

Profilowa analiza składu chemicznego metodą GDOES

M. Skrzypczak ^a, P. Boryło ^b, M. Staszuk ^c, B. Tomiczek ^d

^a Absolwent Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe „Zaawansowanych Materiałów Inżynierskich”
email: miro.skrzypczak@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: paulina.borylo@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email:marcin.staszuk@polsl.pl

^d Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Przetwórstwa Materiałów Metalowych i Polimerowych
email: blazej.tomiczek@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono jedną z metod spektroskopowych – optyczną spektrometrię emisyjną z wyładowaniem jarzeniowym (GDOES). Omówiono także możliwość jej wykorzystania do wykonywania profilowych analiz składu chemicznego.

Abstract: This paper presents one of the spectroscopic methods – glow discharge optical emission spectrometry (GDOES). The possibility of its use for the performance analysis of the chemical composition profile has been analysed.

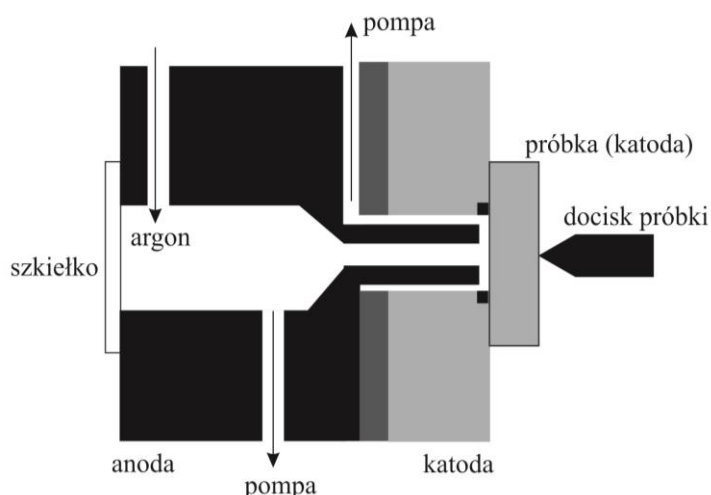
Słowa kluczowe: optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym, analiza profilowa, GDOES.

Keywords: glow discharge optical emission spectrometry, profile analysis, GDOES.

1. WPROWADZENIE

Optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym (z ang.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GDOES*) jest uniwersalną metodą badania składu chemicznego materiałów przewodzących i nieprzewodzących prąd elektryczny. Metoda GDOES została opracowana w 1968 r. przez W. Grimm'a. Wyładowanie jarzeniowe realizowane jest w komorze (zwanej lampą Grimma), której obudowa stanowi anodę, a badana próbka jest katodą. Lampę Grimma schematycznie przedstawiono na rysunku 1. Emitowane w czasie wyładowania jarzeniowego światło trafia na monochromator (lub inne urządzenie umożliwiające analizę widma), a następnie poddane jest analizie komputerowej [1-4].

Metoda GDOES umożliwia badanie składu chemicznego oraz wykonanie analizy profilowej. Analiza składu chemicznego wymaga opracowania tzw. krzywej wzorcowej, umożliwiającej określenie zależności pomiędzy natężeniem linii spektralnej charakterystycznej dla danego pierwiastka, a stężeniem tego pierwiastka w badanej próbce. Wykonanie analizy profilowej wymaga znajomości szybkości roztwarzania próbki, dopasowanie jej do wyników analizy składu chemicznego pozwala na określenie zmian składu chemicznego na przekroju badanej próbki [3-4].



