

Analiza składu chemicznego i fazowego cienkich warstw metalicznych

K. Lukaszewicz, M. Staszuk, P. Nuckowski*

Badania z wykorzystaniem zjawiska dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, mogą dostarczyć wielu cennych informacji o budowie krystalicznej badanego materiału, takich jak: skład fazowy, rodzaj i parametry komórki elementarnej sieci krystalicznej, odkształcenie sieci, naprężenia własne (szczątkowe), a także wielkość kryształitów oraz ich orientacja w polikryształach. Badania te wykonywane są w tzw. dyfraktometrze rentgenowskim (rys. 1) – urządzeniu, w którym za pomocą lampy rentgenowskiej wytwarzana jest wiązka charakterystycznego promieniowania X, powstającego w wyniku oddziaływania przyspieszanych elektronów emitowanych przez katodę

z elektronami, znajdującymi się na wewnętrznych powłokach elektronowych materiału bombardowanej anody. Ze względu na charakterystyczne odległości pomiędzy sąsiednimi atomami w sieci krystalicznej ciał stałych, promieniowanie rentgenowskie używane do analizy struktury materiałów inżynierskich, charakteryzuje się zazwyczaj długością fali w zakresie od ok. 0,05 do 0,25 nm [1]. Istotną zaletą opisywanej metody jest zróżnicowanie głębokości pomiarowej (głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego) oraz to, że jest metoda nieniszcząca. Z uwagi na powyższe zalety, techniki analizy z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego znajdują szeroko

zastosowanie jako metody pomiarowo-kontrolne w inżynierii materiałowej, zwłaszcza w ocenie parametrów i jakości warstw wierzchnich.

W nowoczesnych dyfraktometrach obraz dyfrakcyjny (tzw. dyfraktogram) uzyskiwany jest za pomocą detektorów/liczników promieniowania rentgenowskiego. W celu odpowiedniego zorientowania badanego materiału na goniometrze, stosuje się kilka geometrii układu: źródło promieniowania-próbka-detektor [2, 3]. Najczęstsze zastosowanie ma geometria Bragga-Brentano, w której dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego zachodzi na płaszczyznach uginających {hkl}, zorientowanych równoległe do powierzchni próbki. W układzie tym, efektywna

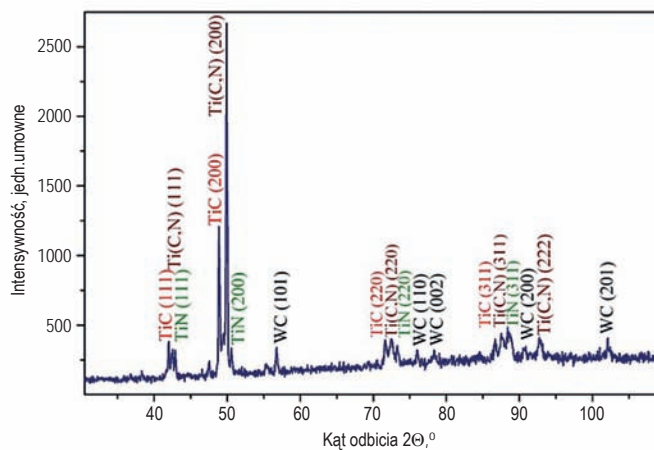
głębokość wnikania promieniowania zależna jest od kąta dyfrakcji θ : [2, 4]:

$$z = \frac{\ln \frac{1}{1-G_x}}{2\mu} \sin\theta \quad (1)$$

gdzie: z – efektywna głębokość wnikania, μm ; G_x – część całkowitego natężenia promieniowania ugiętego pochodzącego od warstwy powierzchniowej na głębokości x ($G_x=0,8\div 0,95$); θ – kąt dyfrakcji, μ – liniowy współczynnik absorpcji promieniowania. W geometrii Bragga-Brentano, efektywna głębokość wnikania wiązki promieniowania rentgenowskiego jest zmienna. W zależności od kąta dyfrakcji, użytej długości fali oraz badanego materiału, głębokość pomiarowa przy zasto-



