

# Bevonatok vizsgálata ködfény-kisüléses spektrometriával

Szakdolgozat

Kukel Gábor  
Levelező fizika szakos

Intézményi konzulens: Dr. Német Béla  
Ipari konzulens: Dr. Pallósi József

Pécsi Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Általános Fizikai és Lézerspektroszkópai Tanszék  
Pécs, 2007

## Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés.....	2
II.	Elméleti összefoglaló .....	3
II.1	A katódporlasztás fizikai alapjai .....	3
II.1.1	Elméleti összefüggések .....	3
II.2	Optikai emissziós spektrométer .....	5
II.3	A Grimm-féle sugárforrás működése .....	6
III.	Kísérleti rész.....	7
III.1	A mérőberendezés felépítése.....	7
III.2	Porlasztási sebességek meghatározása .....	7
III.2.1	Mérési eredmények .....	7
III.2.2	Következtetés .....	8
III.3	Az analitikai mérőprogram.....	10
III.4	Qualitatív mérésprofil és értelmezése .....	12
III.5	Kvantitatív mérésprofil .....	14
IV.	Összefoglalás.....	17
V.	Irodalom .....	17
VI.	Mellékletek.....	18
VI.1	Ábrajegyzék .....	18
VII.	Köszönetnyilvánítás .....	26

# I. Bevezetés

A mai kor támasztotta követelményeknek megfelelően az iparban résztvevő vállalatok által előállított termékek minőségének folyamatos ellenőrzése fontos kérdéssé, a versenyképesség és fennmaradás egyik meghatározó összetevőjévé vált. A kémiai összetevők meghatározására kidolgozott egyik ilyen vizsgálati módszer a ködfény-kisüléssel optikai emissziós spektrometria - angol nyelvterületen használt kifejezése Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES)- amelyet elterjedten alkalmaznak fémminták bevonatának minőségi és mennyiségi elemzésekor. Jelen dolgozatomban cink bevonatú acéllemezek (horganyzott termékek) bevonatának jellemzésére alkalmazom a ködfény-kisüléssel spektrometriát. A minőségi és mennyiségi mélységprofilok – azaz a bevonat összetételének meghatározását a mélység függvényében – gyors mérését tűztem ki célul.

A GD-OES eljárás kifejlesztésének vázlatos leírása időbeli sorrendben a következő fontos állomásokon keresztül történt:

Joseph von Fraunhofer német fizikus kifejlesztette a diffrakciós rácsát.

1851: W.R Grove felfedezi a katódporlódási jelenséget Glimm-kisülésű csőben.

1882: H.A. Rowland: Az első spektrográf megalkotása.

1916: Paschen: Üreges katód felfedezése.

1947: Az első, üreges kialakítású katóddal szerelt műszer, amelyet spektrokémiai elemzésre használtak.

1967: Grimm: Publikáció a síkkatódos sugárforrásról. Ez egyenárammal működő sugárforrás (DC), csak elektromosan vezető minták vizsgálata valósítható meg a segítségével. Hatására kutatások és fejlesztések indultak USA-ban és Németországban, amelyek a tipikus kráter alakok meghatározását, áram-feszültség összefüggéseket és a kalibrációt célozták meg.

1960-as évek eleje: Wehner kutatócsoportja: rádiófrekvenciás gerjesztés (RF) alapjainak kifejlesztése.

1970-71: Első minőségi mélységprofilok közzététele, amit követtek az első mennyiségi mélységprofilok is.

Boumans: A síkkatódos sugárforrás üzem közbeni jellemzőinek leírása. Az általa kidolgozott egyenletében az áramerősség-feszültség összefüggésből meghatározta a porlasztási mélységet.

Az 1970-es évektől a gyártással foglalkozó cégek a készülékek fejlesztését folyamatosan végezték.

1990-es évek: Újabb kutatások a rádiófrekvenciás sugárforrások fejlesztésére.

GD-OES készülékek kereskedelmi forgalomba hozatalának ideje, lépései:

70-es évek közepe: RSV és Spectruma (Németország): Az első kereskedelmi forgalomba kerülő GD-OES készülék az RSV nevéhez fűződik, később fejlesztéseit átveszi a Jobin Yvon, a LECO pedig a Spectrum-ét. A Shimadzu és Rigaku Japánban folytat fejlesztő tevékenységet.

1992: Az első egyenárammal és rádiófrekvenciás forrással is működő Glimm-kisülésű optikai emissziós spektrométer kereskedelmi forgalomba hozatala.

## II. Elméleti összefoglaló

### II.1 A katódporlasztás fizikai alapjai

A sík felületű, kör vagy négyszögletes alakú mintát egy vákuumkamra egyik oldalához rögzítjük. A kamrát alacsony nyomású inert gázzal, az esetek többségében argonnal töltjük fel. A minta felületétől 0,1 - 0,3 mm távolságra kör alakú, 2,0 - 8,0 mm átmérőjű anódot helyezünk el.

Az anód és a vezető minta közé kapcsolt 400 V - 1000 V elektromos feszültség (DC üzemmód), vagy pedig 13,56 MHz, 27,12 MHz, ill. 40,68 MHz frekvenciájú rádiófrekvenciás tér ködfény-kisülést indít az anód és a minta felülete közötti térben.[3.]

Gerjesztéskor, a gyorsító feszültség hatására, a katódként kapcsolt mintatest anóddal szembeni felületére beeső ionizált részecskék kétféle hatást gyakorolnak a mintára:

- elektronkiváltási folyamatot indítanak el
- a katódtest rácsaiban lévő rácsatomoknak átadják az energiájukat.

Ez utóbbi rugalmas és rugalmatlan ütközések által kiváltott jelenség. A felületen lévő atomoknak, ha az ionnal való ütközés után a felvett energiája nagyobb, mint a kötési energia nagysága, és sebességvektora a felület irányába mutat, akkor az atom leválik a felületről. Az idő múlásával kráter alakul ki.

#### II.1.1 Elméleti összefüggések

Azt az összefüggést, amely megadja, hogy mennyi a leporlasztott ionok száma a becsapódó ionokra viszonyítva a porlasztás hozamának ( $S$ ) nevezzük. A porlasztási hozamot a hatásfok kifejezésére alkalmas összefüggésnek tekintjük.

$$S = (3/4) \cdot \pi \cdot a^2 \cdot [M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)^2] \cdot (E/U_0)$$

$a$ : az ion beesési szögének és a relatív tömegek függvénye

$M_1, M_2$ : A beeső ion és porlódott atom tömege

$E$ : A bombázó ion energiája,  $U_0$ : A felületre jellemző kötési energia.

A katódporlódás mértékét a napi gyakorlatban a porlasztási sebességgel ( $v$ ) jellemezzük.

Porlasztási sebesség ( $v$ ): A porlasztási sebesség ( $v$ ) számítását úgy végezzük, hogy a mérés során kapott kráter  $\mu\text{m}$ -ben kifejezett mélységét ( $d$ ) osztjuk a porlasztás idejével ( $t$ )

$$v[\mu\text{m/s}] = d[\mu\text{m}] / t[\text{s}].$$

Katódporlódást befolyásoló tényezők:

A katódporlódás mértéke függ a bombázó részecske tömegétől, energiájától, beesési szögétől, a katód kémiai minőségétől, hőmérsékletétől, felületi simaságától, és az adszorbeált gázokkal való borítottságától. [1.]

Katódporlódás vizsgálati körülményei: A céltárgyat nagy vákuum alatt, azonos energiájú és szűk keresztmetszetű, meghatározott szög alatt beeső ionsugárral porlasztják, a kísérlet alatt a céltárgy egy töltés nélküli test.

Különböző anyagok porlasztásakor felismert törvényszerűségek:

1. Ha a porlasztásra kerülő anyagok külső elektronhéjának ( $n$ ) felépülése megegyező, az alatta lévő héj ( $n-1$ ) s, p, d pályák telítettek, akkor a külső elektronhéjak számának növekedésével a porlódási hozam is nő. Az elektronhéjak száma minél kisebb szám, annál nagyobb mértékű növekmény tapasztalható.
2. A magtól legtávolabbi elektronhéjnak növekvő telítettség esetén, ha a belső héj ( $n-1$ ) szerkezete nem változik akkor a porlódás hatásfoka csökken.

3. Ha  $(n-1)$  héj  $d$  pályáit telítjük, és  $(n)$  változatlan, akkor a porlódási hozam növekvő érték.

A mérés kezdete előtt a mintát fel kell helyezni a készülék vákuumkamrájának oldalához, ott rögzítve a kamrát megtöltjük alacsony nyomású inert gázzal. Ehhez argon gázt használtam. A katódként kapcsolt mintához kis távolságra helyezkedik el az anód, a két elektród közé rádiófrekvenciás teret kapcsolva megindul a Glimm-kisülés, aminek következtében „hideg” plazma alakul ki, és a katódból kiszakadó atomok a plazmába porlódva gerjesztődnek, a gerjesztés hatására fényt emittálnak.

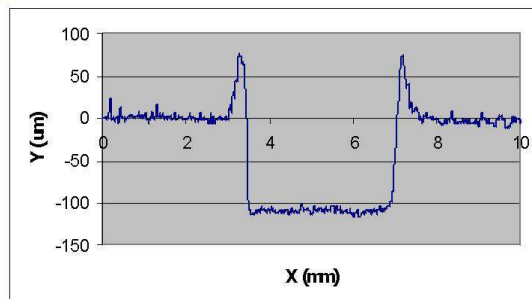
Mivel a porlasztás folyamatosan történik, ezért egy kráter alakul ki a katód felületén, és a mérés közben az idő előrehaladtával „mélyül, így a katód mind nagyobb mélységeiből porlasztunk atomokat a plazmába. A kvantifikáló algoritmussal meghatározható hogy az atomok a mérési idő függvényében milyen mélységből porlasztódtak be. A kibocsátott fénynyaláb útja az anódként kapcsolt rézcső belsejében halad a spektrométer optikai rácса felé, és azt elérve pedig felbontódik hullámhosszuk szerint.

A porlódási sebességeket a porlasztáshoz használt teljesítmény függvényében a melléklet 31. ábrája tartalmazza.

A porlasztási paraméterek helyes megválasztása a kráteralakra gyakorolt hatásukat tekintve döntő fontosságúak.

Az 1. ábrán látható kráter fenekének sík rajzolata erről tájékoztat minket, a szélessége az anód belső átmérőjével azonos, azaz 4 mm-es átmérőt jelent.

## Tipikus Rf kráter (acél minta)



**1. ábra.** 4 mm belső anódátmérővel rendelkező Glimm- kisülésű sugárforrással, síkfelületű mintán létrehozott kráter profilja [1.]

A spektrométer kalibrálása nemzetközi, hiteles anyagminták meghatározott ideig tartó porlasztásával végezhető, és kétféle kalibrációt kell elvégezni:

1. Összefüggést kell keresni az adott hullámhosszúságú fény intenzitása és a fényt kibocsátó elem koncentrációja között [3]
2. A minta mélységének meghatározása, ahonnan az atom a plazmába porlasztódott. Ez a fajta hitelesítés a kvantifikáló algoritmus segítségével történik, és kizárólag ennél az eljárásnál alkalmazott kalibrációs eljárás.

A ködfény-kisülés két különböző gyakorlati megvalósítása közötti eltérés, hogy rádiófrekvenciás gerjesztési módnál (RF) rádiófrekvenciás teret használunk a porlasztáshoz, amelynek frekvenciája 13,56 MHz, 27,12 MHz és 40,68 MHz lehet. Egyenáramú gerjesztésnél (DC) pedig

500-2000 V egyenfeszültség hatására hozunk létre Glimm-kisülést az elektródok közötti térben. Az elektródok egymáshoz viszonyított távolsága 0,1-0,3 mm.

A két sugárforrás a porlasztásokhoz eltérő gerjesztési paraméterek beállítását igényli.

