служит оценкой степени отклонения дна кратера от прямой линии 1

исходной функции для расчета скользящего среднего (сглаживающий интервал);  $p_{t-i}$  – значение исходной функции в точке  $t-i$ .

По этим данным с использованием метода наименьших квадратов получали линию тренда профиля половины дна кратера и рассчитывали ее линейное уравнение вида  $y = a x + b$ , где  $a$  – тангенс угла наклона дна кратера относительно плоскости поверхности образца ( $\text{tg } \alpha = a$ ) (рис. 2). Ограничение рассматриваемого отрезка дна кратера связано с тем, что первые 50-100 мкм от стенки кратера дают очень сильный разброс результатов при измерении профилометром из-за относительно резкого перепада высоты и падения его алмазной иглы в область кратера с поверхности образца. Эти данные не воспроизводятся даже на одном кратере, измеренном по разным направлениям (рис. 3). И, наконец, по линии тренда рассчитывали отклонение от плоскостности дна в центре кратера, мкм.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Показатель повторяемости параллельных измерений профилей дна кратеров и расчетов значений тангенса угла наклона линий тренда не превышает 20 %. Жирным шрифтом в данной таблице выделены минимальные отклонения от плоскостности дна кратера, достигаемые при определенных соотношениях напряжения и тока тлеющего разряда.

Табл. 2 позволяет выбрать оптимальные операционные параметры тлеющего разряда постоян-

**Таблица 2**

Глубина отклонения дна кратера от плоскостности на оси кратера при различных операционных параметрах тлеющего разряда постоянного тока, мкм. Знак «-» соответствует вогнутой форме кратера

Ток разряда, мА	Напряжение, В			
	500	600	700	800
50	<b>1.7</b>	<b>1.3</b>	2.9	3.8
40	-2.8	-1.6	2.0	2.3
30	-3.1	<b>-1.5</b>	<b>-1.2</b>	<b>-1.7</b>
20	-4.0	-3.3	-4.1	-2.2

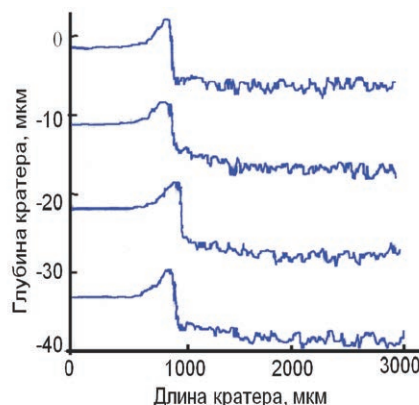


Рис. 3. Профили одного кратера ( $U = 600 \text{ В}$ ,  $I = 50 \text{ мА}$ ), полученные при измерении кратера по двум трассам в двух направлениях (схема измерения представлена на рис. 4). Кривые смещены относительно друг друга по вертикальной оси

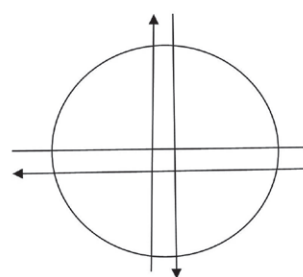


Рис. 4. Схема измерения профиля кратера

ного тока, обеспечивающие плоское дно кратера распыления, что необходимо для более точного измерения толщины покрытий и привязки данных элементного послойного анализа. Нужно заметить, что рекомендуемые производителем прибора оптимальные операционные условия химического анализа покрытия Ni-P ( $U = 700 \text{ В}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$  [26]) не подходят для измерения толщины покрытия из-за сильной вогнутости дна кратера распыления.

### Определение скоростей и относительных коэффициентов распыления

Способ взвешивания позволяет измерением массы образца до прожигания серии кратеров и после, при известном времени катодного распыления, найти скорость распыления материала образца. Данный способ является достаточно простым в исполнении, но требует аккуратности исполнителя и в любом случае дает большую погрешность измерения, так как не учитывает массу материала, переосажденного по краям полученного кратера (буртик) в процессе катодного травления.