Rys. 1. Dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro MPD firmy Panalytical, znajdujący się na wyposażeniu laboratorium Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski powłoki $Ti(C,N)+TiN$ naniesionej na węglakach spiekanych $WC+Co$ uzyskany w geometrii Bragga-Brentano [5]



sowaniu tej geometrii może wynosić nawet kilkadziesiąt μm [2, 3]. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski powłoki $\text{Ti}(\text{C},\text{N})+\text{TiN}$ naniesionej na węglkach spiekanych $\text{WC}+\text{Co}$, uzyskany w geometrii Bragga-Brentano, przy zastosowaniu filtrowanego (filtr Fe) promieniowania lampy kobaltowej ($\lambda_{\text{KCo}} = 0,17889 \text{ nm}$).

Z uwagi na znaczną głębokość wnikania wiązki promieniowania przy zastosowaniu geometrii Bragga-Brentano, dyfraktogramy uzyskane od cienkich warstw w tej geometrii, mogą być trudne w analizie ze względu na nakładanie się refleksów podłoża i powłok. W celu ograniczenia głębokości wnikania

promieniowania, co wiąże się z możliwością uzyskania dokładniejszych informacji z kolejnych warstw, stosuje się geometrię stałego kąta padania (SKP) [6]. W geometrii tej podczas pomiaru wiązka pierwotna promieniowania ustawiona jest pod stałym, niskim kątem w stosunku do płaszczyzny próbki, co skutkuje odpowiednim nachyleniem wektorów dyfrakcji względem normalnej do powierzchni preparatu (o kąt ψ), zgodnie ze wzorem [2-4]:

$$\psi = \theta - \alpha \quad (2)$$

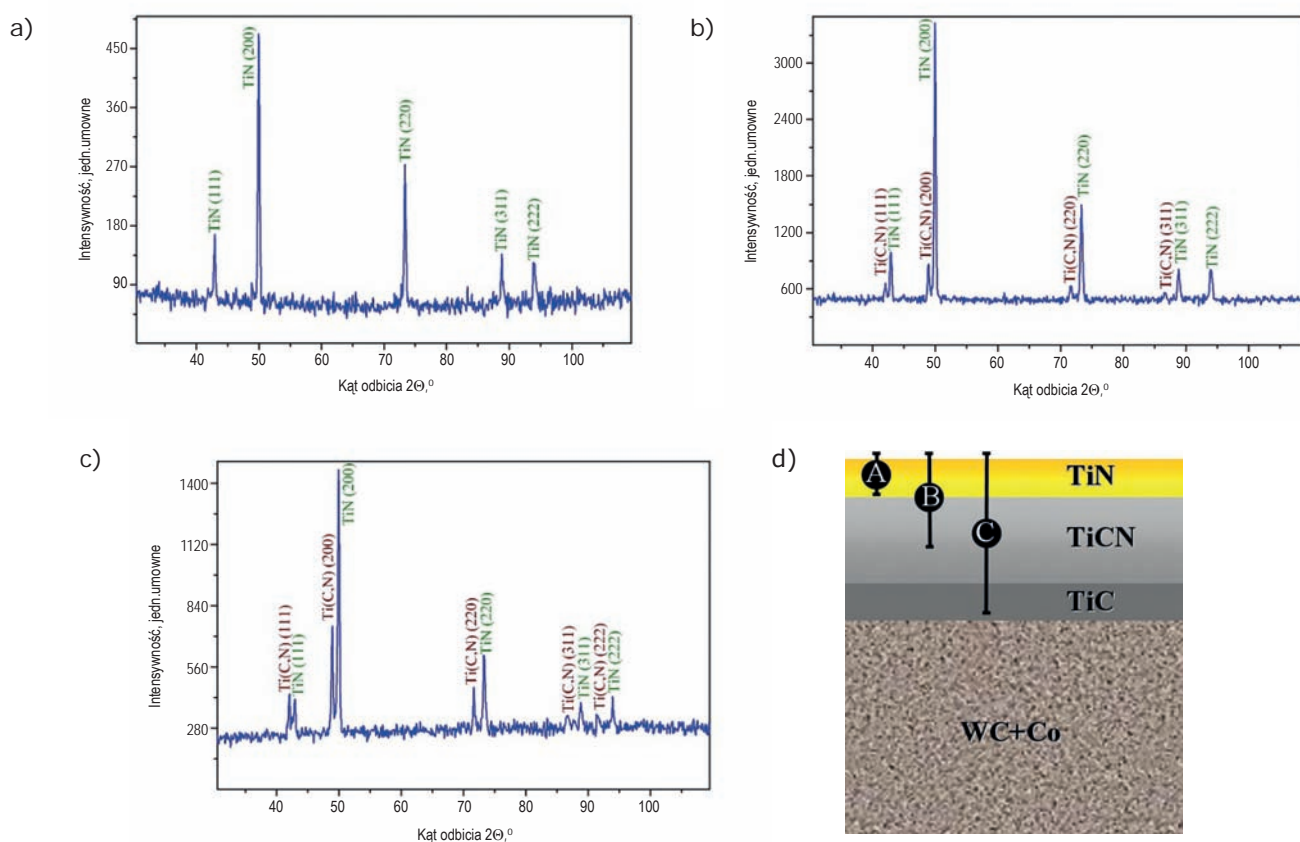
gdzie: α - kąt padania wiązki względem powierzchni próbki; θ - kąt dyfrakcji.

