

УДК 533.9.082, 533.922, 533.924, 621.373.8

## ЛАЗЕРНЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ С СУБМИКРОНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин

*Белорусский государственный университет, Минск*

## LASER LAYER WISE QUANTITATIVE ANALYSIS WITH SUBMICRON RESOLUTION OF FUNCTIONAL COATINGS OF INDUSTRIAL PRODUCTS

E.S. Voropay, K.F. Ermalitskaia, A.P. Zajogin

*Belarusian State University, Minsk*

Исследованы возможности двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для количественного анализа с субмикронным разрешением латунного, бронзового и Ti-Zr-покрытий промышленных изделий. Предложен метод управления плотностью потока лазерного излучения на поверхности, позволяющий изменять толщину испаряемого слоя вещества в диапазоне от 0,1 до 5 мкм. Выявлено, что нагрев образца в процессе нанесения покрытия обуславливает неравномерное распределение компонентов покрытия вследствие явления термодиффузии.

**Ключевые слова:** лазерная абляция, двоянные лазерные импульсы, лазерная плазма, лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, послойный количественный анализ, функциональные покрытия.

The possibilities of the use of double-pulse laser atomic-emission spectroscopy for quantitative analysis with submicron resolution of brass, bronze and Ti-Zr-coatings have been examined. A new method to control the radiation flux density on the sample surface has been proposed. This method allows to change the thickness of evaporated substance layer from 0,1 up to 5 micrometer. It has been found that the heating of the sample during deposition of the coating leads to a heterogeneous distribution of elements due to the thermo diffusion.

**Keywords:** laser ablation, double laser pulses, laser plasma, laser atomic emission spectroscopy, layer wise quantitative analysis, functional coating.

### Введение

Нанесение многокомпонентных функциональных покрытий является одним из наиболее распространенных способов улучшения поверхностных характеристик металлических изделий таких, как твердость, износостойкость, адгезия к резине и полимерным материалам и т. п. Для исследования состава и структуры тонких слоев обычно используются следующие методы: рентгеноструктурный анализ, Оже-электронная микроскопия, резерфордское обратное рассеяние. Их реализации сопутствуют трудоёмкие операции по предварительной химической и механической подготовке поверхности, что приводит к значительному увеличению времени определения концентрации элементов. В силу особенностей взаимодействия мощного лазерного излучения с металлами [1]–[3], при анализе методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, удаётся существенно сократить его длительность. Однако в работах данного направления преимущественно исследуются однокомпонентные покрытия – объектами изучения служат, например, оцинкованное железо [4]; медь, осаждённая на стальные трубы бойлера [5]. При количественном анализе многокомпонентных

покрытий необходимо принимать во внимание матричные эффекты, селективность испарения, влияние примесей и легирующих элементов на аналитический сигнал основных компонентов образца [6].

Целью данной работы было исследование возможностей двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для послойного количественного анализа многокомпонентных функциональных покрытий, полученных различными способами. Важной задачей, которая подлежала решению, была разработка метода изменения толщины испаряемого слоя, пригодного для исследования тонких слоёв металла с субмикронным разрешением.

### 1 Эксперимент

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 производства совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS-TP» (г. Минск). В качестве источника испарения вещества образца и возбуждения спектров атомов использовалось излучение двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота следования

импульсов – 10 Гц, длительность на уровне  $\frac{1}{2}$  от максимальной интенсивности – 15 нс, энергия  $E_{имп} = 10 \div 60$  мДж, временной интервал между двоекными лазерными импульсами –  $\Delta t = (0 \div 100)$  мкс (шаг – 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и  $\Delta t$  энергия обоих импульсов одинакова [11]. Отсутствие межимпульсного интервала ( $\Delta t = 0$ ) соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов; при этом их можно рассматривать как одиночный импульс, мощность которого равна сумме мощностей двоекных импульсов.