Способ измерения размеров кратера (глубина и диаметр) с помощью профилометра требует применения специального высокочувствительного прибора и является более трудоемким. По объему кратера и известной величине плотности изучаемого материала рассчитывают массу распыленного материала, что позволяет определять при

заданном времени воздействия тлеющего разряда скорость его распыления. Эффект переосаждения материала кратера (образование буртика) в этом способе при правильной постановке эксперимента оказывает лишь незначительное влияние на результат измерения.

Каждый режим измерения был вновь экспериментально реализован на двух образцах. На каждом изучаемом образце нами получено по четыре кратера катодного распыления при разных значениях операционных параметров плазмы: напряжение  $U = 700$  В; сила тока разряда  $I$  от 10 до 50 мА с шагом 5-10 мА, давление аргона автоматически поддерживается постоянным на уровне 11.2-11.3 мм. рт. ст. (1493-1507 Па) в зависимости от глубины травления материала. Время катодного распыления для каждого кратера составляло 80 с.

### Способ взвешивания

Для уменьшения погрешности измерений, вносимой загрязнением образца во время транспортировки от спектрометра до аналитических весов, выполняли следующие действия: после серии катодных распылений образец охлаждали, протирали спиртом, сушили на воздухе в бумажном конверте и в этом же конверте транспортировали до местонахождения весов. Все операции проводили в хлопчатобумажных перчатках.

Расчет скорости распыления  $SR$  (мкг/с) материала образцов проводили по формуле

$$SR = \Delta m / t, \quad (3)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образца до и после прожига 4 кратеров, мкг;  $t$  – суммарное время прожига 4 кратеров, с.

В качестве материала с постоянным химическим составом использовали образец № 714 из комплекта № 71 сплава 29 НК стандартных образцов ВНИИСО для спектрального анализа, так как этот сплав является материалом подложки и удобен по своей форме и химическому составу для использования в спектрометре и подготовки поверх-

ности. Относительный коэффициент распыления рассчитывали по формуле

$$RSR = SR_{Ni-P} / SR_{29HK}, \quad (4)$$

где  $SR_{Ni-P}$  – скорость распыления материала покрытия Ni-P при напряжении  $U$  и силе тока  $I$ , мкг/с;  $SR_{29HK}$  – скорость распыления материала подложки при этих же значениях  $U$  и  $I$ , мкг/с. В табл. 3 приведены значения скоростей распыления для материала покрытия Ni-P и сплава 29 НК, а также значения относительных коэффициентов распыления материала покрытия Ni-P относительно сплава 29 НК при напряжении разряда 700 В и разных значениях силы тока.

Расхождение между параллельными определениями  $\epsilon$  значений относительной скорости распыления покрытия Ni-P рассчитывали по формуле

$$\epsilon = \{(RSR_1 - RSR_2) / [(RSR_1 + RSR_2) / 2]\} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где  $RSR_1$  и  $RSR_2$  – относительные скорости распыления материала покрытия Ni-P относительно материала сплава 29 НК на образце 1 и 2 соответственно.

### Способ измерения объема кратера

Из-за достаточно сильной неоднородности поверхности дна кратера по высоте и наличия у кратера буртика осажденного материала для более точного измерения глубины кратера использовали следующие приемы:

1. Проводили сглаживание результатов измерений глубины поверхности дна кратера по методу простого скользящего среднего (2);
2. Определяли среднее значение высоты геометрического положения поверхности образца (до буртика от осаждения материала) и дна кратера. Разность этих значений соответствует глубине кратера.