W przypadku geometrii stałego kąta padania, efektywna głębokość wnikania będzie stała podczas pomiaru i zależna od kąta α . Efektywną głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego w geometrii SKP, można wyznaczyć ze wzoru [2, 3, 5]:

$$z = \frac{-\ln(1-G_x)}{\mu \left[\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta-\alpha)} \right]} \quad (3)$$

gdzie: z - efektywna głębokość wnikania, μm ; G_x - część całkowitego natężenia promieniowania ugiętego pochodzącego od warstwy powierzchniowej na głębokości x ($G_x=0,8-0,95$); α - kąt padania wiązki względem powierzchni próbki.

Zastosowanie odpowiedniej długości fali promieniowania rentgenowskiego oraz dokładny dobór kąta padania, w przypadku geometrii SKP, umożliwiają wybiórczą analizę warstw (zmniejszenie głębokości wnikania promieniowania) (rys. 3) oraz pozwalają na ewentualny pomiar grubości warstw lub układów wielowarstwowych (tabela 1) [2-6]. Istnieje cały szereg różnorodnych technik badawczych, które służą do pozyskiwania informacji dotyczących własności fizykochemicznych, w tym składu chemicznego warstw wierzchnich materiału. Wśród nich najbardziej rozpowszechniona jest spektroskopia fotoelektronów.



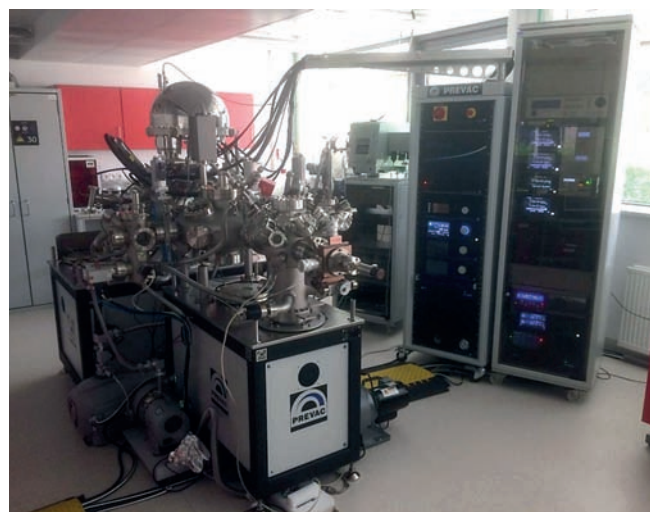
Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski powłoki $\text{Ti}(\text{C},\text{N})+\text{TiN}$ naniesionej na węglkach spiekanych $\text{WC}+\text{Co}$ uzyskany w geometrii stałego kąta padania: a) $\alpha=0,1^\circ$; b) $\alpha=1^\circ$; c) $\alpha=4^\circ$; d) Schemat ułożenia warstw w powłoce $\text{Ti}(\text{C},\text{N})+\text{TiN}$ naniesionej na węglkach spiekanych $\text{WC}+\text{Co}$ z zaznaczonymi głębokościami analizy fazowej XRD SKP: A dla $\alpha=0,1^\circ$, B dla $\alpha=1^\circ$, C dla $\alpha=4^\circ$ [5]