В результате проведённых исследований показано, что переход от одноимпульсного к двухимпульсному возбуждению атомных спектров при неизменной суммарной энергии и мощности излучения обуславливает многократное увеличение интенсивности аналитического сигнала для всех элементов – как металлов и неметаллов [1], [6]. Интенсивность спектральных линий элементов возрастает при этом в  $(2 \div 10)$  раз, в зависимости от межимпульсного интервала, энергии импульсов и рассматриваемого элемента. Это приводит к существенному увеличению чувствительности анализа и снижению погрешности определения концентрации элементов.

Можно выделить три основные причины увеличения аналитического сигнала при переходе от одиночных к двоекным импульсам [1]–[3]:

- дополнительное возбуждение вторым импульсом плазмы, образованной первым импульсом;
- испарение вторым импульсом вещества с предварительно прогретой поверхности;
- передний фронт плазмы, образованной в результате действия первого импульса, распространяется с высокой скоростью, выталкивая из приповерхностной области окружающую атмосферу; в результате чего испарение вторым импульсом происходит в зону пониженного давления и повышенной температуры.

Передний фронт плазмы, образованной первым импульсом, как и любое нагретое вещество, испускает сплошной спектр; для того чтобы избежать его влияния на интенсивность линий исследуемого вещества, регистрация аналитического сигнала осуществляется синхронно с приходом второго импульса. Свечение плазмы, образованной вторым импульсом, гораздо менее интенсивное из-за сниженной концентрации частиц окружающей атмосферы в приповерхностной области. Все эксперименты проводились в воздухе при нормальном атмосферном давлении; в процессе лазерного воздействия образец оставался неподвижен.

Объектами исследования являлись функциональные покрытия трёх различных видов:

- покрытие из титана и циркония, которое было сформировано на шлифованной

низкоуглеродистой стали Ст3 методом конденсации с последующей ионной бомбардировкой [7]. Исходная стальная поверхность подвергалась воздействию совмещённых плазменных потоков атомов титана и циркония, формируемых в вакуумно-дуговых разрядах; при этом сила тока дуги составляла 100 А, а отрицательное опорное напряжение – 120 В. Полученное покрытие толщиной несколько микрометров обрабатывалось потоками азотной плазмы в магнитно-плазменном компрессоре. Обработка проводилась с использованием различного числа плазменных импульсов  $(1 \div 5)$  длительностью  $\sim 100$  мкс. Данные процедуры выполнялись в режиме «остаточной атмосферы», при котором в предварительно откаченную камеру вводилось плазмообразующее вещество – азот до давления 400 Па. Плотность мощности потока изменялась в диапазоне  $(1,5 \div 3,5) \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, в результате чего формировалась многослойная структура толщиной  $(10 \div 15)$  мкм;

– получаемое гальвано-термическим способом латунное (медно-цинковое) покрытие стальной проволоки производства РУП «Белорусский металлургический завод» (БМЗ, г. Жлобин), применяемой при изготовлении металлокорда для автомобильных шин. Первоначально на поверхность стальной заготовки электрохимическим способом осаждается медь, имеющая сравнительно низкий коэффициент взаимной диффузии с железом, а затем цинк. Образец с нанесённым покрытием подвергается электроконтактному нагреву для образования латуни вследствие взаимной диффузии Cu и Zn;

– бронзовое покрытие стальной бортовой проволоки производства РУП БМЗ (г. Жлобин) также применяемой при изготовлении автомобильных шин. Данное покрытие наносится химическим способом (без пропускания электрического тока): посредством одновременного осаждения меди и олова из одной ванны. Для придания проволоке оптимальных свойств перед осаждением Cu и Sn осуществляется нагрев заготовки в расплаве свинца.

При проведении исследований использовались образцы с различными значениями толщины функционального покрытия  $h$ : Ti – Zr – 1,0; 1,25; 2,0; 12,0 и 16,0 мкм, латунь – 1,33; 1,45; 1,55, 1,78 и 2,37 мкм, бронза – 1,66 и 1,77 мкм.