Расчет скорости распыления Ni-P покрытия способом измерения объема кратера проводили по обычной формуле

$$SR = h \cdot \pi \cdot l^2 \cdot \rho / 2t, \quad (6)$$

где  $h$  – глубина кратера, см;  $l$  – диаметр кратера, см;  $\rho$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup> (8.040 г/см<sup>3</sup>);  $t$  – время распыления кратера, с. Результаты измерения ско-

**Таблица 3**

Установленные взвешиванием образцов и измерением объема кратера скорости распыления ( $SR$ ) покрытий Ni-P и сплава 29 НК, относительные коэффициенты распыления ( $RSR$ ) покрытий Ni-P и погрешности их определения при рабочем напряжении тлеющего разряда 700 В и различных силах постоянного тока  $I$

$I$ , мА	Взвешивание образцов				Измерение объема кратера				$SR$ , мкг/с [12]
	$SR$ , мкг/с		$RSR = SR_{Ni-P} / SR_{29HK}$		$SR$ , мкг/с		$RSR = SR_{Ni-P} / SR_{29HK}$		
	Ni-P	29 НК	$RSR$	$\epsilon$ , %	Ni-P	29 НК	$RSR$	$\epsilon$ , %	
10	0.31	0.63	0.50	0	6.46	5.43	1.23	29.3	-
15	-	-	-	-	5.65	6.07	1.07	14.1	-
20	2.50	5.79	0.65	107.7	3.21	9.58	0.34	38.8	4.63
25	-	-	-	-	4.46	9.41	0.48	6.3	-
30	6.25	7.04	0.88	19.4	4.30	9.37	0.47	2.2	-
40	6.72	7.66	0.87	15.0	9.55	13.54	0.80	7.5	8.49
50	15.79	19.38	0.82	8.6	10.47	12.92	0.81	2.5	-

ростей распыления и относительных коэффициентов распыления также приведены в табл. 3.

Сопоставление данных табл. 3 для двух способов измерения скорости распыления позволяет заключить следующее:

При использовании способа взвешивания результаты определения относительного коэффициента распыления хуже воспроизводятся из-за большой погрешности нахождения изменения массы образца;

С повышением силы тока разряда выше 25-30 мА воспроизводимость скорости распыления покрытия Ni-P улучшается, что удобно использовать для количественных измерений;

Установлены значения скорости распыления покрытия Ni-P, что позволяет определять толщину покрытий и точно привязывать результаты послойного элементного анализа к глубине слоя;

4. Значения скорости распыления, полученные методом измерения объема кратера, сравнимы с данными, представленными в литературе [12] (табл. 3);

При рекомендуемых операционных параметрах тлеющего разряда ( $U = 700$  В,  $I = 10$  и  $20$  мА) результаты воспроизводятся плохо, так как кратеры получаются неглубокими и не имеют четкого профиля.

## Заключение

Для исследования характеристик распыления были изготовлены образцы покрытий Ni-P, нанесенных на подложку из сплава 29 НК. Методом рентгеновского электронно-зондового микроанализа подтверждена однородность химического состава полученного покрытия.

С использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом на поверхности материала покрытий и подложки получены кратеры при различных значениях операционных параметрах разряда и постоянном давлении аргона. Форма кратеров изучена с помощью профилометра. Проведен анализ формы дна кратера и предложена численная оценка степени его плоскости. Полученные результаты свидетельствуют о зависимости формы кратера от силы тока и напряжения тлеющего разряда постоянного тока. Подобраны оптимальные операционные условия, при которых дно кратера является максимально плоским: 700 В и 30 мА. Эти данные отличаются от условий, рекомендованных разработчиком спектрометра [26].

Определены значения скорости распыления материала покрытия Ni-P двумя методами. Метод взвешивания обладает слишком большой погрешностью, так как не учитывает переосаждение материала в процессе распыления. Измерение объема кратера является более трудоемким, требует дополнительного оборудования – профилометра и обработки полученных данных, но обладает большей точностью. Значения скорости распыления, полученные методом измерения объема кратера,

сравнимы с данными, представленными в литературе (табл. 3).

Определены значения коэффициентов распыления материала покрытия относительно сплава 29 НК. При оптимальных операционных условиях (700 В и 30 мА) значения оставляют 0.46-0.47 для двух образцов, что достаточно близко к коэффициенту распыления никеля относительно железа 0.55 [27].