Tabela. 1. Głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego w badanych powłokach w analizie dyfrakcyjnej techniką SKP w zależności od kąta padania wiązki pierwotnej [5]

Powłoka	Podłoże: węgiel spiekany	
	$\alpha, \text{ }^\circ$	$z, \mu\text{m}$
TiCN+TiN	0,1	0,06
	1	0,57
	4	2,28

W metodzie tej dokonuje się pomiarów rozkładu energetycznego elektronów emitowanych wskutek wzbudzenia badanego materiału promieniowaniem ultrafioletowym UPS (ang. *Ultrafiolet photoelectron spectroscopy*) lub promieniowaniem rentgenowskim XPS (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*). Powstające wskutek wzbudzenia fotoelektrony posiadają energie kinetyczne będące różnicą energii kwantów wzbudzających i energii poziomów atomowych, z których pochodzą. Obydwie techniki wykazują zbliżoną koncepcję fizyczną, a jedyna różnica polega na energii padających na badaną próbkę fotonów. W przypadku techniki UPS energia ta wynosi 10÷150 eV, natomiast w przypadku XPS: 200÷3000 eV. Wzbudzenie promieniowaniem ultrafioletowym powoduje jonizację w zewnętrznej powłoce elektronów, natomiast w przypadku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim jonizacji ulegają również powłoki wewnętrzne. Analizy jakościowej i ilościowej składu chemicznego warstw wierzchnich materiału dokonuje się na podstawie pomiaru energii kinetycznej emitowanych fotoelektronów. Możliwość uzyskania informacji o elektronach powłok we-

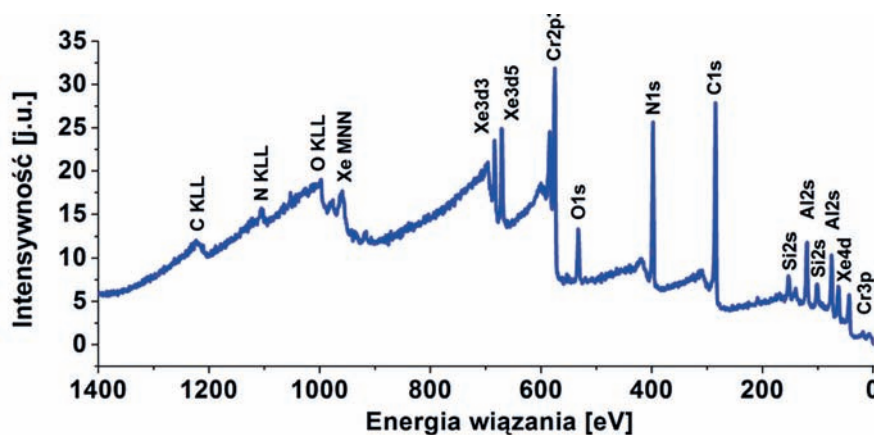
wewnętrznych spowodowała, że rentgenowska spektroskopia fotoelektronów stała się jedną z fundamentalnych metod badania struktury elektronowej ciał stałych. W technice XPS próbka wzbudzana jest monochromatyczną wiązką promieni rentgenowskich o niskiej energii; jako promieniowania X używa się zazwyczaj monochromatycznego promieniowania Mg K_α o energii 1253,6 eV lub Al K_α o energii 1486,8 eV [7, 8]. Stanowisko do badań materiałów metodami spektroskopii fotoelektronowej przedstawiono na rys. 4. Podejmując badania z wykorzystaniem techniki XPS w pierwszej kolejności wykonuje się tzw. widma przeglądowe, co przedstawiono na przykładzie powłoki