Источник испарения вещества и возбуждения спектров при прямом послойном анализе микронных слоёв многокомпонентных сплавов должен удовлетворять ряду требований: минимальная постоянная толщина испаряемого слоя; равномерное испарение со всей площади эрозионного пятна; интенсивность аналитических спектральных линий всех элементов должна в несколько раз превышать интенсивность фона. Для контроля деструкции поверхности образцов под влиянием излучения двоекных лазерных

импульсов использовался микроинтерферометр Линника МИИ-4.

## 2 Результаты и их обсуждение

При оценке степени деструкции поверхности показано, что толщина слоя  $h$ , испаряемого сдвоенными лазерными импульсами, в зависимости от энергии импульсов составляет порядка (3–5) мкм. Это означает, что сдвоенные лазерные импульсы напрямую не могут быть использованы для анализа функциональных покрытий с субмикронным разрешением. Для управления толщиной слоя  $h$  посредством изменения плотности потока излучения на поверхности были разработаны два способа [6], [7]:

- основанный на использовании оптических светофильтров с различными коэффициентами поглощения лазерного излучения;

- метод расфокусировки лазерного луча – фокусировки на некотором расстоянии  $\Delta f$  над поверхностью.

При использовании первого способа по достижении субмикронного разрешения интенсивность аналитических линий всех компонентов покрытий была на уровне фона. При реализации второго способа одновременно с уменьшением плотности потока излучения происходит увеличение эффективной площади эрозионного пятна, с которого происходит испарение; при этом возрастает и количество вещества, поступающего в плазму. В результате анализа спектральных данных, а также измерения степени деструкции поверхности образцов на микроинтерферометре МИИ-4 показано, что расфокусированное излучение сдвоенных лазерных импульсов удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к источнику возбуждения спектров при прямом послойном анализе тонких слоев металлов. Увеличенные в 150 раз фотографии поверхности после воздействия на неё серии из 10 сдвоенных лазерных импульсов с плотностью потока излучения  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> ( $h=5$  мкм) и  $3 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> ( $h=0,1$  мкм) приведены на рисунке 1.

Значения плотности потока излучения  $q$  и толщины слоя  $h$ , испаряемого сдвоенными лазерными импульсами при энергии импульсов 100 мДж и различных расстояниях  $\Delta f$ , приведены в таблице 1.

Значительное уменьшение интенсивности спектра при снижении плотности мощности обуславливает необходимость использования в качестве аналитических самых сильных линий всех

рассматриваемых элементов (медь –  $\lambda_{Cu} = 324,754$  нм, цинк –  $\lambda_{Zn} = 334,502$  нм, олово –  $\lambda_{Sn} = 380,100$  нм) [6].

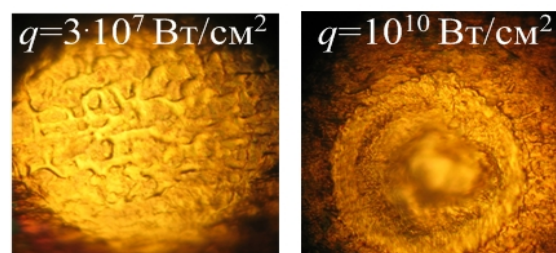


Рисунок 1 – Общий вид кратеров на поверхности образца после воздействия 10 сдвоенных лазерных импульсов с плотностями потока  $3 \cdot 10^7$  и  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>

При создании методики количественного анализа функциональных Ti-Zr-покрытий сталей использовались наиболее интенсивные линии в диапазоне 200 – 600 нм: линии титана  $\lambda_{Ti} = 390,479$  нм; циркония  $\lambda_{Zr} = 360,119$  нм и нерезонансная линия железа  $\lambda_{Fe} = 384,105$  нм [7]. Зависимость интенсивности данных спектральных линий от глубины слоя  $h$  функционального Ti-Zr-покрытия до и после обработки поверхности потоками азотной плазмы представлена на рисунке 2.