Rysunek 1. Schemat ideowy lampy Grimma [1]

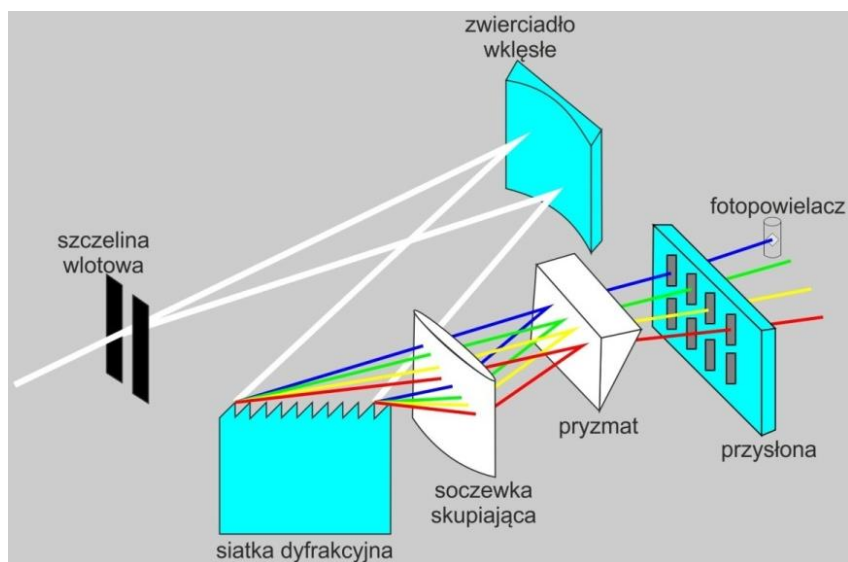
Figure 1. Schematic diagram of the Grimms glow discharge lamp [1]

Parametry procesu to: ciśnienie argonu w komorze roboczej (wynoszące $13,3 \div 8000$ Pa), natężenie prądu (do 300 mA) oraz napięcie (do 2000 V). W przypadku badania próbek nieprzewodzących plazma wzbudzana jest prądem przemiennym o częstotliwości radiowej (13,56 MHz). Anoda ma średnicę od 4 do 8 mm – średnica próbki musi być znacznie większa ze względu na konieczność jej intensywnego chłodzenia. Zdolność rozdzielcza spektroskopu to $2 \div 10$ nm [1-4].

2. ANALIZA WIDMA

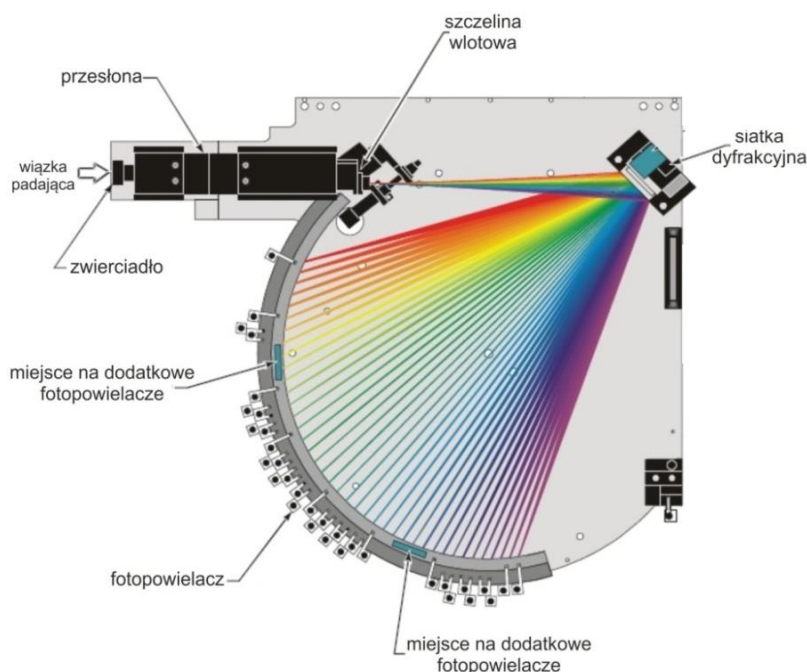
Analizę widma w metodzie GDOES można wykonać za pomocą monochromatorów, polichromatorów lub detektorów półprzewodnikowych. Monochromator pozwala na wydzielenie pojedynczej długości fali wychodzącej z pojedynczej szczeliny wyjściowej.