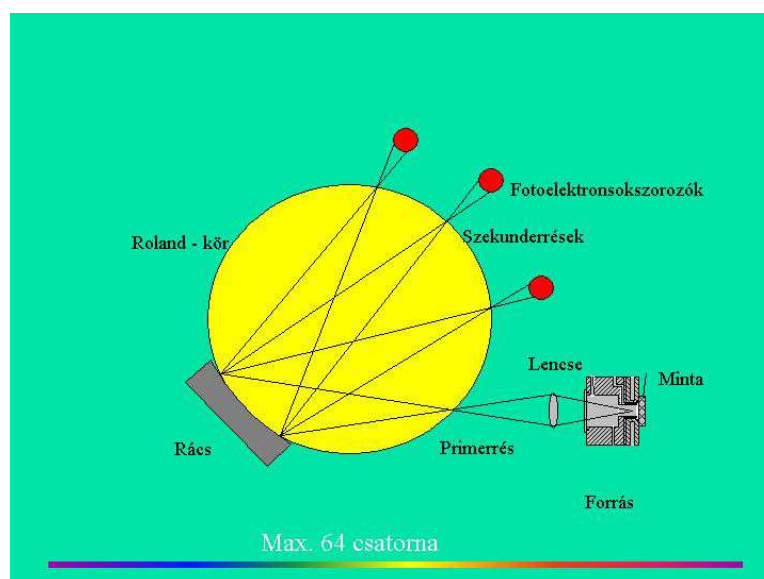
A porlasztás öt különböző üzemmódban történhet:

1. Állandó értéken tartott inert gáz (Ar) átfolyás és teljesítmény. (A mérések ezekkel a beállításokkal történtek, rádiófrekvenciás elven működő készülékeknel általánosan használt beállítás).
2. Állandó értéken tartott argon áramoltatás és feszültség, változó áramerősség.
3. Állandó argon nyomás és áramerősség, a feszültség értéke változó.
4. Állandó inert gáz nyomás, impulzus üzemi szabályozott feszültség, és változó áramerősség.
5. Szabályozott áram (vagy feszültség) és változó nyomás (vagy szigorúan azonos értéken tartott Ar-gáz átfolyási sebesség, 0,1-0,3 l/perc), hogy állandó értéken maradjon a feszültség (vagy az áram).[1.]

## II.2 Optikai emissziós spektrométer

A Paschen-Runge felépítésű spektrométer működése közben a forrásból érkező, gerjesztett elemek által kibocsátott fényt egy gyűjtőlencsével összegyűjtjük. A fényalábot a spektrométer belépő részén (primer rész) át az optikai rácstra irányítjuk, hullámhosszak szerint felbontjuk, és a Rowland-kör mentén elhelyezett kilépő réseken (szekunder rések) át fotoelektron-sokszorozókra (FES) leképezzük, amelyekkel megmérjük az intenzitását. Csak olyan elemek meghatározására nyílik lehetőség, amelyek elemzővonalára detektor van beépítve, így maximum 64 elem egyidejű vizsgálatát lehet megvalósítani. A fotoelektron-sokszorozókra adott feszültséggel állítani tudjuk az egyes elemekre vonatkozó érzékenységet.

A koncentrációsámítás csak úgy kivitelezhető, ha a mérés előtt elvégeztük a nemzetközi, hiteles anyagmintákkal történő kétféle kalibrációt, melyet minden, a későbbiekben vizsgálni kívánt elemre el kell végezni. A vizsgált elemek kalibrációjakor kapott egyenes meredeksége jelenti a mérés érzékenységét, az egyenes illesztését a program a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásával végzi.



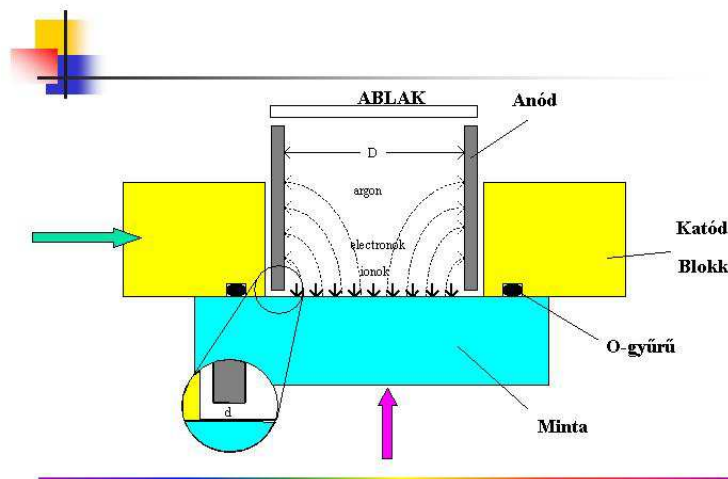
2. ábra. Optikai emissziós spektrométer felépítése [1.]

A mi optikai emissziós spektrométerünk további jellemzői még a fókusztávolság, ami a jelen esetben 1 méter, az optikai rács rácsállandója 3000 osztás/milliméter, és végül a lineáris diszperzió értéke 0,3 nanométer/milliméter.

## II.3 A Grimm-féle sugárforrás működése

Az általam használt Glimm-kisülésű spektrométerben Grimm-féle sugárforrás található, amely síkkatódos, szemben a másik elterjedt - üreges kialakítású - katóddal. Működésének alapelve, hogy a minta, a katód blokkon kerül rögzítésre, amelyet kettő darab O-gyűrű tart az anódtól a mérés egésze alatt azonos távolságra. A gyűrűk szélessége egyben meghatározza a mintafelület legnagyobb megengedhető egyenetlenségének a nagyságát (mértékét) is, mert az alkalmazni kívánt nagyvákuum elérése érdekében a tökéletes tömítettség az eljárás során elengedhetetlen feltétel. Az anód egy rézcső, ami a kialakításkor egy szigetelő porcelán rétegben kapott helyet, mely a cső hossz tengelyének irányában körbefogja az elektródot elektromosan elszigetelve azt környezetétől, és ebben az elrendezésben lett merőlegesen rögzítve egy korongon. A belső anód-átmérő általánosan használt méretei 2-4 vagy 8 milliméter, ez a készüléknél négy milliméter átmérőjű, az anódnak a mintától mért távolsága 0,3 milliméter. Az elemezni kívánt minta rögzítésekor az anód és a katód által bezárt teret folyamatosan nagyvákuum alá helyezem, és az elektródok közé kapcsolt nagyfeszültség bekapcsolásával, illetve kis nyomású argon vagy más nemesgáz bevezetésével Glimm-kisülést indítok meg, amely az anód belsejében és a mintafelülete előtti térben jön létre. A gerjesztéskor leszakadó atomokat a vákuum segítségével szívjuk el a munkatérből, majd az emittált fényt az anód másik végén elhelyezett ablakon, lencsén keresztül a spektrométerbe juttatjuk. A lencse anyaga magnézium-fluorid. „Az elektródok formája és elhelyezkedése alapvetően megszabja a fénykibocsátó rétegek kialakulását a cső alakú anódban.”[1.] A minta rögzítése a katódblokkon egy réztömbbel történik, amely kettős feladatot lát el: rögzít, és a porlasztáshoz szükséges gyorsító potenciált átadja a katódnak. Ez a réztömb egy külső hűtővízkörrel hűthető, így a porlasztás közbeni felmelegedéstől a minta megóvható. Az egyszerű, hatékony felépítésnek köszönhetően a GD-spektrométer sorozatelemzésekre alkalmas, pontos és gyors mintacserét lehetővé tevő vizsgálati eszközzé válik.

A mérési beállításokhoz tartozó paraméterek (Ar-nyomás, gerjesztési teljesítmény, áramerősség, feszültség) könnyen beállíthatók és szabályozhatók, helyes értéken tartásukkal elkerülhető az abnormális (konkáv vagy konvex) kráter alak kialakulása, ez által a valós kémiai összetételt nem tükröző mérési eredmények megadása, hiszen a nem egyenletes mértékben leporlasztott atomi rétegek mélységének meghatározása százalékosan nagyobb hibával jár együtt.



3. ábra. A Grimm-típusú sugárforrás felépítése [1.]

Az eljárásnál használt hideg plazma létrehozásához alkalmazott Glimm- kisülés 10- néhány 100 Pa nyomású térben, az elektródák közötti nagy egyenfeszültség (500-2000 V), vagy rádiófrekvenciás áram rákapcsolásával érhető el, nagysága 13,56 MHz, 27,12 MHz, és 40,86 MHz lehet. Az elektródok közötti térben, a gyorsító potenciál által megnövelt kinetikus energiával rendelkező ionok és elektronok a töltésüknek megfelelően az ellentétes pólushoz vándorolnak, az elektronok kisebb tömegüknél fogva az anódhoz vezető utat kevesebb idő alatt teszik meg, így a tértöltés a katód közelében nagyobb mértékű. Ezen tartományon keresztülhaladó elektronok gerjesztik és ionizálják az itt tartózkodó atomokat. A gyorsított ionok a katód felületének ütközve pedig rácsatomokat löknek ki és elektron kiváltási folyamatot indítanak be.

### **III. Kísérleti rész**

#### **III.1 A mérőberendezés felépítése**

Mérőberendezésként a Jobin Yvon JY10000 RF típusú, rádiófrekvenciás gerjesztési elven működő (RF), síkkatódos sugárforrást használó készülékét használtam. A porlasztani kívánt katód külső vízkörrel hűthető, az anód belső átmérője 4 mm volt, melyet Paschen-Runge spektrométerhez csatlakoztattak. A spektrométer fókusz távolsága 1 méter, 3000 osztás/milliméter rácsállandójú optikai ráccsal történt a fényaláb hullámhossz szerinti felbontása, a lineáris diszperzió értéke a megadott leírás szerint 0,3 nanométer/milliméter.

A detektálás beépített fotoelektron-sokszorozókkal történik, ahol az elemzővonalakhoz egy-egy detektor tartozik, melyekkel az elemek fényintenzitását mérjük egyidőben, nagy intenzitású vonalakat választva.

A mérőkészülékbe beépíthető fotoelektron-sokszorozók száma maximálisan 64 darab lehet, így egyszerre 64 összetevő elem vizsgálatára nyílik lehetőség a rendszer teljes bővítésekor.

A szoftver a gyártó által adott QUANTUM IQ programja.

#### **III.2 Porlasztási sebességek meghatározása**

A porlasztási sebességek meghatározásához három fém mintát használtam három különböző gerjesztési teljesítményt választva, az inert gáz (argon) nyomása az összes mérés alatt- 600 Pa- állandó értékre volt állítva. A kör alakú, és egyenletes felületűre csiszolt BNF C52.54 3-as réz, 716/02-es alumínium, és MBH GLV-2, AL-79-es acél-ötvözet mintákat 25 Watt, 35 Watt, végül 45 Watt gerjesztési teljesítménnyel porlasztottam. Porlasztási időnek (t) 5 percet, illetve 5 perc 30 másodpercet választva kaptam az anód belső átmérőjével egyező átmérőjű krátert. Ennek mélységét (d) perthométerrel, mikrométeres pontossággal meghatározva kiszámolhatók a porlasztási sebességek.

A porlasztási sebesség (v) számítását úgy végezzük, hogy a mérés során kapott kráter  $\mu\text{m}$ -ben kifejezett mélységét osztjuk a porlasztás idejével.  $v[\mu\text{m}/\text{perc}] = d[\mu\text{m}]/t[\text{perc}]$ .