Результаты проведенной работы позволяют говорить о целесообразности дальнейшей разработки методики послойного анализа гальванического покрытия Ni-P.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy / Eds. by R.C. Marcus., J.A.C Broekaert. Wiley, 2003. 503 p.
2. Nelis T., Payling R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy A Practical Guide. RSC, 2003. 227 p.
3. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ. 2002. 201 с.
4. Glow discharge spectroscopies / Ed. by R.K. Marcus. Springer Science + Business Media, 1993. 531 p.
5. Bengston A. Quantitative depth profile analysis by glow discharge // Spectrochimica Acta. Part B. 1994. V. 49, № 4. P. 411-429.
6. Luesaiwong W., Marcus R.K. Depth-resolved analysis of Ni-P plated aluminium hard disks by radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES) // J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. V. 19. P. 345-353.
7. Glow discharge optical emission spectroscopy – a powerful tool for the study of compositional nonuniformity in electrodeposited films / K. Shimizu [et al.] // Corrosion Science. 2001. V. 43. P. 199-205.
8. GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni-P-plated aluminium hard disks / K. Shimizu [et al.] // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. P.151-154.
9. GDOES depth profiling analysis and cross-sectional transmission electron microscopy of a hard disk / K. Shimizu [et al.] // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. P. 887-890.
10. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis / K. Shimizu [et al.] // Spectrochimica Acta. Part B. 2003. V. 58. P. 1573-1583.
11. Wagatsuma K. Amplitude Modulation Method in Radiofrequency-powered Glow Discharge Optical Emission Spectrometry // Surf. Interface Anal. 1999. V.27. P. 63-69.
12. Weiss Z. Quantitative Depth Profile Analysis by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: an Alternative Approach // J. Anal. Atom. Spectrom. 1995. V.10. P. 891-895.
13. Contribution to the quantification of glow discharge emission profiles for oxide scales on Ni-base alloys / H. Nickel [et al.] // Spectrochimica Acta. Part B. 1991. V. 46, № 2. P. 125-135.
14. Weiss Z. High-temperature Oxidation of Iron Covered by Electroless Ni-P Coating: a GDOS Depth Profiling Study // Surface and interface analysis. 1992. V.18. P. 691-694.
15. Bohmer R.G., Nel J.T. Determination of the Sputtering Rate of Electroless Nickel Layers with a Glow Discharge Lamp // Surface and interface analysis. 1990. V. 15. P. 598-602.
16. ОСТ 95 1135-79 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Требования к выбору. НКБС, 2008. 47 с.
17. ОСТ 95 1754-78 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Химическое никелирова-

ние деталей. Типовой технологический процесс. НКБС. 2008 г. 34 с.  
18. Свойства покрытия. Химический никель [электронный ресурс]: <http://www.zao-techno.ru/content/view/25/29/> (дата обращения 25.01.2014).  
19. Фэй Ю. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-сукцинатно-хлоридных электролитов. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2003. 185 с.  
20. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, 1985. 103 с.  
21. Weiss Z. Correcting the depth profiles broadened by the crater effect: a numerical procedure/surface and interface analysis, 1990. V. 15. P. 791-793.  
22. Weiss Z. Depth analysis of nickel thin films on silicon by glow discharge spectroscopy: the interface region, 1990. V.15. P. 775-780.  
23. Wagatsuma K. Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge

mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry // Journal of Anal. Atom. Spectrometry, 2002. V. 17. P. 1359-1362.  
24. ГОСТ 9.303-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. М.: Издательство стандартов, 1990. 44 с.  
25. Спрыгин Г.С. Развитие метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом для послойного анализа покрытий на металлах и сплавах. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 114 с.  
26. Understanding Calibration for Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry (GD-AES) [электронный ресурс]: <http://www.leco.com/component/edocman/?task=document.viewdoc&id=1063&Itemid=0> (дата обращения 12.02.2014).  
27. Sputtering Rates [электронный ресурс]: <http://www.tazgmbh.com/pdf/sputteraten.pdf> (дата обращения 25.02.2014 г).