Rys. 4. Stanowisko do badań materiałów metodami spektroskopii fotoelektronowej firmy Prevac, znajdujące się w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

CrAlSiN+DLC naniesionej na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 [9]. Uzyskane widmo przeglądowe wykazuje obecność linii fotoelektrycznych charakterystycznych dla pierwiastków, które zostały użyte do wytworzenia analizowanej powłoki (rys. 5). Wyznaczony z pomiarów linii rdzeniowych O1s, Cr2p, N1s, Si2p, Al2p, C1s, metodą XPS skład chemiczny warstw przedstawiono w tablicach 2

i 3. Linie fotoelektryczne zlokalizowane przy energii 670,8 eV oraz 683,5 eV pochodzą od pasma 3d elektronów atomów ksenonu, które zostały użyte do powstania krateru. Analizę składu chemicznego pierwiastków wchodzących w skład powłok wykonano z wykorzystaniem metody XPS. Jak pokazano na rysunku 6, w przypadku powłoki CrAlSiN+DLC dokonano analizy węgla 1s, azotu 1s, chromu 2p, aluminium 2p oraz krzemu 2s.



Rys. 5. Widmo XPS uzyskane z powłoki CrAlSiN+DLC wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



Tabela 2. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy CrAlSiN (XPS)

Pierwiastek	Cr	Al	Si	N	C	O
Stężenie atomowe	17,19	14,93	3,54	30,35	17,06	16,93
Stężenie masowe	38,91	17,53	4,32	18,52	8,92	11,80

Tabela 3. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego warstwy DLC (XPS z powierzchni)