##### **III.2.1 Mérési eredmények**

Ar nyomás[Pa], gerjesztési teljesítmény [W]	t[perc] Porlasztási idő	Krátermélység d [ $\mu\text{m}$ ]	Porlasztási sebesség $v=d/t[\mu\text{m}/\text{perc}]$
600/25	5	150	30
600/35	5	227,5	45,5
600/45	5	156,25	31,25

**1. táblázat.** BNF C52.54 3-minta porlasztási sebességei különböző teljesítményeknél

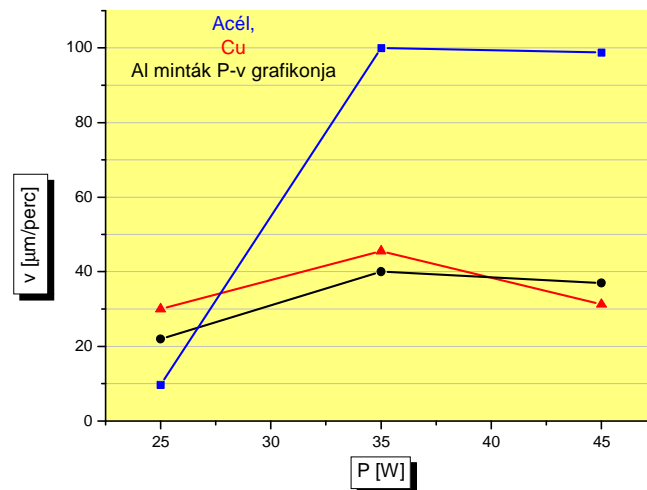
Ar nyomás[Pa], gerjesztési teljesítmény[W]	t[perc] Porlasztási idő	Krátermélység d [μm]	Porlasztási sebesség v=d/t[μm/perc]
600/25	5	110	22
600/35	5	200	40
600/45	5	185	37

**2. táblázat.** 716/02-es jelzésű minta mért értékei

Ar nyomás[Pa], gerjesztési teljesítmény[W]	t[perc] Porlasztási idő	Krátermélység d [μm]	Porlasztási sebesség v=d/t[μm/perc]
600/25	5	48,75	9,75
600/35	5,5	550	100
600/45	5	493,75	98,75

**3. táblázat.** MBH GLV-2, AL-79-es minta

A mérés során a porlasztási teljesítményeket és a porlasztási sebességeket közös koordináta-rendszerben ábrázolva a következő grafikont kaptam:



**4. ábra.** Acél, réz és alumínium tartalmú minták porlasztási sebessége a teljesítmény függvényében

### III.2.2 Következtetés

Megállapítható, hogy a maximumok 600 Pa nyomásnál, a 35Watt-os gerjesztési teljesítmény hatására érhetők el, a 25 [W] és a 45 [W] gerjesztési teljesítmény az időegység alatt leporlódott atomok számában mind kisebb mért mennyiségeknek adódtak.

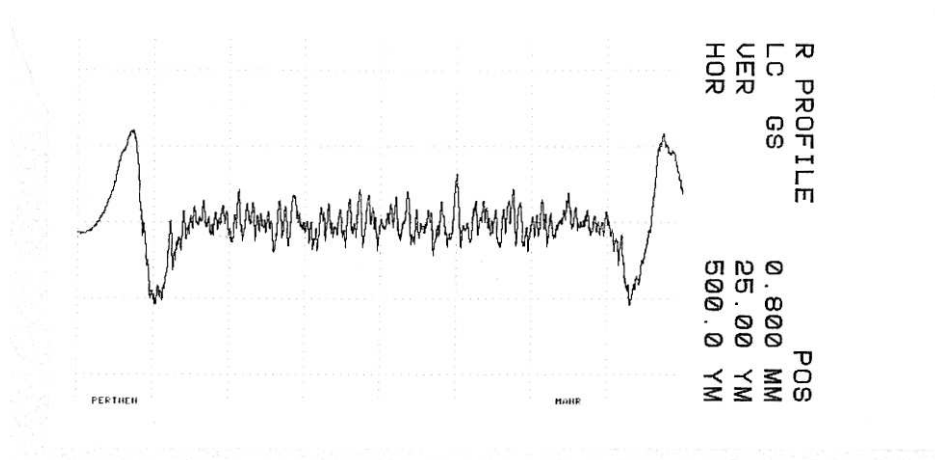
A megnövekedett porlódási sebesség abnormalis kráteralak kialakulásával - mint a perthométeres méréseknél kiderült- nem járt, így az optimális porlasztási paraméterek:

1. 600 Pa nyomás (Ar-gáz nyomás)
2. 35 W állandó értéken tartott gerjesztési teljesítmény.

Az érintőcsúccsal történő felületi érdesség mérés (perthométeres mérés) a felület érdességének meghatározására irányuló vizsgálat, amely lehetővé teszi a felület egyenetlenségeiben jelentkező néhány μm mély változás észlelését is. A GD-OES technikában ezért nyerhetett alkalmazást, mert a porlasztáskor létrehozott kráterek az anyag felületében jól mérhetők a segítségével, így a mélységen túl annak alakú tényezőiről is hiteles információt kaphatunk. A krátermélység meghatározását ezen az elven működő készülékkel mértem. A műszer típusa MAHR SP3

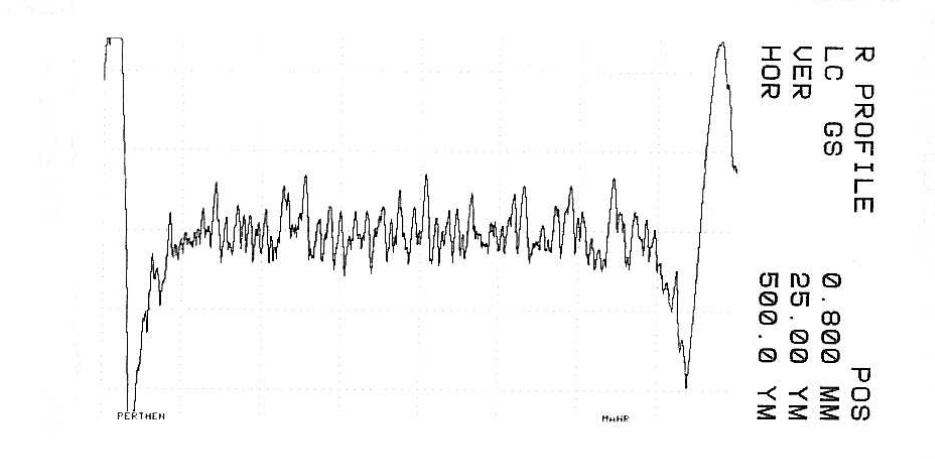


Perthométer. Jelen beállításkor 1 cm vertikális irányban 25 µm-t jelent, horizontális irányban 500 µm. A porlasztás 5 perc alatt zajlott le, 300 Pa Ar-nyomás alatt, és 35 W gerjesztési teljesítmény mellett. A kráter mélységének kiszámítását úgy végezzük, hogy a vonalzóval lemért és kiszerszített mélységet szorozzuk a vertikális felbontással.



**5. ábra.** GLV-2 A-79 minta kráteralakja

Az utolsó kráter 35 Watton lett porlasztva, 5 perc 30 másodpercig, és 600 Pa nemesgáz-nyomás alkalmazásával. A vízszintes irányú felbontás 500 µm, a függőleges 25 µm.



**6. ábra.** GLV-2 A-79 minta kráterének alakja eltérő porlasztási paraméterekkel

Vizsgálat közben, a mérési folyamat alatt plazmába porlódott atomok egy részét, ha nem tudjuk a kisülési térből elszívni, akkor az anód belsejébe, vagy peremére lerakódhatnak. Az anódcső belsejébe lerakódott atomokat a vizsgálat befejeztével az erre beépített tisztítóeszközzel gyorsan kitakaríthatjuk. A rézcső belsejébe lerakódott atomok a mérési eredményben sem okoznak észrevehető változást. A peremre rakódott anyaghányad viszont hosszabb porlasztási idejű elemzésnél rövidzárlat kialakulását segítheti elő.

### **III.3 Az analitikai mérőprogram**

A GD-OES berendezéshez tartozó személyi számítógépen a gyártó által fejlesztett QUANTUM IQ szoftvere végzi az adatok rögzítését, és segíti az operátort azok kiértékelésében.

A szoftver az adatok érinthetlensége érdekében jelszavakkal védett, úgynevezett jogosultsági szintekre osztott rendszerben felépülő program, amely az eltérő mértékű beavatkozás lehetőségét biztosítja a felhasználók számára.

Kalibrációs feladatok elvégzésekor a program a különböző mérési eredményekből önmaga végzi el a kalibrációs görbe illesztését a legkisebb négyzetek módszerének felhasználásával.

Ez az emissziós jellegű elektromágneses kisugárzás meglehetősen vonalszegény. Hiszen a leporlasztáskor atomok kerülnek a be a gáztérbe az elemezni kívánt anyag felületéről, így atomszínkép jellegű vonalas színkép kialakulása figyelhető meg. Tehát a különböző alkotók emissziója elkülönült vonalként detektálható. A módszer analitikai jellemzői közé tartozik a viszonylagos mátrixfüggetlensége is.

A minta katód blokkra történő felhelyezését követően az összes mérési paraméter beállítása a szoftver felhasználói felületén történik, mint például a porlasztási idő, teljesítmény, nemesgáz nyomásának beállítása, vagy a detektor feszültség.

Először egy minőségi mélységprofilunk kapunk, és a program egy bonyolult kvantifikáló algoritmus felhasználásával végzi ennek a minőségi mélységprofilnak a mennyiségi mélységprofilná való átalakítását, vagyis az elemek koncentrációjának számítását.

Az elkészült mélységprofil - annak függvényében hogy a vizsgált összetevők melyik elemeire vagyunk kíváncsiak - nagy mértékben variálható, szerkeszthető, megjelenítése szemléletes, a program felépítése világos, követhető és a ma nagy számban elterjedt más programokkal jól kommunikál.

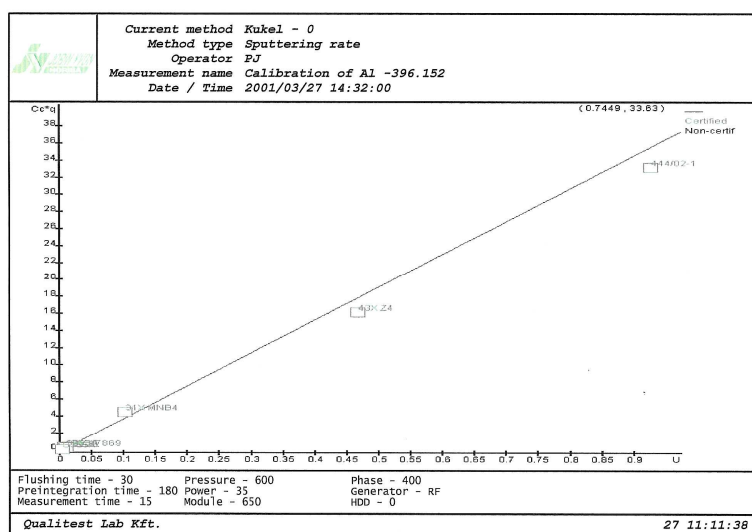
A nemzetközi, hitelesített anyagminták, vagyis az etalonok kalibrációja során a felbontott színkép elemző vonalainhoz rendelhetjük az analitikai információ tartalmát, a nagysebességű detektálórendszerrel másodpercenként több száz mérést végezve kapjuk a kalibrációs egyenest, melyet a gép a legkisebb négyzetének módszerével számítja ki és illeszt.

A táblázatban található elemek kalibrációját végeztem el

Elem	Hullámhossz [nm]	Detektorfeszültség [V]
C	156	950
Cu	325	950
Mn	403	950
Ni	341	750
Cr	425	750
Sn	318	950
Pb	220	950
Si	288	950
Fe	372	750
Al	396	950
Zn	335	900

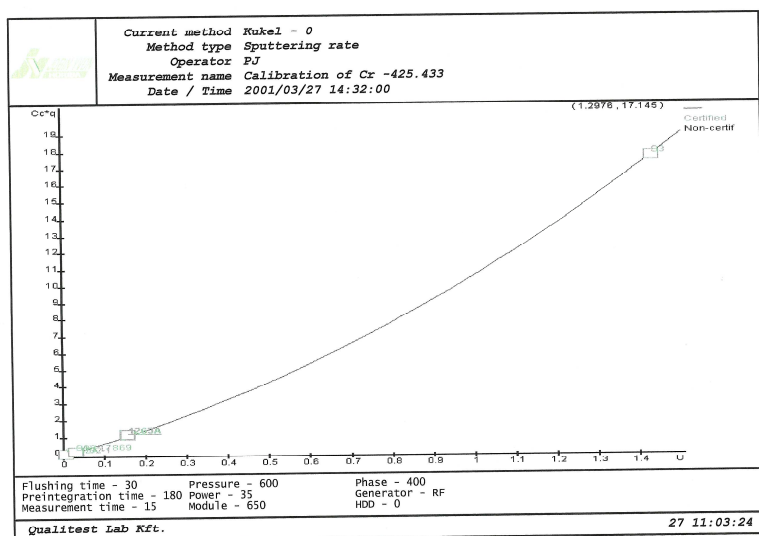
**4. táblázat.** Elemző vonalak detektorfeszültsége

A következő grafikonon az alumínium kalibrációs egyenesét ábrázoltuk 600 Pa argon-nyomás, 35 W gerjesztési teljesítmény mellett, az öblítési idő, amit szintén nemesgáz áramlattal végzünk 30 s volt, 180 s előporlasztással, és 15 s mérési idővel. Az alumínium kalibrációs egyenes lineáris lefutású, elsőfokú függvénygörbe.