При проведении послойного качественного анализа защитного Ti-Zr-покрытия методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии было обнаружено, что при конденсации с ионной бомбардировкой удаётся нанести на шлифованную стальную подложку практически однородный по глубине слой из титана и циркония [7]. Наличие резкого уменьшения интенсивности спектральных линий титана и циркония при одновременном росте интенсивности линии железа – подтверждение того, что расфокусированным излучением сдвоенных лазерных импульсов вещество с поверхности образца испаряется равномерно. При этом образуется кратер практически цилиндрической формы, и вкладом в аналитический сигнал свечения атомов, поступающих в плазму при абляции со стенок кратера, можно пренебречь. Термодиффузия элементов при обработке поверхности потоками азотной плазмы обуславливает формирование трехкомпонентного покрытия, содержание элементов в котором изменяется с глубиной.

Таблица 1 – Плотность потока излучения  $q$  и толщина испаряемого сдвоенными лазерными импульсами слоя  $h$  при энергии импульсов 100 мДж и различных расстояниях  $\Delta f$

$\Delta f$ , мм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$q \cdot 10^7$ , Вт/см <sup>2</sup>	1720	480	220	120	76	52	39	30	23	19	1720
$h$ , мкм	5,0	3	1,5	1	0,5	0,35	0,2	0,15	0,12	0,105	0,10

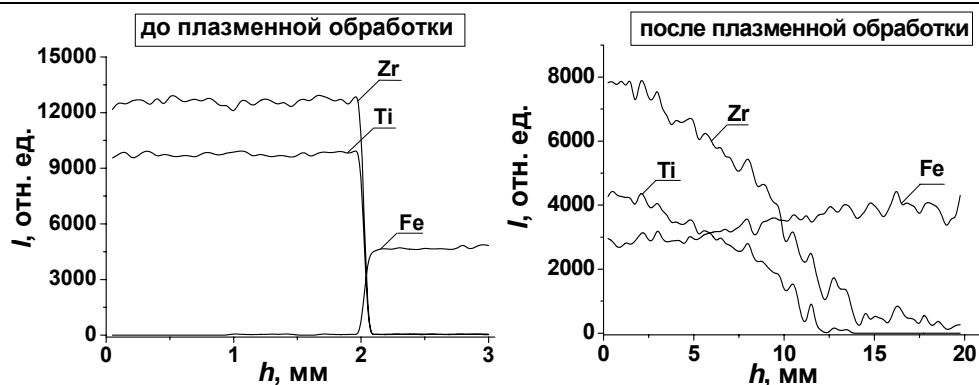


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности спектральных линий  $\lambda_{Ti}=390,479$  нм;  $\lambda_{Zr}=360,119$  нм и  $\lambda_{Fe}=384,105$  нм от глубины покрытия до и после обработки потоками азотной плазмы

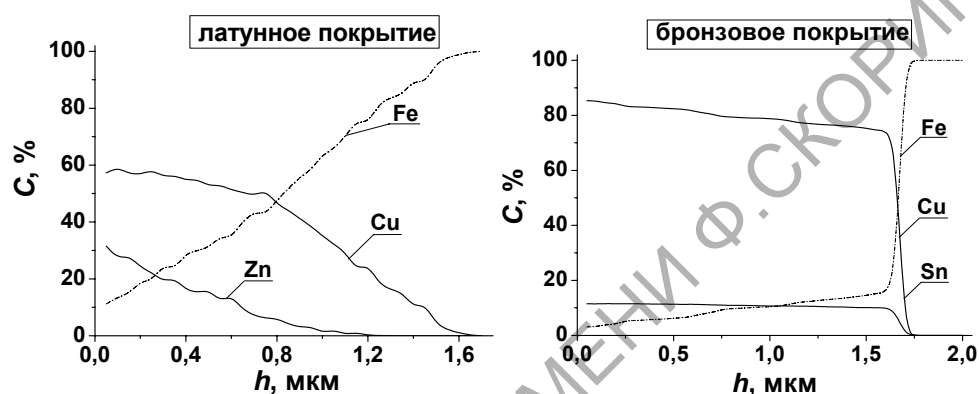


Рисунок 3 – Распределение концентрации Cu, Zn и Sn по глубине в латунном ( $h = 1,55$  мкм) и бронзовом ( $h = 1,66$  мкм) покрытии стальной проволоки

В результате проведенного послойного количественного анализа показано, что железо присутствует в латунном и бронзовом покрытии стальной проволоки; при этом концентрация железа увеличивается с глубиной (рисунок 3) [6].