## SPUTTERING CHARACTERISTICS DETERMINATION OF NI-P ELECTROLYTIC COATING BY GLOW DISCHARGE ATOMIC-EMISSION SPECTROMETER GDS 850 A

*A.L. Chicherskaya, A.A. Pupyshev*

*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin  
ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russia Federation*

Conducted a review of the literature regarding the determination of cathodic sputtering rate for Ni-P coating and investigation of crater shape produced as a result of result of cathode etching in glow discharge lamp. The values of coating sputtering rate, main methods for determining the sputtering rate and its factors as well as the techniques of investigation into the ion etching crater shape depending on the parameters of the glow discharge were presented.

During the research of the sputtering characteristics, the samples of Ni-P electrolytic coating on conducting substrate from 29 NK-alloy were made. Using the X-Ray electron-probe microanalysis the uniformity of chemical composition was studied.

By utilizing a glow discharge atomic-emission spectrometer "GDS 850 A" on the coating material the craters were obtained at different values of amperage and DC discharge voltage (gas pressure is constant). Craters were studied by mechanical profilometer with a diamond needle. As a result, a new quantitative method for classifying the deviation from the plane of the bottom of the crater was suggested. Optimum operating conditions for flat-bottomed craters at different operating conditions of the analysis were selected.

In addition, the sputtering rate of the coating material was determined by weighing and measuring the volume of the crater. It is noted that the weighing method has significantly higher error and does not take into account the features of the sputtering material. Sputtering rate values that were obtained by using the volume crater method are comparable to the data described in the scientific literature.

Defined sputtering rate values for Ni-P coating with respect to the substrate material. These values correlate well with the data presented by the developer of standard samples for the stratified analysis.

**Key words:** glow discharge, direct current, sputtering rate, nickel-phosphorus, crater shape, atomic-emission spectrometry

## REFERENCES

1. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy* / Eds. R.C. Marcus and J.A.C. Broekaert. Wiley, 2003. 503 p.  
2. Nelis T., Payling R. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide*. Cambridge.: RSC, 2003. 227 p. doi:10.1039/9781847550989-FP001  
3. Pupyshev A.A., Danilova D.A. *Atomno-emissionnyi spektral'nyi analiz s induktivno svyazannoi plazmoi i tleiushchim razriadom po Grimmu* [Atomic emission spectral analysis with inductively

coupled plasma and glow discharge by Grimm]. Yekaterinburg: Ural State Federal University, 2002. 201 p. (in Russian)  
4. *Glow discharge spectroscopies* / Ed. R.K. Marcus. Springer Science + Business Media, 1993. 531 p.  
5. Bengston A. Quantitative depth profile analysis by glow discharge. *Spectrochimica Acta*, Part B, 1994, vol. 49, no. 4. pp. 411-429.  
6. Luesaiwong W., Marcus R.K. Depth-resolved analysis of Ni-P plated aluminium hard disks by radiofrequency glow

- discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, no. 19. pp. 345-353.
7. Shimizu K., Brown G. M., Habazaki H., Kobayashi K., Skeldon P., Thompson G. E., Wood G.C. Glow discharge optical emission spectroscopy – a powerful tool for the study of compositional nonuniformity in electrodeposited films. *Corrosion Science*, 2001, no. 43. pp. 199-205.
8. Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E., Wood G.C. GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni–P-plated aluminium hard disks. *Surf. Interface Anal.*, 2000, no. 29. pp.151-154.
9. Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E. GDOES depth profiling analysis and cross-sectional transmission electron microscopy of a hard disk. *Surf. Interface Anal.*, 2000, no. 29. pp. 887–890.
10. Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis. *Spectrochimica Acta*, Part B, 2003, no. 58, pp. 1573-1583.
11. Wagatsuma K. Amplitude Modulation Method in Radiofrequency-powered Glow Discharge Optical Emission Spectrometry. *Surf. Interface Anal.*, 1999, no. 27. pp. 63-69.
12. Weiss Z. Quantitative Depth Profile Analysis by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: an Alternative Approach. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1995, no.10. pp. 891-895.
13. Nickel H., Guntur D., Mazurkiewicz M., Naoumidis A. Contribution to the quantification of glow discharge emission profiles for oxide scales on Ni-base alloys. *Spectrochimica Acta, Part B*, 1991, vol. 46, no. 2. pp. 125-135.
14. Weiss Z. High-temperature Oxidation of Iron Covered by Electroless Ni-P Coating: a GDOS Depth Profiling Study. *Surf. Interface analysis*, 1992. no. 18. pp. 691-694.
15. Bohmer R.G., Nel J.T. Determination of the Sputtering Rate of Electroless Nickel Layers with a Glow Discharge Lamp. *Surface and interface analysis*, 1990, no. 15. pp. 598-602.
16. OST 95 1135-79 *Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Trebovaniia k vyboru* [Industry Standard 95 1135-79. Metallic and non-metallic mineral. Requirements for selection]. Sarov: NKBS, 2008. 47 p. (in Russian)
17. OST 95 1754-78. *Khimicheskoe nikelirovanie detalei. Tipovoi tekhnologicheskii protsess* [Industry Standard 95 1754-78. Metallic and non-metallic mineral. Chemical nickel details. Typical process]. Sarov: NKBS, 2008. 34 p. (in Russian)
18. *Svoistva pokrytii. Khimicheskii nikel'* [Coating properties. Electroless nickel]. Available at: <http://www.zao-techno.ru/content/view/25/29/> (accessed 25 January 2014) (in Russian)
19. Fjej Ju. *Elektroosazhdenie splava nikel'-fosfor iz sul'fatno-suktsinatno-khlordnykh elektrolitov. Diss. kand. khim. nauk* [Electrodeposition of nickel-phosphorous alloy of sulfate-succinate-chloride electrolytes. Cand. him. sci. diss.]. Moscow, 2003. 185 p. (in Russian)
20. Vansovskaia K. M. *Metallicheskie pokrytiia, nanesennye khimicheskim sposobom* [Metal coatings deposited by chemical means]. Leningrad, Engineering Publ., 1985. 103 p. (in Russian)
21. Weiss. Z. Correcting the depth profiles broadened by the crater effect: a numerical procedure/surface and interface analysis. *Surface and interface analysis*, 1990, no. 15. pp. 791-793.
22. Weiss. Z. Depth analysis of nickel thin films on silicon by glow discharge spectroscopy: the interface region. *Surface and interface analysis*, 1990, no.15. pp. 775-780.
23. Wagatsuma K. Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry. *Journal of analytical atomic Spectrometry*, 2002, no. 17. pp. 1359-1362.
24. GOST 9.303-84. *Edinaia sistema zashchity ot korrozii i starenii. Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Obshchie trebovaniia k vyboru* [State Standard 9.303-84. Unified System of corrosion and aging. Metallic and non-metallic mineral. General requirements for the selection of]. Moscow, Standartinform Publ., 1990. 44 p. (in Russian).
25. Sprygin G.S. *Razvitie metoda atomno-emissionnoi spektrometrii s tleishchim razriadom dlia posloinogo analiza pokrytii na metallakh i splavakh. Diss. kand. khim. nauk.* [Development of the atomic emission spectrometry with a glow discharge for the analysis of layered coatings on metals and alloys. Cand. tech. sci. diss.] Moscow, 2010. 114 p. (in Russian).
26. *Understanding Calibration for Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry (GD-AES)*. Available at: <http://www.leco.com/component/edocman/?task=document.viewdoc&id=1063&Itemid=0> (accessed 12 February 2014)
27. *Sputtering Rates*. Available at: <http://www.tazgmbh.com/pdf/sputteraten.pdf> (accessed 25 August 2013 ).