**7.ábra.** Az alumínium (Al) kalibrációs egyenese

A krómtartalmú etalon porlasztásakor azonos gerjesztési paraméterek alkalmazásával kapható meg a hitelesítési görbe, tehát a teljesítmény itt is 600 W, öblítési idő 30 s, előporlasztás 180 s, és 15 s porlasztási idő. Azonban jól látható módon a króm másodfokú görbét produkál a hitelesítés során.



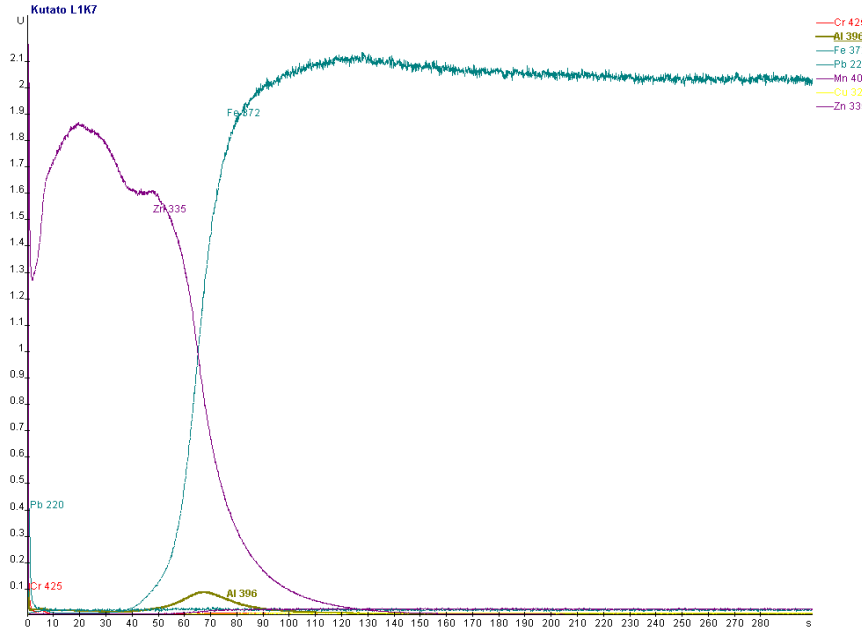
**8. ábra.** A króm (Cr) másodfokú kalibrációs görbéje

Az elemekhez tartozó további kalibrációs ábrák a mellékletben találhatóak. (22-30. ábra)

### III.4 Qualitatív mérésprofil és értelmezése

A minőségi mélységprofil a vizsgálatkor mért vonalintenzitást (U[V]) ábrázolja a porlasztási idő [s] függvényében a mintában levő különböző elemekre.

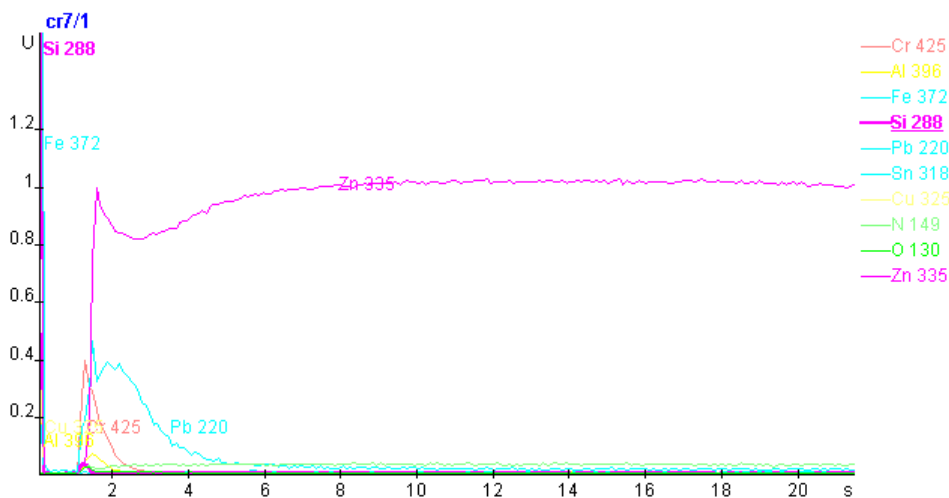
A képen jól látható, a porlasztás 35. másodpercében a cinkrétegben megjelenő vas, és annak jelerősség-növekedése, illetve a cink időbeli jelszint-esése. Az alumínium, mint átmeneti réteg szerepel az alapfém és a bevonatot képző réteg között. A mérés 200 s-ig tartott.



9. ábra. Cinkbevonatos acéllemez GD-OES módszerrel 3 elemre meghatározott mélységprofilja [1.]

cr7/1 minta vizsgálatakor felvett qualitatív mélységprofilja:

A mérés első 20 másodpercében közvetlenül a bevonat minőségéről kapunk felvilágosítást a detektorjel- idő összefüggésben.



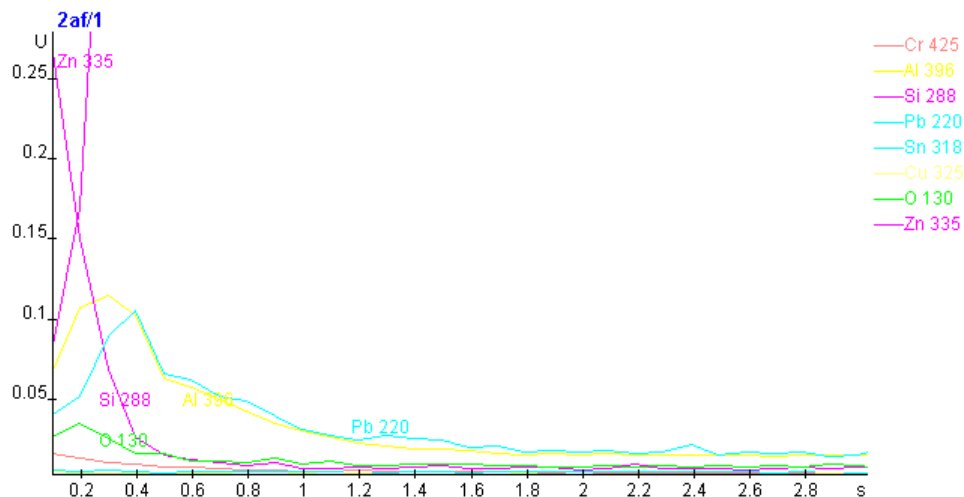
10. ábra. Cinkbevonatos acéllemez minőségi mélységprofilja 10 elemre meghatározva

A mélységprofil 10 elemre adja meg a cink-bevonatos acéllemez összetevőinek intenzitását az eltelt idő vonatkozásában. Látható az alumínium görbéjének 1 és 2 secundum közötti

időintervallumban lévő csúcsa, a krómra (Cr) vonatkozó 0,4V-os detektorfeszültség-csúcs 2 másodperc alatt, az ólom közel 0,4 V-os jelintenzitás-maximuma 2 másodperc porlasztási időnél. Mind beljebb haladva a horganyzott rétegbe a cink mennyisége rohamosan emelkedik, ebből adódik az ábrán megfigyelhető 1V-os cink jelintenzitás-maximum, mely aztán a mérés 20 másodperce alatt állandósul.

Ábrázolt elemek	Elemző vonal hullámhossza [nm]
Króm (Cr)	425
Alumínium (Al)	396
Vas (Fe)	372
Szilícium (Si)	288
Ólom(Pb)	220
Ón (Sn)	318
Réz (Cu)	325
Cink (Zn)	335
Nitrogén(N)	149
Oxigén (O)	130

**5.táblázat.** A 10. ábrán szereplő elemek és a hozzájuk tartozó elemző vonalak hullámhosszai



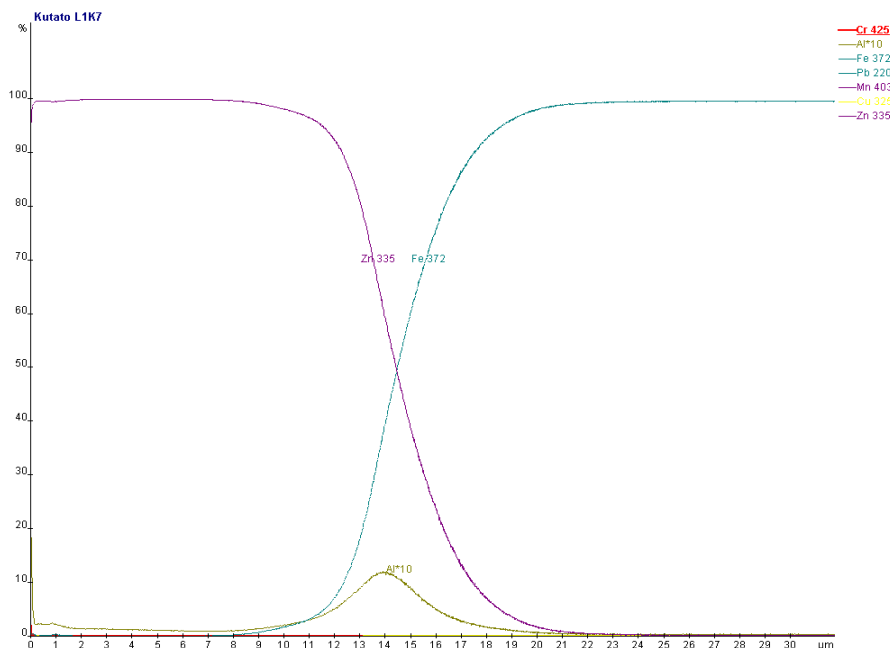
**11. ábra.** 2af/1 minta 8 elemre rögzített kvalitatív mélységprofilja

Ennél a felbontásnál az első 2,8 másodperc porlasztási idő alatt talált felületi rétegek minőségi analízisének kiértékelését látjuk, jól nyomon követhető az oxigén, szilícium, alumínium és ólomnak a felületen való kidúsulása, az ólom 0,1 V detektor feszültségénél és 0,4 szekundumnál maximumot ér el. Az oxigén intenzitás-maximuma 0,2 másodpercnél és 0,05 V alatt következett be, a szilícium a minta felületén volt legnagyobb mennyiségben detektálható, és végül az alumínium, ami 0,1 V feletti detektorjel-szintet ért el 0,2-0,3 másodperc porlasztási idővel.

### III.5 Kvantitatív mérésprofil

Mennyiségi mélységprofil felvételekor a mintát alkotó kémiai elemek százalékos összetételét ábrázoljuk a felülettől számított porlasztási mélység függvényeként [ $\mu\text{m}$ ], így leolvasható, hogy az adott elem milyen mélységből lett a plazmába porlasztva, és az ott jelen lévő anyagok mennyiségei között milyen százalékos arányban fordult elő.