Umożliwia detekcję promieniowania z zakresu 160÷500 nm. Zasadę działania monochromatora przedstawiono na rysunku 2. Promieniowanie po przejściu przez szczelinę wlotową kierowane jest na zwierciadło, które odbija je w kierunku ruchomej siatki dyfrakcyjnej. Promieniowanie z siatki dyfrakcyjnej pada na soczewkę skupiającą, a kolejno na pryzmat. Następnie promieniowanie o konkretnej długości fali kierowane jest ku odpowiedniej szczelinie wyjściowej (przysłona), za którą znajduje się detektor (fotopowielacz). Zaletą monochromatorów jest łatwość zmiany badanej długości fali oraz wysoka precyzja oraz niska cena układu pomiarowego. Wadą jest długi czas badania. Kolejnym stosowanym rozwiązaniem jest polichromator, który umożliwia analizę wielu długości fali jednocześnie. Możliwe jest to dzięki użyciu wielu szczelin wyjściowych i detektorów. Polichromator pozwala na analizę widma z zakresu 170÷850 nm. Najpopularniejszym rozwiązaniem jest tzw. okrąg Rowlanda (rys. 3). W okręgu Rowlanda promieniowanie jest wstępnie rozszczepiane na pryzmacie po czym pada na siatkę dyfrakcyjną. Uzyskane w ten sposób wiązki promieniowania przechodzą przez szczeliny wyjściowe umieszczone na okręgu. Rozmieszczenie szczelin zależy od oznaczanych pierwiastków oraz wybranych linii analitycznych. Jest to niejako wada tego rozwiązania, ponieważ linie analityczne wybrane muszą być już na etapie produkcji spektrometru. Zaletą polichromatorów jest możliwość wykonania analizy dla wielu pierwiastków jednocześnie, co znacznie skraca czas badania. Ostatnim stosowanym rozwiązaniem pozwalającym na analizę widma otrzymanego w czasie badania, jest wykorzystanie matryc fotodiodowych jako detektorów. Matryce fotodiodowe zbudowane są z elementów fotoczułych, które wysyłają sygnał elektryczny zależny od intensywności padającego światła. Pojedynczy element fotoczuły nazywany pikselem cechuje się bardzo małymi rozmiarami. W pojedynczym detektorze znajduje się wiele tysięcy pikseli ułożonych w rzędach. Analiza sygnałów pochodzących z poszczególnych pikseli umożliwia identyfikację badanych materiałów [3-5].



Rysunek 2. Schemat działania monochromatora [5]

Figure 3. Diagram of the monochromator [5]



Rysunek 3. Schemat działania okręgu Rowlanda [5]

Figure 3. Diagram of the Rowlands circle [5]

3. SZYBKOŚĆ ROZPYLANIA

W celu wykonania analizy ilościowej konieczna jest znajomość szybkości rozpylania próbki. Obliczyć ją można z prostego równania (1). GDOES pozwala na rozpylanie próbki z szybkością $1\div 100\text{nm/s}$. Znajomość szybkości rozpylania umożliwia także prowadzenie analizy profilowej [2].

$$q = C_q I (U - U_0) \quad (1)$$

gdzie:

q – szybkość rozpylania;

C_q , U_0 – stałe zależne od materiału katody, rodzaju użytego gazu roboczego, geometrii komory roboczej;

U – napięcie wyładowania;

I – natężenie prądu wyładowania.

