

Felület- és összetétel vizsgálat ködfény-kisüléses optikai emissziós spektrometriával

Pallósi József*

A GD(OE)S rövidítés, amivel ezt a spektrometriai ágat jelölni szokták, az angol Glow Discharge (Optical Emission) Spectrometry elnevezésből származik. Bár a ködfénykisülés (illetve parázkisülés vagy Glimm-kisülés, ahogy Magyarországon az elnevezés elterjedt) jelenségét már 1968 után alkalmazni próbálták analitikai célra, a Grimm-lámpa néven említett gerjesztőforrás csak a 90-es években vonult be igazán az anyagvizsgálatok körébe, és 1997-ben a rádiófrekvenciás gerjesztés gyakorlatban is alkalmazható megvalósítása kiterjesztette a vizsgálható minták körét a nemvezető anyagok területére is.

A GDS technika

A GD-OES technika jövője nagymértékben függ a piaci kereslettől és a más technikák fejlődésétől. Új ötleteket szerezhethetünk és közvetlenül is átvehetünk dolgokat más módszerektől. A jövőben lehetőség nyílik hibrid rendszerek létrejöttére más technikákkal, mint ahogy ilyenek már léteznek, vagy fejlesztés alatt vannak.

A nemzetközi szabványosítási szervezet, az ISO/Technical Committee 201/Sub Committee 8 (GDS) hamarosan befejezi a második nemzetközi szabványt a cink/alumínium bevonatokról. Több szabványt is kibocsátanak, nevezetesen a nemvezető bevonatokról.

A bizottságra egyre több laboratórium gyakorol nyomást annak érdekében, hogy az analízis és az eredményközlés helyi, nemzeti vagy nemzetközi szabványait hangolják össze. Ez a nyomás a gyártókat arra készíti, hogy az analitikai módszerek és eredményközlések jobban és jobban megfeleljenek ezeknek a szabványoknak. A sürgető terület a mérési bizonytalanságok megadása. Például a jövőben többé nem lesz elégséges sok esetben az egyszerű eredmény és a szórás közlése, hanem szükségessé válik az eredmény és a mérési bizonytalanság vizsgálata is.

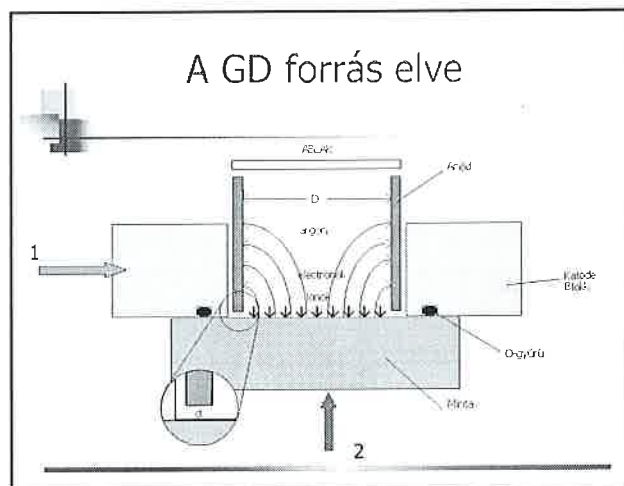
A GD-OES technika egy kiforrott technika. Ezt a plazmával és kulcsparamétereivel kapcsolatos ismereteink szintjéből is lehet látni, valamint a kereskedelmi készülékek nagy teljesítőképességéből és a jelenlegi alkalmazások széles választékából. A GD-OES berendezések eladása folyamatosan növekszik, ahogy ez az elemzési módszer egyre szélesebb körben válik ismertté és elfogadottá, különösen a felületvizsgálatok területén.

A hosszú ideje GD méréssel foglalkozó embereket továbbra is elbűvöli ez a technika. A GD közösséghez csatlakozó új szakemberek új ötletekkel és intuíciójukkal erősítik a technikát. De még sok tennivaló marad. Még sok ötlet van a készülékfejlesztéssel kapcsolatban. Még sokat kell megtudnunk a csodálatos plazmáról és sok analitikai kihívás marad, különösen az új alkalmazások területén.

A mérés elve és a mérőberendezés felépítése

A síkfelületű, kör vagy négyzetes alakú mintát egy vákuumkamra egyik oldalához rögzítjük. A kamrát kis nyomású inert gázzal, az esetek többségében argonnal töltjük fel. A minta felületétől 0,1 – 0,3 mm távolságra egy kör alakú, 2,0 – 8,0 mm átmérőjű anódot helyezünk el. Az anód és a vezető minta közé kapcsolt 400 – 1000 V elektromos feszültség (DC üzemmód) vagy pedig a 13,56 MHz, a 27,12 MHz, illetve a 40,68 MHz frekvenciájú rádiófrekvenciás tér Glimm-kisülést indít az anód és a minta felülete közötti térben (1. ábra).