Pierwiastek	C	O
Stężenie atomowe	97,9	2,1
Stężenie masowe	97,2	2,8

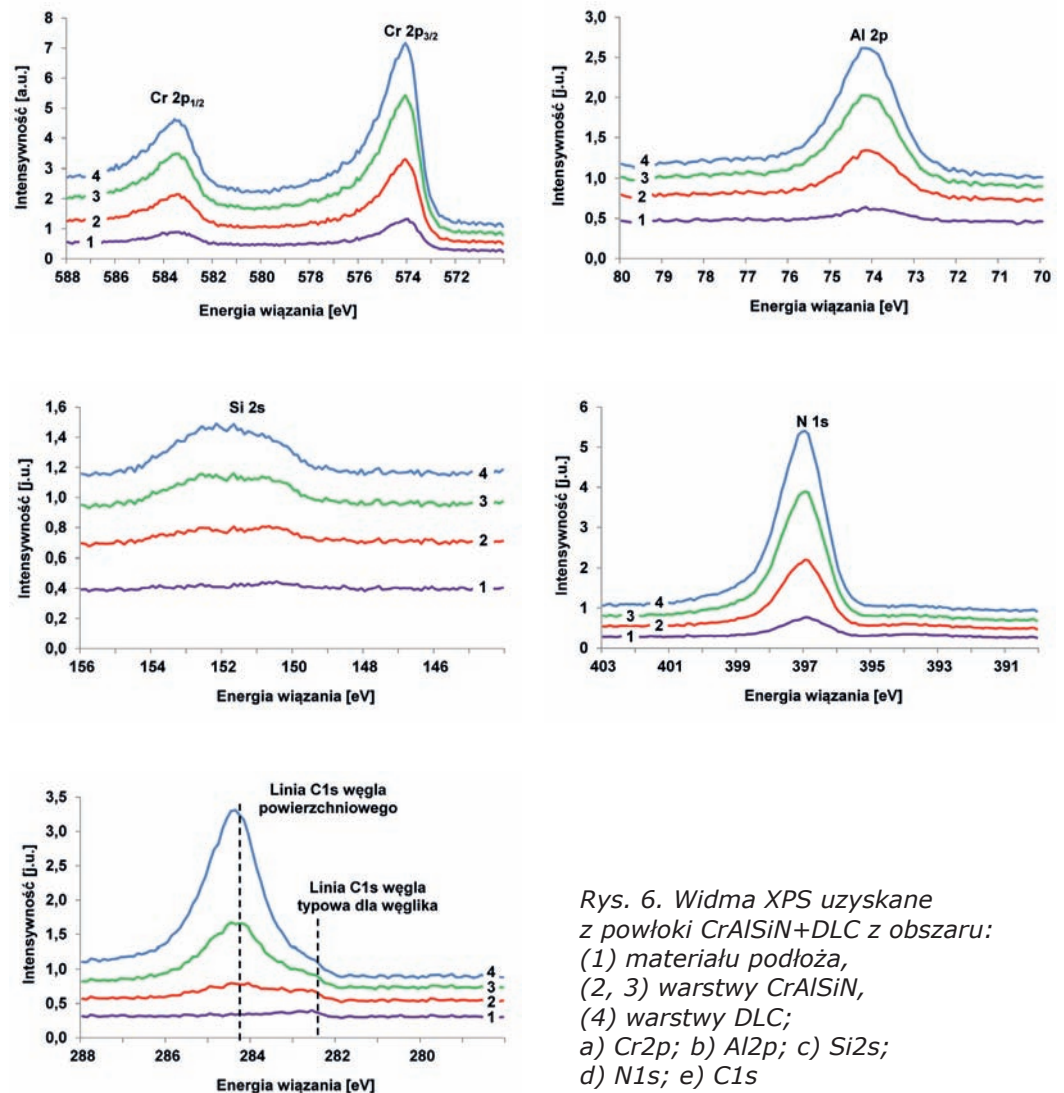
Widmo linii Cr2p wykazuje pojedynczy dublet przy energii wiązania 574,1 eV dla stanu Cr2p_{3/2} charakterystycznego dla energii wiązania atomów chromu w powłokach. Energia wiązania dla linii N1s wynosząca 397 eV odpowiada związkowi CrN. Kształt linii C1s zawiera cztery składowe, z których dwie są wyraźnie widoczne przy energii 284,8 eV i 282,1 eV (rys. 6e). Składowa o największej intensywności o energii 284,8 eV może zostać przypisana do węgla powierzchniowego (związki alifatyczne węgla), nie pochodzącego z procesu nanoszenia powłoki. Położenie linii o mniejszej energii wiązania 282,1 jest typowe dla węglików. Złożony kształt linii obserwowany przy energii wiązania około 288 eV odpowiada tlenkom węgla adsorbowanym na powierzchni powłoki. Natomiast składowa występująca przy energii 286 eV może być przypisana wiązaniu C-N (występującemu w warstwie), bądź wiązaniu C-O (w wyniku utlenienia lub kontaminacji).

Właściwości użytkowe wielu produktów zależą od struktury i właściwości warstw powierzchniowych, które w znacznym

stopniu uzależnione są od składu chemicznego tychże warstw. Jedną z ważnych metod profilowej analizy składu chemicznego warstw wierzchnich i powłok jest emisyjna spektroskopia optycz-

na z wyładowaniem jarzeniowym GDS/GDOES (z ang. Glow Discharge Optical Emission Spektrometry) (rys. 7). Technika ta dostarcza informacji o składzie chemicznym warstw powierzchniowych i podłoża, pozwala badać rozkład pierwiastków, zmiany stężeń w funkcji głębokości oraz określać grubość badanych warstw. W metodzie tej wykorzystywane jest zjawisko emisji promieniowania elek-

tromagnetycznego w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (120÷600 nm), którego źródłem jest lampa Grimma. Centralnym elementem lampy Grimma jest miedziana rurka o średnicy wewnętrznej 4 mm (nominalnie lub 2 albo 8 mm opcjonalnie) stanowiąca anodę, natomiast katodę stanowi badany preparat. Próbkę poddawana analizie powinna być płasko-równoległa i powinna mieć średnicę lub długość boku nie mniejszą niż 12 mm. W lamnie Grimma powierzchnia badanej próbki jest odizolowana od powietrza atmosferycznego za pomocą o-ringa i znajduje