В обоих покрытиях концентрация железа растет с увеличением  $h$ , что связано с наличием неровностей («шипов») на поверхности исходной стальной проволоки, размер которых при производстве металлокорда уменьшается в процессе волочения. Различно и распределение элементов по глубине в латунном и бронзовом покрытиях, нанесенных разными способами на стальную подложку [6]. Действительно, при нагреве проволоки с латунным покрытием происходит взаимная диффузия элементов, как и при обработке вышерассмотренного Ti-Zr-покрытия потоками азотной плазмы. Наблюдаемое распределение концентрации элементов в этих условиях объясняется эффектами Киркендалла и Френкеля. При изотермической диффузии в отсутствие внешних сил нарушается механическое равновесие и появляется конвективный поток, одинаковый для всех компонентов. Так как коэффициенты диффузии  $D$  частиц цинка и меди сильно различаются между собой ( $D_{Zn} \gg D_{Cu}$ ), то фронт гальвано-электрической реакции движется в сторону Cu (эффект Киркендалла), и в покрытии образуются поры вследствие слияния вакансий

(эффект Френкеля). Атомы железа занимают образовавшиеся в латуни поры, в результате чего в покрытии резко возрастает содержание Fe.

#### Заключение

На основании представленных результатов можно сделать вывод, что разработанные методики послойного качественного и количественного анализа многокомпонентных покрытий металлов пригодны для определения распределения элементов в тонких слоях металлических сплавов, толщиной от 1 до 100 мкм, нанесенных на подложки различными способами. Снижение плотности потока при расфокусировке излучения сдвоенных лазерных импульсов на поверхности, с одной стороны, является причиной уменьшения интенсивности вследствие самопоглощения в абляционной плазме, а с другой стороны, приводит к селективности испарения, вследствие которой в эрозионный факел в первую очередь поступают легкоплавкие элементы. В результате изменяется состав и теплофизические свойства поверхностного слоя покрытия в зоне лазерного пятна. Таким образом, селективность испарения проявляется во влиянии более легкоплавкого элемента на поступление в абляционную плазму остальных компонентов, при этом для определения их концентрации градуировочные графики нужно строить в относительных координатах.

В результате послойного анализа состава Ti-Zr, латунных и бронзовых покрытий показано, что атомы подложки проникают в самые верхние слои покрытия и четкая граница между покрытием и основой исчезает, если в процессе нанесения покрытия имела место термодиффузия – при нагревании или обработке потоками азотной плазмы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воропай, Е.С. Атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ: научное и практическое применение / Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин // Вестн. Бел. гос. ун-та. Серия. 1. – 2009. – № 1. – С. 14–20.
2. Cremers, D.A. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / D.A. Cremers, L.J. Radziemski. – New York : John Wiley and Sons, 2006. – 264 p.
3. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal

enhancement / V.I. Babushok [et al.] // Spectrochim. Acta B. – 2006. – Vol. 61, № 9. – P. 999–1014.

4. Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic tool for thin films elemental composition / L. Caneve [et al.] // Spectrochim. Acta B. – 2005. – Vol. 60, № 7–8. – P. 1098–1102.

5. Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool / J.M. Vadillo [et al.] // Spectrochim. Acta B. – 2004. – Vol. 59, № 2. – P. 147–161.

6. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия бронзовых сплавов и покрытий / К.Ф. Ермалицкая, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин // ЖПС. – 2010. – Т. 77, № 2. – С. 165–172.

7. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия стали, легированной титаном и цирконием / К.Ф. Ермалицкая [и др.] // Вестн. Бел. гос. ун-та. Серия 1. – 2010. – № 3. – С. 3–7.

Поступила в редакцию 30.05.11.