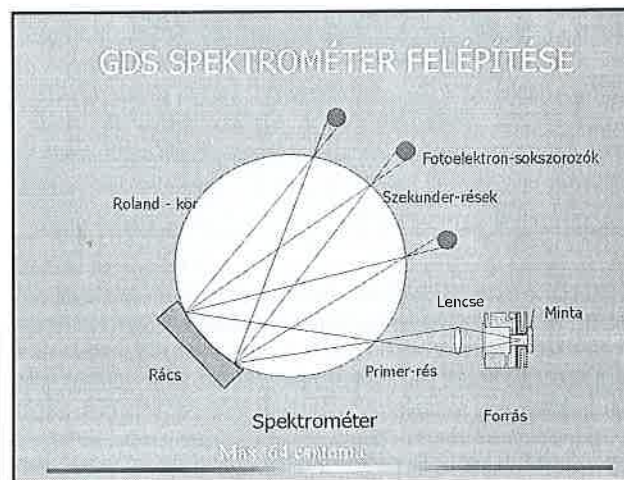
A kisülés hatására a minta felületéről atomok porlasztódnak be a kisülési tér (hideg!) plazmájába, itt gerjesztett állapotba kerülnek és fényt



1. ábra. A gerjesztőforrás felépítése

bocsátanak ki. A fénysugárzás atomszínkép jellegű, azaz viszonylag vonalszegény és széles koncentráció tartományban lineáris az összefüggés a koncentráció és az intenzitás között.

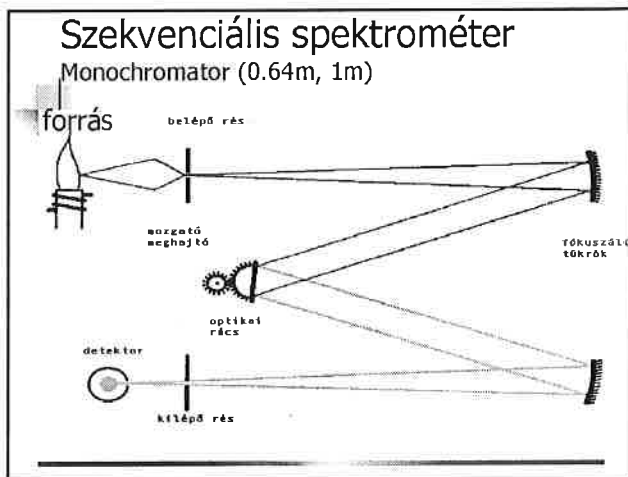
A keletkezett fényt a cső alakú anódon keresztül egy optikai emissziós spektrométer rácsára vezetjük, amely a fénnyalábót hullámhossz szerint felbontja és a spektrumot egy körív mentén elhelyezett detektorok leképezik (Paschen–Runge-spektrométer). A beépített detektorok mérik az egyes elemek által kisugárzott fény intenzitását, majd ebből – a nemzetközi etalonokkal történt kalibrálás után – a koncentráció kiszámítható. Ezen polikromátoros vagy szimultán mérőberendezéssel időben egyszerre lehetséges a mintában lévő elemek mérése, de csak azoké, amelyek fénysugárzásának mérésére a detektorokat beépítettük (2. ábra).



2. ábra. Optikai emissziós spektrométer felépítése

Lehetség van monokromátor alkalmazására is (3. ábra), hiszen homogén minta esetén a minta leporlasztásával állandóan pótoljuk a plazmában az elemeket, így időben egymás után mérhetjük a különböző elemek fénysugárzásának intenzitását, azaz a koncentrációját. Ezen szekvenciális spektrométerrel (Czerny–Turner-spektrométer) egy univerzálisan alkalmazható berendezést kapunk.