Az itt látható kvantitatív mélységprofil három elemre lett felvéve: a cink, az alumínium és a vas rétegenkénti előfordulási gyakoriságát figyelhetjük meg:

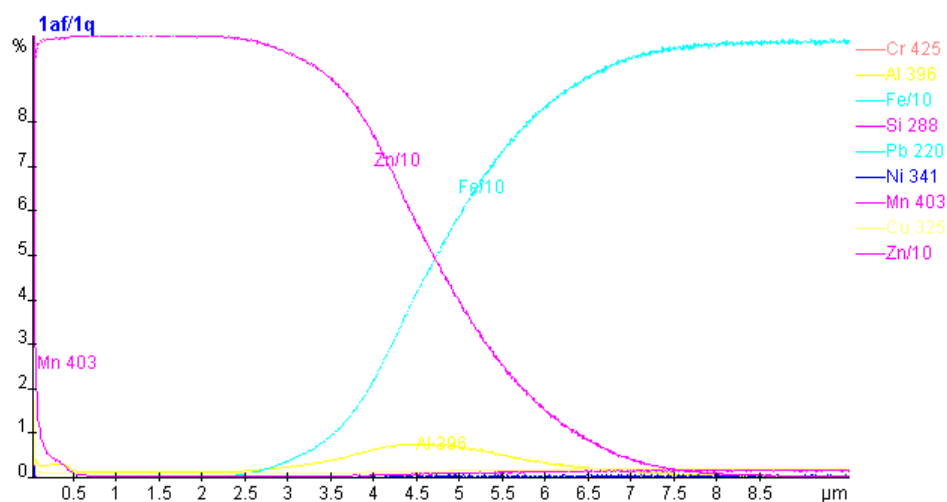


12. ábra. Cinkbevonatos acéllemez mennyiségi mélységprofilja [1.]

A mérés kezdetén a Zn, mint felületi bevonó réteg közel 100%-os koncentrációban szerepel, a porlasztás időbeni előre menetelével ez csökken, és a Fe mint alapfém koncentrációja a behatolási mélység növekedésével növekvő tendenciát mutat. A mélységprofilon található Al az átmeneti réteg. Így tehát a bevonat készítésekor egészen a minta felületéig felhordott rétegről van szó. A cink kráter mélységének növekedésekor, a cink koncentrációja állandósul, a két fém határfelületének átlépése után a vas mennyisége nagy mértékű növekedést mutat, és így a vasmátrixba léptünk. Az elkészült védőbevonat vastagsága  $25\mu\text{m}$ , az átmeneti réteg  $14,5\mu\text{m}$ -es mélységben található, az alumínium  $14\mu\text{m}$  mélységben található a legnagyobb mennyiségben.

1af/1q minta kiértékelésénél a cink és vas koncentrációkat az ábrázolás szemléletessége miatt 10-el osztottuk, a mélységprofil  $8,5\mu\text{m}$ -es krátermélységig rögzíti az elemek már ismertett tulajdonságait. A cink és vas közötti átmeneti réteg  $4,5\text{--}5\mu\text{m}$  közötti mélységben található, a bevonat maximális vastagsága  $8,5\mu\text{m}$ .

Az alumínium legnagyobb koncentrációban a  $4,5\mu\text{m}$ -es mélységben érzékelhető, itt található az alumínium görbe maximuma.



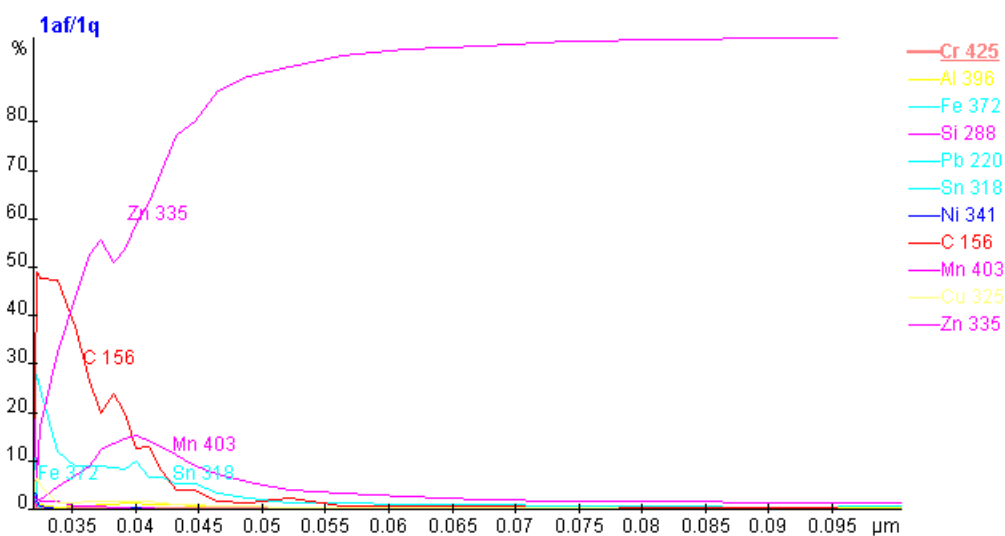
13. ábra. A mérés során felvett 1af/1q jelzésű minta mennyiségi mélységprofilja

Mellékletben szereplő cink-bevonatos acélminták bevonatvastagságára jellemző főbb mérési eredmények: (16-21. ábra)

Mintaazonosító	Átmeneti réteg vastagsága[ $\mu\text{m}$ ]	Bevonat teljes vastagsága [ $\mu\text{m}$ ]
2af/1q	0,85	13
cr7/1q	9	14
dr7/1q	9	14
er7/1q	9,5	16
j1k7/1q	6,5	14
k1k7/1q	5-5,5	10

6. táblázat. A méréskor kielemezett minták bevonataira jellemző legfontosabb adatok.

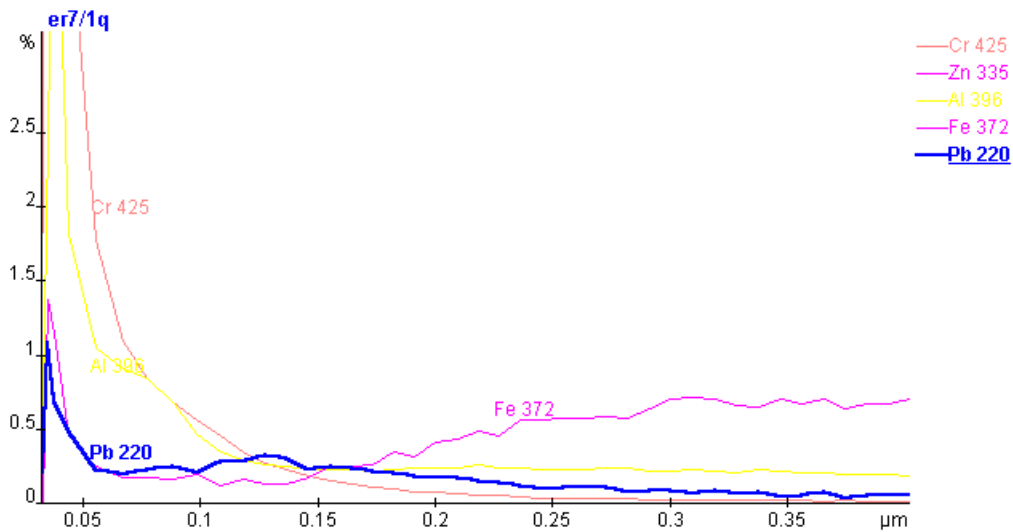
Cinkbevonatos acéllemez első 0,1  $\mu\text{m}$ -ere: A felületen található, nagy mennyiségű széntartalom – az úgynevezett felületi karbon- feltehetőleg olajos szennyeződésből, esetleg emulzióból eredeztethető, a felületre kirakódott elemek között ón, mangán és vas található, szembevető a cink ugrásszerűen növekvő koncentrációja a porlasztás előrehaladtával.



14. ábra. 1af/1q minta első 0,1 mikrométerének kvantitatív mélységprofilja

Kezdetben a jelenlévő atomok közel 50%-a szén, ez a mélységgel egyre csökken és 0,07  $\mu\text{m}$  felett ennél a felbontásnál már nem mérhető a mennyisége, a mangán maximális koncentrációját 0,04  $\mu\text{m}$ -es mélységben éri el körülbelül 15 százalékos töménységben, a 0,1  $\mu\text{m}$  egészen érzékelhető a jelenléte. Az ón szintén megtalálható a minta felületén, ahol 30%-os koncentrációt ért el, majd a mérés folyamán mind kisebb töménységben találkozunk vele, 0,04  $\mu\text{m}$ -nél mintegy 10%-át alkotja a jelenlévő atomoknak és a 0,1  $\mu\text{m}$  teljes vastagságában észlelhető.

A módszer mára a nanométeres tartományokban ( $10^{-9}$  m) való mérés lehetőségét kínálja és az ott lévő elemek feltérképezését is biztosítja. Ennek bizonyítékeként kiemelten szerepel az ólom (Pb) mérőgörbéje, amely 1% feletti koncentrációban található az első 50 nanométeren belül, 10-20 nanométeres mélységben a felülettől!



**15. ábra.** Az er7/1 minta felületének első 350 nanométeren jelen lévő atomok mennyiségi mélységprofilja



## **IV. Összefoglalás**

Összegzésként elmondható hogy a Glimm-kisülésű optikai emissziós elven működő spektrometriai analízis - ahogy az a lefolytatott mérésekből kiderült- a cinkbevonatú acéllemezek vizsgálatára - mint speciális vizsgálati területre- vonatkozó mérési módszer nagyon jó hatásokkal, és a mérési eredmények megbízhatóságát illetően kellő pontossággal alkalmazható minőségi és mennyiségi információval rendelkező mérési eljárás.

Alkalmazása mellett szól a mérés közbeni könnyű kezelhetősége, a mintadarab egyszerű cserélhetőségétől az analitikai program felhasználóbarát felépítéséig és viselkedéséig, valamint a mérések gyors ismételhetségnek a lehetősége, emellett megbízható pontossága, a kapott minőségi és mennyiségi mélységprofilok nagyfokú variálhatósága, szemléletessége.

A vizsgálati módszer kitűnően használható a horganyzott termékek bevonatának rétegvastagság-meghatározására és a fő alkotók melletti nyomelem-meghatározás céljára is. Létjogosultságát alátámasztja az ezen passzív korrózió-gátló bevonattal ellátott termékeknek a gyakorlatban való nagy számú elterjedtsége is.

A mérés megkezdése előtt a mintát a katódblokkon rögzítem. A gyári szoftver segítségével létrehozom az analitikai programot. A nagyfrekvenciás áram segítségével ködfény-kisülést hozok létre az anód és katód (minta) között. Az így keletkezett hideg plazmába- melynek hőmérséklete lehet 5000 K is- a mintafületről atomok porlódnak, és a világító plazmába kerülve gerjesztődnek. A gerjesztett atomok fényt bocsátanak ki, és ezt az emittált fényt vezetem a spektrométer optikai rácsára, ahol hullámhosszuk szerint szétbontom őket. A nyaláb szétbontott sugarait a kilépőresekhez beépített fotoelektron-sokszorozókra képezem le, és a detektált jel alapján a –beépített kvantifikáló algoritmussal a minőségi információt mennyiségivé alakítom, és meghatározom a vizsgált összetevők százalékos mennyiségét adott rétegvastagságban. A mérés érzékenységét a detektor-feszültség állításával szabályozhatom.

Kalibrálásakor hiteles anyagmintákat (etalonokat) porlasztok a megadott ideig, majd nagy intenzitású elemző vonalaikat kiválasztva összefüggést keresek a vizsgálat alá vett elem, illetve elemek koncentrációja és fényintenzitása(ik) között. Ezt követően meghatározom, hogy a fényt kibocsátó atomok milyen mélységből kerültek a mintából a plazmába, és az elkészült mélységprofil kiértékelésével meghatározom az összetevők koncentrációját adott mélységben.

A mérési módszer ezen felhasználási területén kívül lehetőséget kínál bármilyen más fémbevonat vastagságának és összetevőinek pontos megismerésére, egy vagy akár több rétegre is, a rádiófrekvenciás működési elvű berendezés az elektromosan szigetelő tulajdonságú minták elemzését is biztosítja, így műanyag bevonattal ellátott fémek analitikai vizsgálata is megoldható a segítségével, felhordott festékek vastagsága és az adott festék kémiai összetétele is rövid idő alatt meghatározható, sőt a különböző alkotók felületi sűrűsége is.