Rys. 6. Widma XPS uzyskane z powłoki CrAlSiN+DLC z obszaru: (1) materiału podłoża, (2, 3) warstwy CrAlSiN, (4) warstwy DLC; a) Cr2p; b) Al2p; c) Si2s; d) N1s; e) C1s

się w atmosferze argonu pod obniżonym ciśnieniem rzędu ok 13 hPa. Próbkę jest polaryzowana ujemnie potencjałem w zakresie -800 do -1200 V, co powoduje przyspieszenie jonów Ar^+ w kierunku jej powierzchni, a ich energia kinetyczna przekracza próg energii rozpylania katodowego atomów badanego preparatu. Atomy rozpylonego materiału ulegają jonizacji w wyniku zderzeń między sobą oraz z jonami Ar, a następnie wracają do stanu podstawowego emitując promieniowanie charakterystyczne dla danego pierwiastka. Tak uzyskany sygnał w postaci promieniowania elektromagnetycznego kierowany jest na holograficzną siatkę dyfrakcyjną, gdzie ulega rozszczepieniu, a składowe tego widma rejestrowane są przez fotonowielacze umieszczone na okręgu Rolanda. Sygnały elektryczne wygenerowane przez fotonowielacze są wzmacniane i przesyłane do komputera sterującego w którym następuje analiza uzyskanych danych. Intensywność

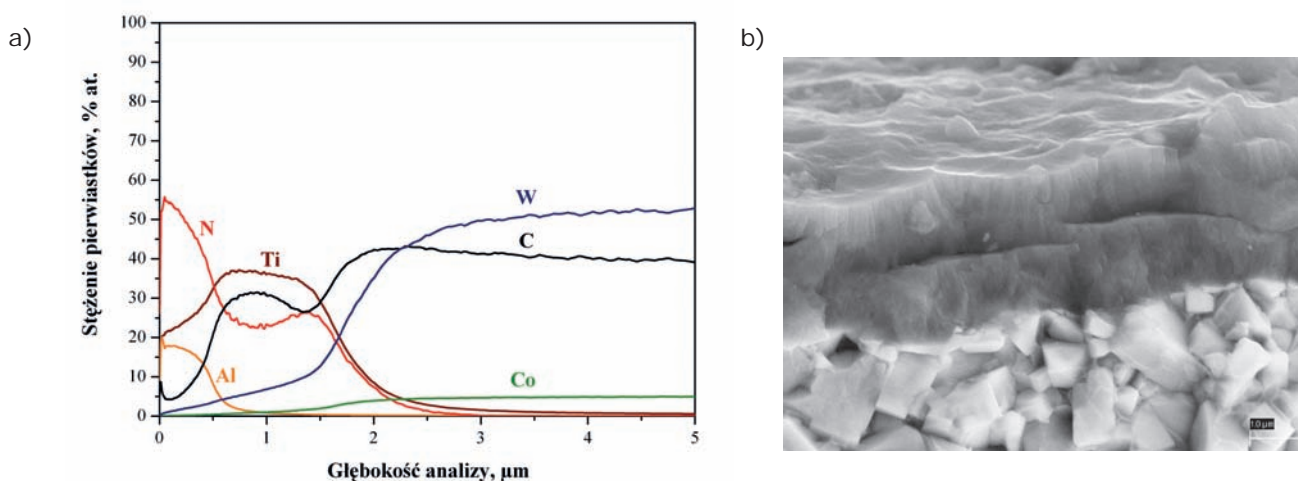


Rys. 7. Widok emisyjnego spektrometru optycznego z wyładowaniem jarzeniowym GDS850A firmy Leco, znajdującego się w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

promieniowana dla poszczególnych linii widmowych odniesiona do intensywności promieniowania na krzywych kalibracyjnych uzyskanych z próbek wzorcowych (kalibracyjnych) jest źródłem informacji o stężeniu pierwiastków w badanej próbce. Zastosowanie zasilacza o częstotliwości radiowej RF (ang. Radio Frequency) umożliwia badanie materiałów i powłok