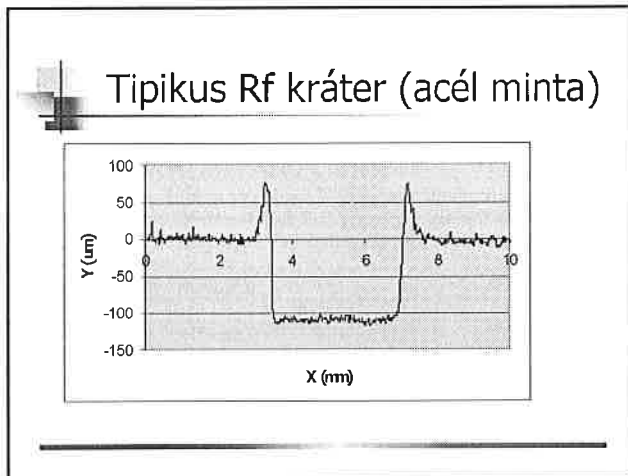
*Dr., okl. fizikus; Qualitest Lab Kft., Dunaújváros; e-mail: jpallosi@lab.dunaferr.hu



3. ábra. A monokromátor mérési elve

Ha a Glimm-kisülést bekapcsoljuk, akkor a minta anóddal szembeni felületéről folyamatosan beporkasztja a minta anyagát a plazmába. A porlasztás helyén egy kráter keletkezik, amely a kisülés során folyamatosan mélyül, azaz a minta egyre mélyebb rétegeiből kerülnek atomok a világító plazmába, így lehetőség van a különböző mélységben lévő rétegek összetételének meghatározására is.

A gyártó cégek által a mérőprogramokba beépített ún. kvantifikáló algoritmust felhasználva kiszámíthatjuk, hogy a porlasztás során az idő múlásával a minta felületől számítva milyen mélységből származnak az atomok, így lehetőség van a mélységprofil mérésére (4. ábra).



4. ábra. Glimm-kisülés hatására keletkezett kráter a minta felületén

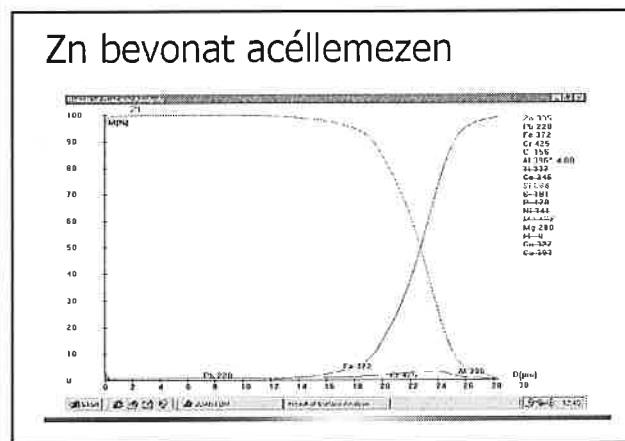
Az elmondottakból következik, hogy a spektrométer használata előtt kétféle kalibrációt kell hiteles anyagmintákkal elvégezni: Egyrészt összefüggést kell keresni az adott hullámhosszúságú fény intenzitása és a fényt kibocsátó kémiai elem koncentrációja között. Ez a szokásos, minden spektrometriai elemzéskor használatos módszer. Másrészt, a csak itt használatos különleges eljárással meg kell határozni azt is, hogy a mérés során éppen a minta milyen mélységű rétegeből származnak azok az atomok, amelyek a mért fényintenzitást kibocsátják.

Ez meglehetősen bonyolult, hiszen a különböző összetételű anyagok az adott gerjesztés hatására azonos idő alatt különböző mennyiségben (vastagságban) porlódhatnak le az anóddal szembeni területről, azaz a kráter képződésének sebessége különböző lesz. Így ebben a másféle „kalibrációban” meg kell mérni az egyes anyagfajtákra jellemző és a számításoknál majdan használható mennyiséget az ún. sputtering rate (= porlódási, leszakadási arány) értéket. Ezt oly módon tehetjük meg,

hogy a különböző összetételű nemzetközi standardokat rögzített gerjesztési paraméterekkel és meghatározott ideig porlasztjuk, majd megmérjük a keletkezett kráter mélységét mikronos pontossággal. A mérésekből számított „mélység/mérési idő” mennyiséget a készülék szoftverébe beírva, a program a beépített, szabadalmaztatott algoritmus segítségével kiszámítja, hogy az adott kémiai összetételű minta esetén az előző mérések során rögzített gerjesztési paraméterekkel végzett mérés során éppen milyen mélységből származnak a fényt kibocsátó atomok.

Tehát a mérés során kapott mélységprofil, amely a mérési idő függvényében ábrázolja az egyes elemekre mért jelet (intenzitás, feszültség) átszámítjuk a kalibrálások alapján a mélység függvényében ábrázolt koncentrációvá (5. ábra).

Ez már az igazi mélységprofil!