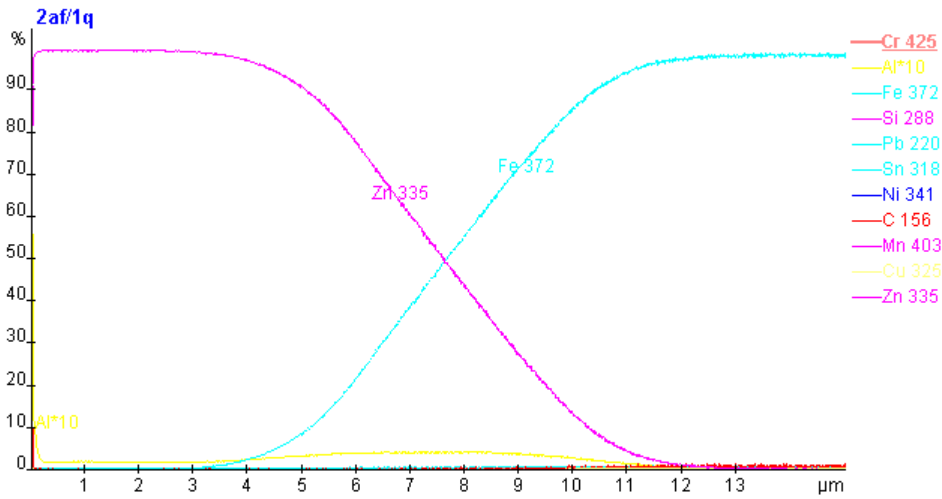
## **V. Irodalom**

1. Záray Gyula: Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai kiadó, 2006
2. Mika József- Török Tibor: Emissziós színeképlemezés, Akadémiai kiadó, 1968
3. Pallósi József – Richard Payling: Felületelemzési módszerek a fémiparban, Magyar kémikusok lapja, 2002. 57. évf. 10. szám:
4. Pallósi József – Szabó Mária: A ködfény-kisüléses optikai emissziós spektrometria gyakorlati alkalmazásai, Labinfo, 2004/3.
5. Thomas Nelis- József Pallósi : Glow Discharge as a Tool for Surface and Interface Analysis, Applied Spectroscopy Reviews, January 2006.
6. Richard Payling: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, Wiley & Sons, 1997

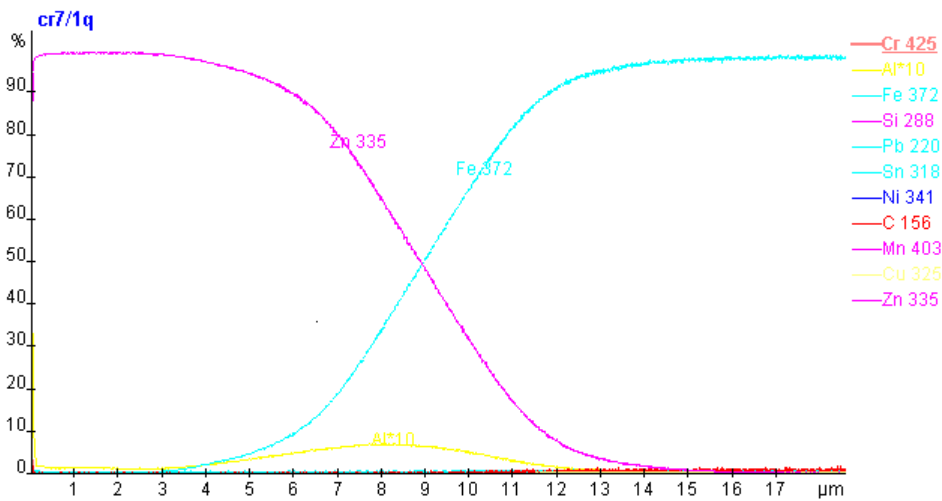
## **VI. Melléklet**

### **VI.1 Ábrajegyzék**

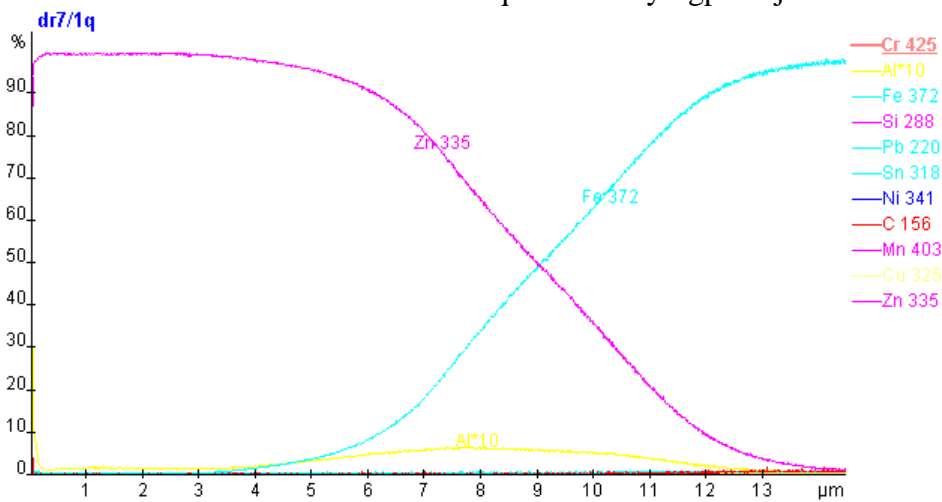
1. ábra. 4 mm belső anódátmérővel rendelkező Glimm- kisülésű sugárforrással, síkfelületű mintán létrehozott kráter profilja [1.].....	4
2. ábra. Optikai emissziós spektrométer felépítése [1.] .....	5
3. ábra. A Grimm-típusú sugárforrás felépítése [1.] .....	6
4. ábra. Acél, réz és alumínium tartalmú minták porlasztási sebessége a teljesítmény függvényében .....	8
5. ábra. GLV-2 A-79 minta kráteralakja .....	9
6. ábra. GLV-2 A-79 minta kráterének alakja eltérő porlasztási paraméterekkel.....	9
7. ábra. Az alumínium (Al) kalibrációs egyenese .....	11
8. ábra. A króm (Cr) másodfokú kalibrációs görbéje.....	11
9. ábra. Cinkbevonatos acéllemez GD-OES módszerrel 3 elemre meghatározott mélységprofilja [1.] .....	12
10. ábra. Cinkbevonatos acéllemez minőségi mélységprofilja 10 elemre meghatározva.....	12
11. ábra. 2af/1q minta 8 elemre rögzített kvalitatív mélységprofilja .....	13
12. ábra. Cinkbevonatos acéllemez mennyiségi mélységprofilja [1.].....	14
13. ábra. A mérés során felvett 1af/1q jelzésű minta mennyiségi mélységprofilja.....	15
14. ábra. 1af/1q minta első 0,1 mikrométerének kvantitatív mélységprofilja.....	15
15. ábra. Az er7/1q minta felületének első 350 nanométerén jelen lévő atomok mennyiségi mélységprofilja.....	16
16. ábra. 2af/1q minta mennyiségi mélységprofilja .....	19
17. ábra. cr7/1q minta mélységprofilja .....	19
18. ábra. dr7/1q minta mennyiségi mélységprofilja.....	19
19. ábra. er7/1q minta mennyiségi mélységprofilja .....	20
20. ábra. j1k7q minta mennyiségi mélységprofilja .....	20
21. ábra. k1k7/1q minta mennyiségi mélységprofilja .....	20
22. ábra. Zn kalibrációs egyenese .....	21
23. ábra. C kalibrációs egyenese .....	21
24. ábra. Cu másodfokú kalibrációs görbéje .....	22
25. ábra. Fe kalibrációs egyenese.....	22
26. ábra. Mn kalibrációs egyenese .....	23
27. ábra. Ni kalibrációs egyenese.....	23
28. ábra. Pb kalibrációs egyenese .....	24
29. ábra. Si kalibrációs egyenese .....	24
30. ábra. Sn kalibrációs egyenese .....	25
31. ábra. Porlasztási sebességek [4.] .....	25



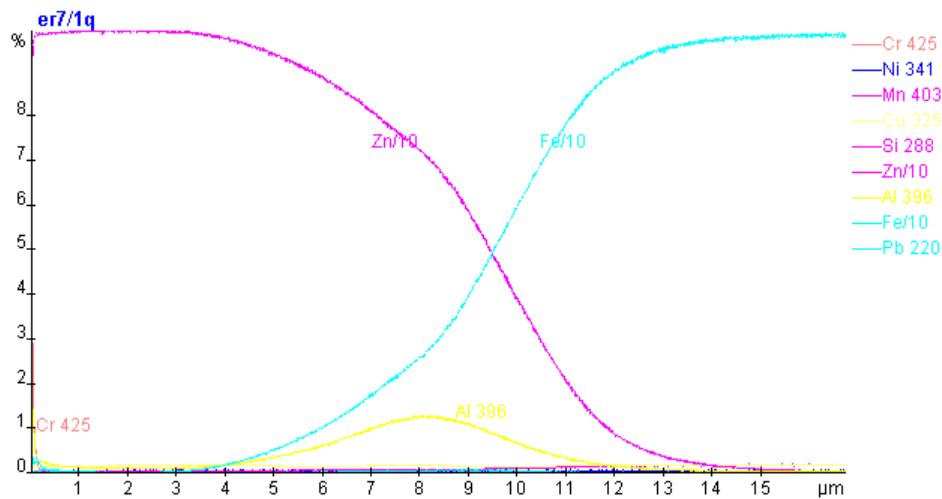
16. ábra. 2af/1q minta mennyiségi mélységprofilja



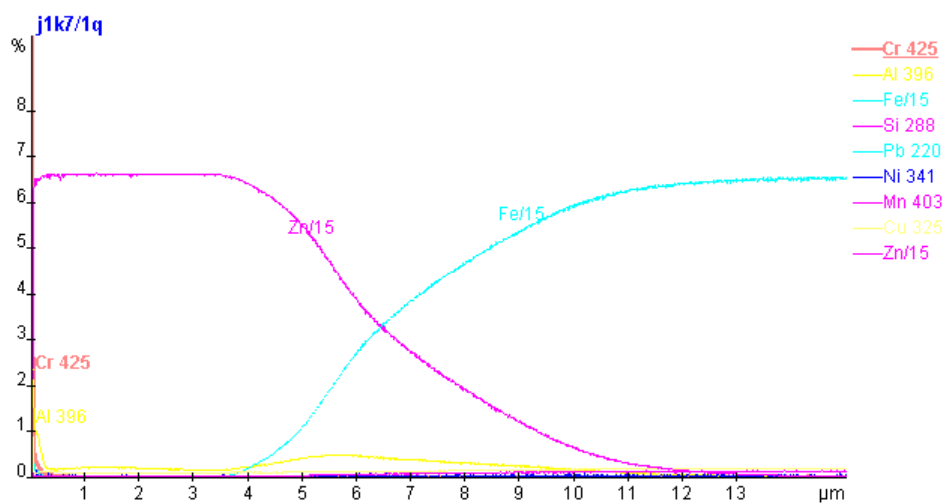
17. ábra. cr7/1q minta mélységprofilja



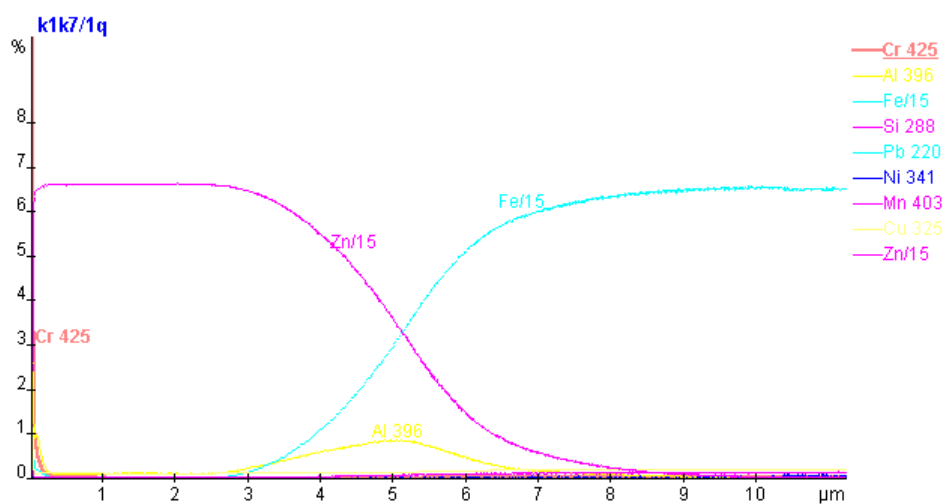
18. ábra. dr7/1q minta mennyiségi mélységprofilja