zarówno przewodzących prąd elektrycznych, jak i będących izolatorami. Badania składu chemicznego wielowarstwowych powłok PVD na podłożu z węglików spiekanych wykonane w spektrometrze optycznym z wyładowaniem jarzeniowym GDOES potwierdzają występowanie odpowiednich pierwiastków w badanych warstwach $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$. Na rysunku 8

przedstawiono zmiany stężenia atomowego składników powłoki oraz materiału podłoża. Charakter zmian stężeń składników w wielowarstwowej powłoce typu $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$ wskazuje na jej warstwową budowę. W wyniku analizy GDOES stwierdzono, że w strefie połączenia od powierzchni powłok następuje zwiększenie stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża przy równoczesnym spadku stężenia pierwiastków wchodzących w skład powłoki. Fakt ten może być powiązany z istnieniem wąskiej strefy przejściowej o charakterze dyfuzyjnym pomiędzy materiałem podłoża a powłoką, chociaż nie można wykluczyć równoczesnej możliwości niejednorodnego odparowania materiału z powierzchni próbek w trakcie badania w spektrometrze wyładowania jarzeniowego. Badanie materiałów i warstw powierzchniowych w emisyjnym spektrometrze optycznym z wyładowaniem jarzeniowym możliwe jest po



Rys. 8. a) Zmiany stężenia składników powłoki $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$ oraz materiału podłoża z węglików spiekanych WC+Co analizowanych w spektrometrze GDOES; b) widok przełomu badanej powłoki w skaningowym mikroskopie elektronowym



uprzedniej kalibracji urządzenia. Dla każdej grupy materiałów tworzy się tzw. metody, które są zbiorem krzywych kalibracyjnych dla pierwiastków wchodzących w skład danej metody w zakresie stężeń odpowiadającym danej grupie materiałów. Do tego celu niezbędny jest zestaw kalibracyjny składający się z wzorców kalibracyjnych i rekaliibracyjnych. Wzorce kalibracyjne służą głównie do utworzenia metody, a wzorce rekaliibracyjne wykorzystywane są głównie do późniejszej korekcji tzw. dryftu. W Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach dostępne są obecnie metody do analizy stali niskostopowych, stali odpornych na korozję, stali narzędziowych szybko tnących, stopów aluminium z niską i wysoką zawartością krzemu oraz metoda do profilowej analizy cienkich powłok PVD i CVD na podłożach stalowych oraz z węglików spiekanych.

Literatura

- [1] B.D. Cullity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa 1964.
 [2] S. J. Skrzypek, W. Zębala, Zastosowanie nieniszczących metod dyfrakcyjnych do jakościowej oceny warstw wierzchnich (ww), Archiwum Odlewnictwa 21(1/2) (2006) 427-434.
 [3] S. J. Skrzypek, A. Baczmanski, W. Ratuszek, E. Kusior, New approach to stress analysis based on grazing-incidence X-ray diffraction, Journal of Applied Crystallography 34 (2001) 427-435
 [4] S.J. Skrzypek, K. Chruściel, M. Goły, Nieniszczące dyfrak-

cyjne metody rentgenowskie charakteryzowania wybranych właściwości materiałów, Badania Nieniszczące – Serwis internetowy poświęcony badaniom nieniszczącym, (serwis 01/08/2012).

[5] M. Staszuk, Struktura i własności gradientowych powłok PVD i CVD na sialonach i węglkach spiekanych, praca doktorska niepublikowana, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.

[6] W. Kwaśny, Prognozowanie własności powłok PVD i CVD na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnie, International OCSCO World Press, Gliwice 2009.

[7] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota 1979.

[8] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, Nanoscale Science and Technology, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex 2005.

[9] K. Lukaszowicz, J. Sondor, K. Balin, J. Kubacki, Characteristics of CrAlSiN+DLC coating deposited by lateral rotating cathode arc PVD and PACVD process, Applied Surface Science 312 (2014) 126-133.

* Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach.



Pomiary w laboratorium chemicznym

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych
 Wagi, ważenie laboratoryjne
 Instrumenty analityczne
 Pipety i końcówki
 Analiza termiczna



www.mt.com

METTLER TOLEDO