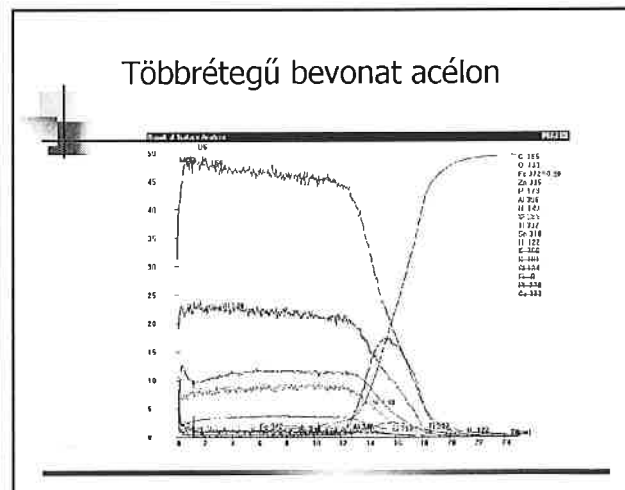


5. ábra. A mélységprofil kiszámítása

Külön érdekessége a módszernek a viszonylagos mátrixfüggetlenség. Ez elsősorban abból adódik, hogy – mint fentebb említettem – a színek atomszínek jellegű.

Az alkalmazási területek miatt ennek rendkívüli jelentősége van, hiszen ha például egy horganyzott acéllemez vizsgálunk, akkor először cink mátrixban kell meghatározni a vasat, mint nyomelemet majd, amikor a kráter mélysége olyan nagyra nőtt, hogy átértünk a bevonaton, akkor már vas mátrixban a cinket, mint nyomelemet kell analizálni. Természetesen az összes többi alkotót a mérés során végig mérni kell mind a két mátrixban.

Ha a porlasztásra egyenfeszültséget alkalmazunk (DC üzemmód), csak elektromosan vezető anyagú minták összetételét, illetve különböző mélységben lévő rétegek összetételét határozhatjuk meg.



6. ábra. Többrétegű bevonat mélységprofilja

Ha a porlasztásra rádiófrekvenciás teret használunk (RF üzemmód), akkor a vezető anyagokon kívül a nemvezető, szigetelőanyag minták összetételét illetve rétegfelépítését is vizsgálhatjuk (6. ábra).

A vázolt felépítésű optikai emissziós spektrométerrel a Glimm-kisülés adta lehetőségekkel élve különböző, széleskörűen alkalmazható és egészen speciális felhasználási területek jelölhető ki.

A GDS mérés technika alkalmazása

Általános alkalmazási lehetőségek

- Különböző bázisú fémötvözetek összetételének meghatározása. (A hétköznapi ötvözetektől az extrém anyagokig.)
- Fémbevonatok vastagságának és összetételének meghatározása fém szubsztráton.
- Többrétegű fémbevonat vastagságának és összetételének meghatározása.
- Műanyag bevonatok vastagságának és összetételének meghatározása fémeken.
- Fémek felületi szennyezettségének vizsgálata (vastagság és összetétel).
- Passzíváló bevonatok vizsgálata.
- Korrosziós rétegek összetételének, mélységprofiljának és vastagságának mérése.
- Festett felületeken a festék vastagságának és összetételének vizsgálata.
- Különböző rétegek összetételének meghatározása a felülettől számított mélység függvényében.
- Különböző elemek eloszlásának mérése a mélység függvényében.
- Fémes és nemfémes elemek koncentrációjának és eloszlásának meghatározása a felületen.

Felületek, felületi bevonatok elemzése a gyártási folyamat irányítására, a hibalehetőségek kiszűrésére valamint a végtermékek minőségének ellenőrzése