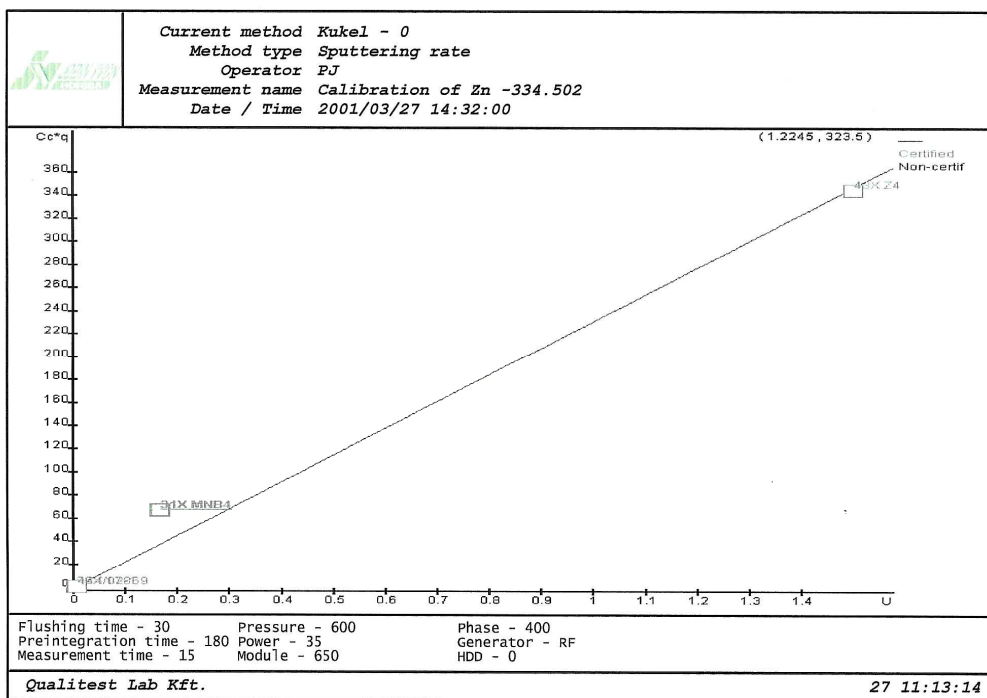
19. ábra. er7/1q minta mennyiségi mélységprofilja



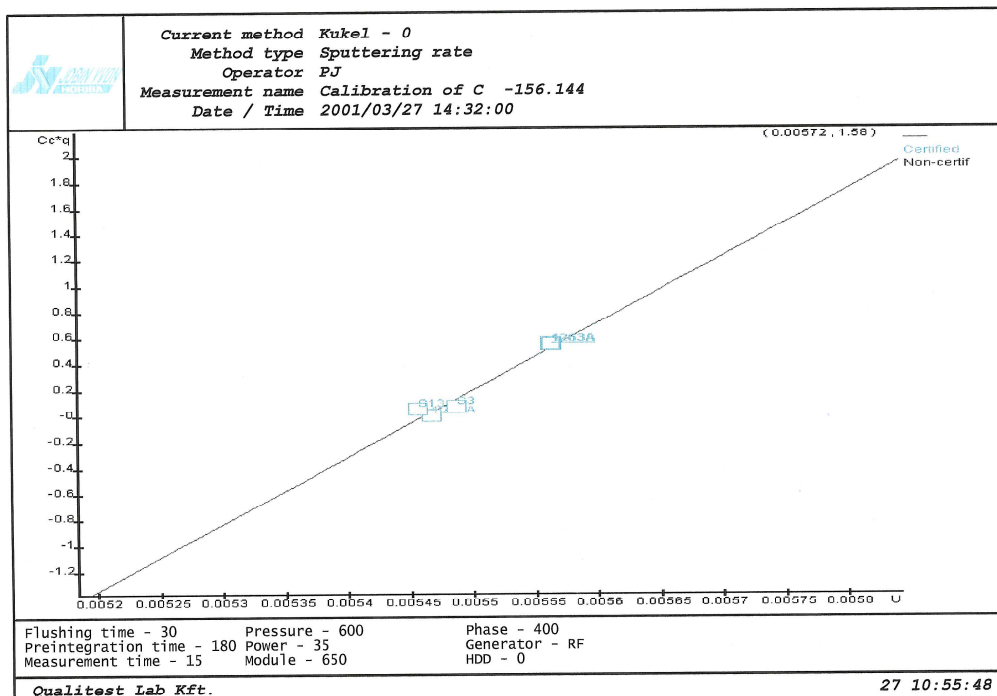
20. ábra. j1k7 minta mennyiségi mélységprofilja



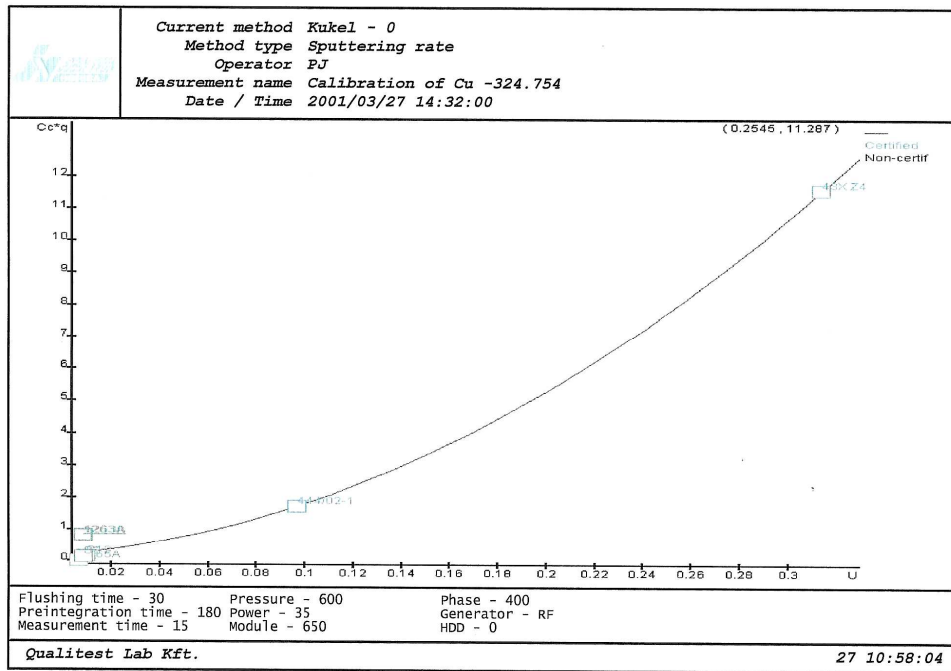
21. ábra. k1k7/1q minta mennyiségi mélységprofilja



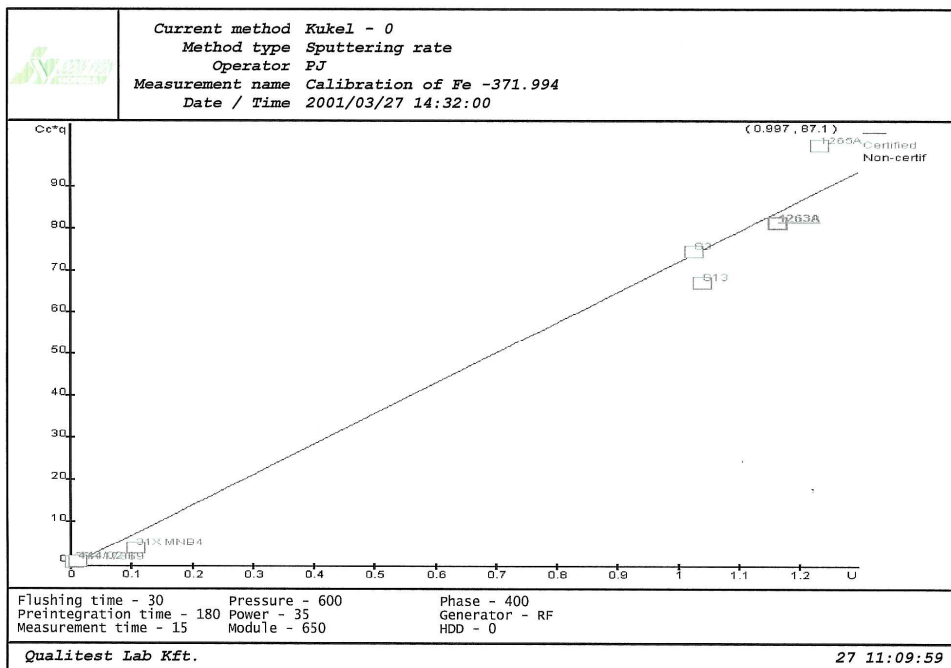
22. ábra. Zn kalibrációs egyenese



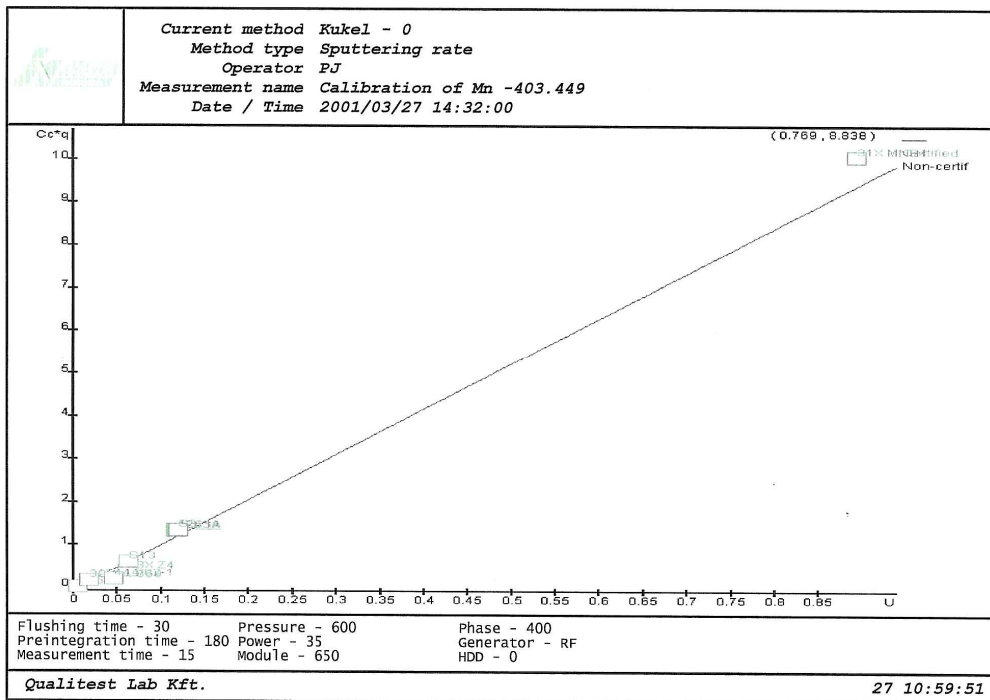
23. ábra. C kalibrációs egyenese



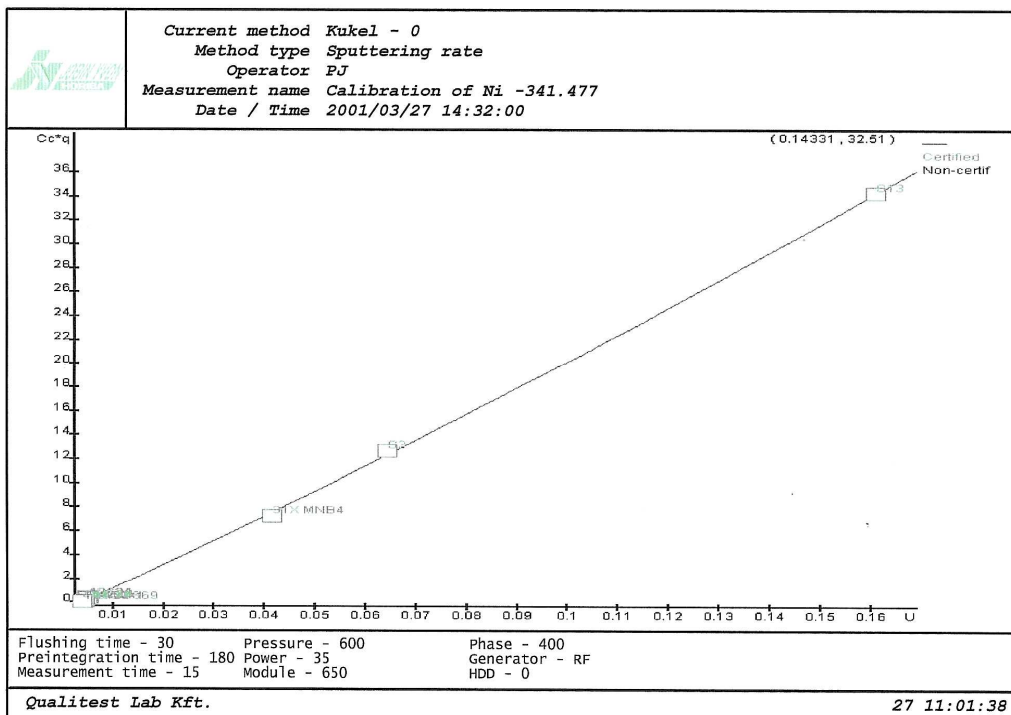
24. ábra. Cu másodfokú kalibrációs görbéje