4. OPTIMALIZACJA KSZTAŁTU KRATERU

Dobór odpowiednich parametrów procesu rozpylania ma szczególne znaczenie w przypadku badania powłok wielowarstwowych. Ważne jest aby każda poszczególna warstwa była rozpylana z podobną szybkością. Warunki takie można uzyskać w przypadku stosowania elektrod o średnicy 4 mm. Dla większych średnic uzyskanie optymalnych warunków jest wręcz niemożliwe, ponieważ wymaga to zwiększenia mocy (konieczność rozpylenia znacznie większej powierzchni). Z kolei zwiększenie mocy wymaga poprawy układu chłodzącego, co naraża wielu trudności. Dla optymalnych parametrów w próbce

powstaje krater (rys. 4) o stosunkowo prostych ściankach, co zapewnia poprawne przeprowadzenie analizy profilowej [3, 6].



Rysunek 4. Prawidłowy kształt krateru powstałego w trakcie badania metodą GDOES [6]

Figure 4: The correct shape of the crater formed during GDOES method tests [6]

5. ZASTOSOWANIE GDOES

Ze względu na szybkość i prostotę badania spektroskopii GDOES znajduje szerokie zastosowanie w różnego rodzaju laboratoriach zakładowych. Należy zaznaczyć, iż w laboratoriach takich z reguły bada się materiały o podobnych składach chemicznych, co pozwala stosować jedynie kilka „metod” i spektrometry wyposażone w mniejszą ilość linii analitycznych, co obniża cenę samego urządzenia. GDOES wykorzystywany jest także do analizy składu chemicznego i analizy profilowej różnego rodzaju powłok. Metoda GDOES znajduje zastosowanie w badaniach [1-4]:

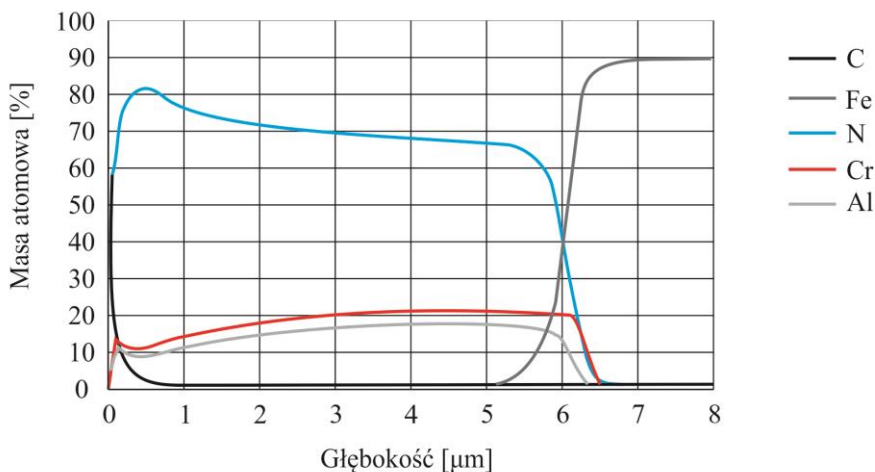
- powłok nałożonych metodami PVD i CVD,
- materiałów litych,
- efektów implantacji jonowej,
- składu warstw skorodowanych, spasywowanych,
- składu warstw azotowanych, borowanych czy nawęglanych (z pewnymi ograniczeniami wynikającymi z ich grubości),
- warstw i powłok wytwarzanych innymi metodami.

7. PRZYKŁADOWE BADANIA

Jako przykład wykorzystania analizy profilowej w metodzie GDOES zaprezentowano wyniki badań powłok naniesionych metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej. Badania wykonane zostały w ramach zajęć laboratoryjnych, w Pracowni Rentgenowskiej Analizy Strukturalnej i Spektroskopii Emisyjnej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej, na spektroskopie Leco GDS 850A. Wykonano analizę profilową dla powłok (Al,Ti)N oraz Ti(C,N) nałożonych na podłoża ze stali szybko tnącej.