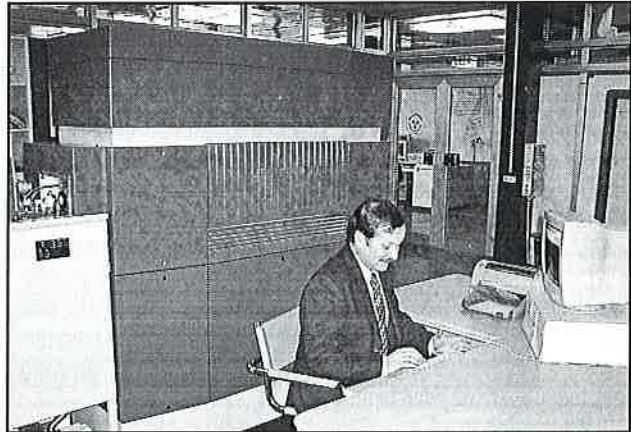
- Alumínium + cink réteggel bevont acéllemezek bevonatainak vizsgálata. A rétegek vastagságának, felületi sűrűségének meghatározása, valamint összetételének mérése különböző mélységekben.
- Galvanizált acéllemezek bevonatainak vizsgálata.
- Műanyag bevonatú fémllemezek bevonatainak vizsgálata.
- Festett fémllemezek bevonatának vizsgálata.
- Gépiparban és szerszámgépiparban alkalmazott kemény bevonatok (TiCN-TiC) összetételének, felületi sűrűségének és mélységprofiljának meghatározása.
- Nagymélységű vizsgálatok: karburizált vastag rétegek vizsgálata egészen 5 mm vastagságig.
- Kataforézissel felvitt védőbevonatok összetételének, mélységprofiljának kimérése.
- Előfestéssel kezelt acéllemezek bevonatának vizsgálata.
- A félvezetőiparban használatos többrétegű, szilícium szerkezetek összetételének, rétegszerkezetének meghatározása.
- A félvezetőiparban használatos, szilíciumra felvitt BPSG (bór-foszfor-szilícium üveg) rétegvastagságának és összetételének analízise.
- A korroszióvédelmi technikákban használatos CrN és NiP, valamint a kombinált CrN/NiP rétegek vastagságának, összetételének és homogenitásának vizsgálata.
- Üvegek, üvegbevonatok összetételének meghatározása a mélység függvényében.
- Műanyag felületekre gőzöléssel felvitt fémrétegek vastagságának, homogenitásának és összetételének vizsgálata.

Kutatások: új termékek kifejlesztéséhez, a meglévők korszerűbbé és piacképesebbé tételéhez kapcsolódó vizsgálatok

Valamely termékek gyártása, fejlesztése során fellépő elméleti vagy

technológia jellegű problémák tisztázását segítő méréseket lehet elvégezni mind az összetétel meghatározása, mind a felületek tulajdonságainak vizsgálata, mind az anyag(ok)ban jelenlévő mm nagyságrendű zárványok, hibahelyek egyedi vizsgálatára.

Külön érdekesség az RF gerjesztés használatával az ásványi vagy fémföld csiszolatok speciális helyeinek mélységi összetétel-vizsgálata.



7. ábra. Az elmondottak megvalósítása: a Jobin Yvon JY 10000 GDS spektrométer

Összefoglalás

A GDS spektrométer üzembeállításával a Qualitest Lab. Kft. az eddigi elemzési módszerek mellett új, nagy teljesítményű, széleskörűen alkalmazható elemzési eredményeket nyújtó összetétel és felületanalitikai vizsgálati eljárást honosított meg. Az üzembe helyezett Jobin Yvon JY 10000 GDS spektrométer (7. ábra) RF gerjesztésű, 29 csatornát tartalmazó 1m sugarú polikromátorból és a hozzá csatlakoztatott 1m sugarú monokromátorból áll.

Meghatározhatjuk különböző bázisú fémötvözetek összetételét, ha az adott alapfém elemző vonala a berendezésbe be van építve, vagy a monokromátoron beállítható. Rádiófrekvenciás gerjesztés esetén ebbe beleértendő a nemfémes elemek és a nemfémes (nemvezető) minták is. Ezen multibázisú alkalmazás széles körű lehetőséget biztosít a különböző, egészen speciális összetételű fémötvözetek elemzésére is.

A Glimm-kisülés plazmájában gerjesztett atomok színképének vonalai széles intenzitástartományban lineáris mérőgörbét adnak. A nagysebességű detektálórendszereket és a detektorokra adott feszültség szabályozását felhasználva minden nyom- vagy főalkotó elem koncentrációjának meghatározásához az elem ugyanazon színképvonala alkalmas lehet. Rádiófrekvenciás gerjesztést használva ez alkalmazható vezető és nemvezető anyagú minták esetén is.

A felületi rétegek összetételének, mélységprofiljának vizsgálatán kívül természetesen lehetőség van a rétegek vastagságának és felületi sűrűségének mérésére.

Spektrométerünk jellemzői:

A vizsgálható maximális mélység kb. 0,1 mm.

A mélységprofil felbontása 10 nm körül van.

A mélységprofil relatív pontossága 5 %.

Vizsgálható koncentrációtartomány: 100% – 0,0001% (elemtől függően).

A réteg összetételének meghatározási relatív pontossága 6%.

Irodalom

R. Payling, D.G. Jones and A. Bengtson (Eds): Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, John Wiley & Sons, Chichester (1997), pp. 70-76.