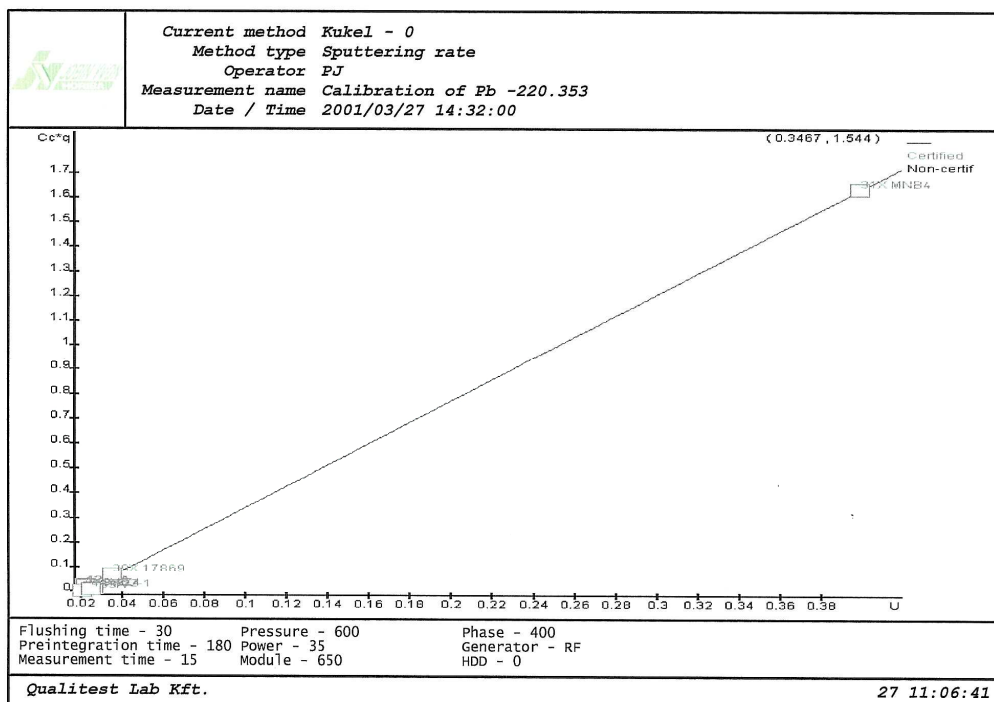
25. ábra. Fe kalibrációs egyenese



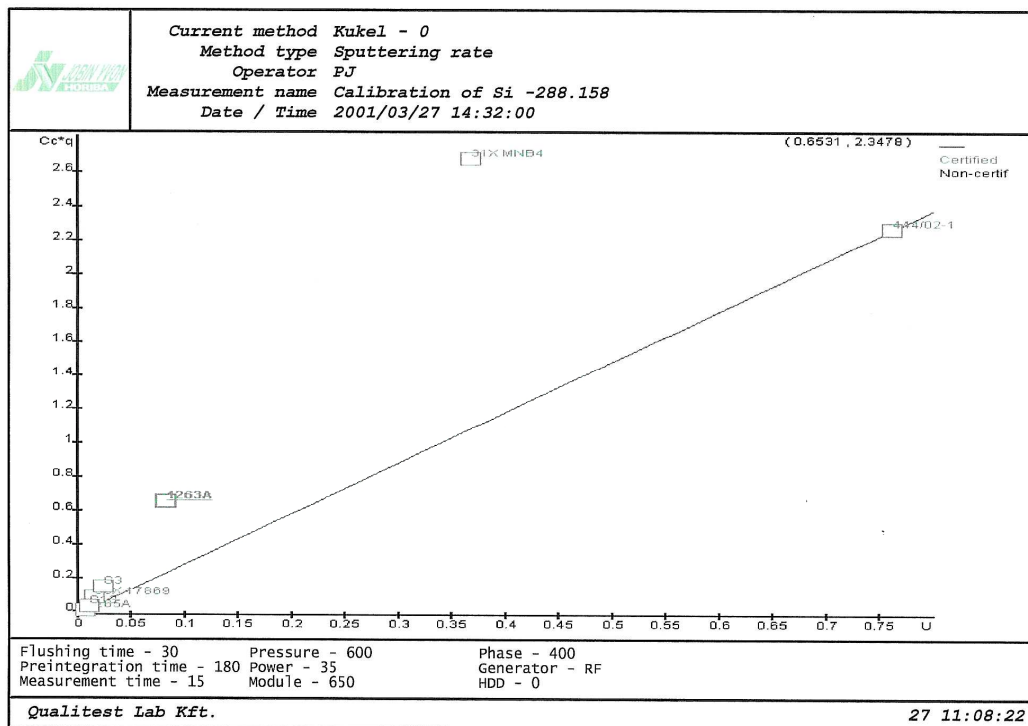
26. ábra. Mn kalibrációs egyenese



27. ábra. Ni kalibrációs egyenese

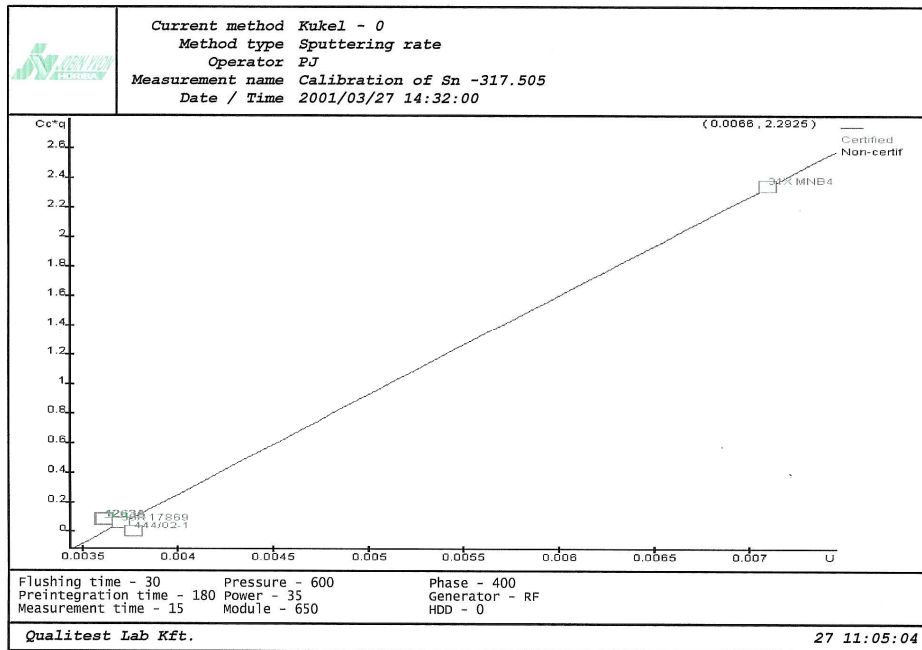


28. ábra. Pb kalibrációs egyenese

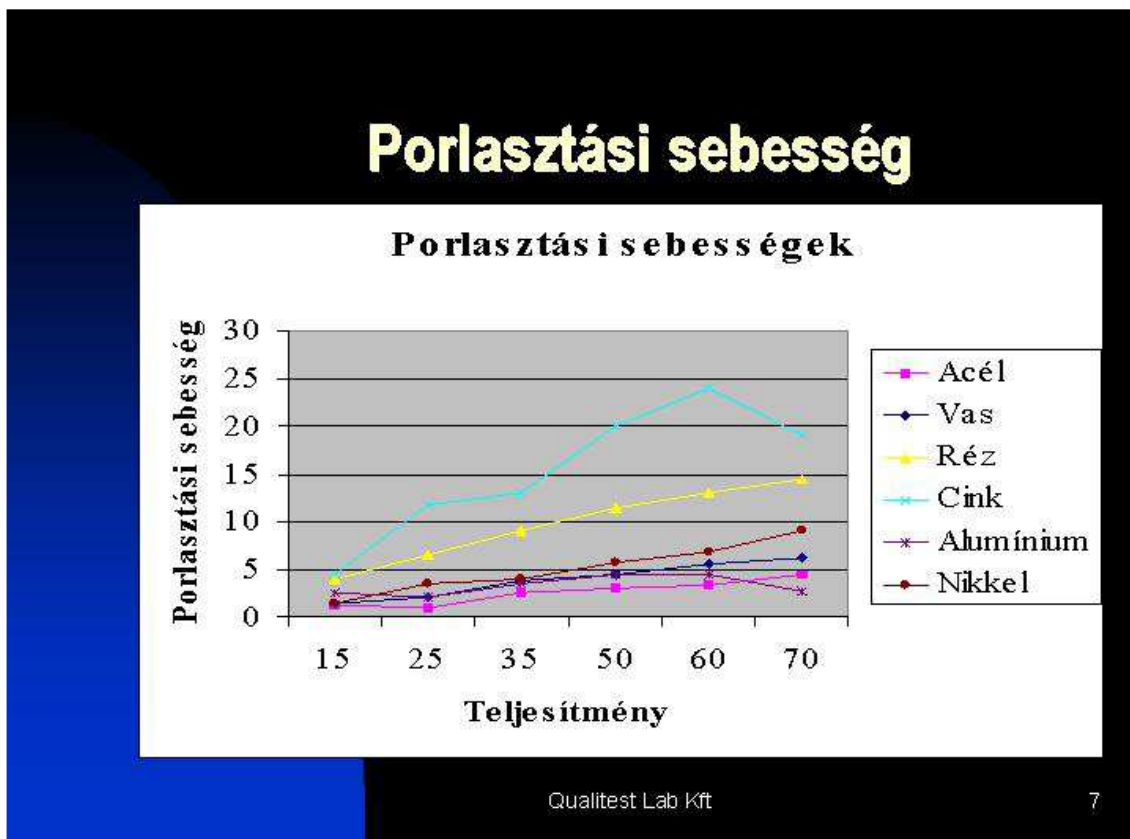


29. ábra. Si kalibrációs egyenese





30. ábra. Sn kalibrációs egyenese



31. ábra. Porlasztási sebességek [4.]

## **VII. Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni - témavezetőmnek- Dr. Pallósi Józsefnek a szakmai észrevételeit, a felkészítemre fordított figyelmét, a publikációi által nyújtott segítséget, és türelmét.

Dr. Német Bélának köszönöm, hogy felvállalta a belső konzulensi feladatokat, és észrevételeivel értékesebbé tette a szakdolgozatot.

Továbbá köszönöm Szabó Máriának a Qualitest-Lab. Kft. fejlesztőmérnökének szintén publikációja által nyújtott segítségét, valamint tanárainknak, munkatársainknak az igyekezetét, akik az évek során részt vállaltak abból, hogy ez a dolgozat elkészülhessen.