Badanie powłoki (Al,Ti)N wykazało jej równomierny skład chemiczny (rys. 5). Z wykresu można odczytać także przybliżoną grubość powłoki wynoszącą około 6µm. Jest to niezwykle

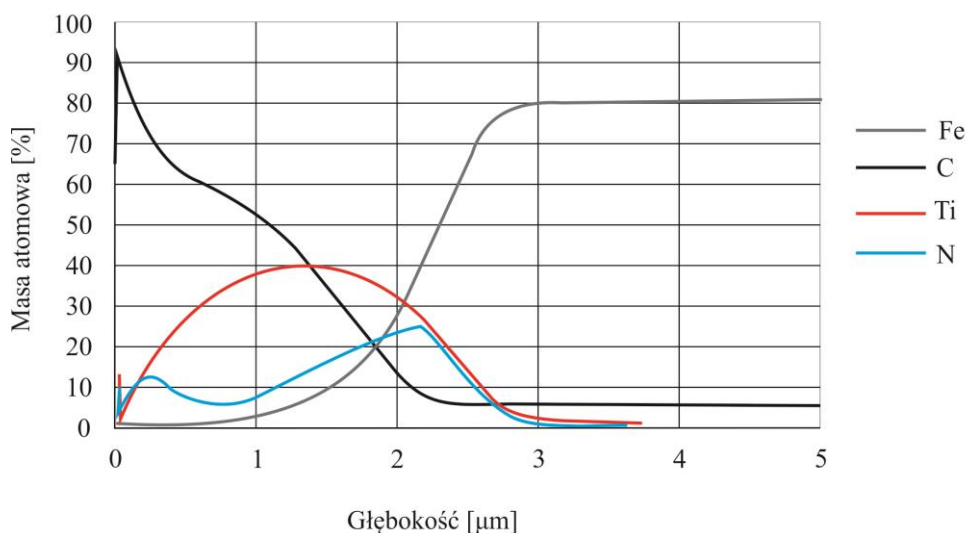
przydatne w praktyce przemysłowej do szybkiej oceny wytworzonych powłok. Na wykresie wyróżnić można także strefę przejściową/dyfuzyjną. Strefa taka niewątpliwie wpływa na poprawę przyczepności powłoki.



Rysunek 5. Wyniki analizy profilowej powłoki (Al,Ti)N osadzonej na podłożu ze stali szybkochnącej

Figure 5. The results of profile analysis of the coating (Al,Ti)N deposited on a substrate of high speed steel

Kolejne badanie wykonano dla powłoki Ti(C,N). Była to powłoka gradientowa co bardzo wyraźnie ujawniła analiza profilowa (rys. 6). Grubość powłoki można ocenić na ok. 1,7μm.



Rysunek 6. Wyniki analizy profilowej powłoki Ti(C,N) na podłożu ze stali szybkochnącej

Figure 6. The results of profile analysis of the coating of Ti (C,N) on a substrate of high speed steel

8. PODSUMOWANIE

Wykonane badania potwierdzają przydatność metody GDOES w szybkiej analizie składu chemicznego. Metoda ta dzięki swej czułości może być także z powodzeniem stosowana do badania powłok gradientowych. Dzięki analizowaniu stosunkowo dużego obszaru pozwala uzyskać jednoznaczne wyniki dotyczące składu chemicznego próbki – pozwala uniknąć sytuacji, w których drobna niejednorodność składu chemicznego istotnie wpływa na wynik badania. Niezwykle istotna jest także możliwość wykonywania analiz profilowych – pozwala to na badanie powłok wielowarstwowych czy gradientowych.

LITERATURA

1. J. Staśkiewicz, Warstwy azotku tytanu – TiN – początek ery twardych pokryć, Politechnika Koszalińska, Koszalin, 2010.
2. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, PWN, Warszawa, 2011.
3. V. Hoffmann, R. Dorka, L. Wilken, V-D. Hodoroaba, K. Wetzling, Present possibilities of thin – layer analysis by GDOES, Surface and interface analysis, 35, 2003.
4. A. Cygański, Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, WNT, Warszawa, 2012.
5. <http://people.whitman.edu/>
6. <http://pl.leco-europe.com>

