

PLAZMA- ÉS LÉZERSUGÁRRAL FELÜLETKEZELT ANYAGOK TOPOGRÁFIAI ELEMZÉSÉNEK LEHETŐSÉGEI

MEASUREMENT POSSIBILITIES OF SURFACE MODIFICATED SUBSTRATES USING PLASMA AND LASER BEAM TECHNOLOGY

Berczeli Miklós ^{1*}, Weltsch Zoltán ¹

¹ Anyagtechnológia Tanszék, GAMF Műszaki és Informatikai Kar, Neumann János Egyetem, Magyarország

Kulcsszavak:

plazma
lézersugár
topográfia
felületkezelés
nedvesítés

Keywords:

plasma
laser
topography
surface treatment
wetting

Cikktörténet:

Beérkezett 2018. szeptember
21.
Átdolgozva 2018. október 27.
Elfogadva 2019. március 4.

Összefoglalás

Különböző, korszerű anyagok felületmódosítási eljárásai során felmerülnek olyan vizsgálati kérdések, amik az eddigi konvencionális kezelési módszerek során még nem jelentkeztek. Légköri nyomású plazma és femtoszekundomos lézersugaras felületkezelések esetén azonban már olyan fizikai, kémiai folyamatok zajlanak le a szubsztráton amik nagyon nehezen követhetőek. Annak érdekében, hogy megértsük az alapvető folyamatokat, amik akár atomi és molekuláris szinten zajlanak le különböző anyagtechnológiai vizsgálati eljárásra van szükség. A cikkben végrehajtott elemzésünkben azt vizsgáljuk, milyen lehetséges megoldások vannak a határfelületi rétegeken végbemenő jelenségek jellemzésére.

Abstract

During the surface modification procedures of various modern materials new analysis methods arises. In case of atmospheric plasma and femtosecond laser beam surface treatments, there are physical and chemical processes occurring on the substrate that are very difficult to investigate. In order to understand the basic processes that take place at both atomic and molecular levels, new and various test methods are required. We look at the possible solutions to determine the phenomena occurring on the interface layers during the surface treatments.

1. Bevezetés

Napjaink korszerű járműiparában a hibrid anyagfelhasználások vették át a konvencionális alapanyagok terét. A járművek különböző területein a gyártók csak funkcióspecifikus anyagokat építenek be a szerkezet műszaki követelményeinek megfelelően. A tömegcsökkentés és gazdaságosság szintjének emelése érdekében a gyártók ezeket a vegyes anyagfelhasználási módokat alkalmazzák, hogy mindenhol csak azok az anyagtulajdonságok teljesüljenek amelyek feltétlen szükségesek. Nem elegendő azonban ezeket a kombinációkat megtervezni, foglalkozni kell ezek kötéstéchnológiai fejlesztésével. Erre egy innovatív megoldásnak bizonyul a lézeres vagy plazmasugaras felületkezelés. A kezelések végrehajtásán túl műszaki és minőségbiztosítási szempontok miatt feltétlen értékelni kell a változás fokát. Meg kell fogalmazni azokat a konkrét

anyagvizsgálatokat, amikkel kimutathatók és számszerűen vizsgálhatók a felületkezelések következményeként lezajló fizikai folyamatok. Ilyen anyagvizsgálati folyamat lehet a nedvesedési peremszögmérés, XPS (röntgen fotoelektron-spektroszkópia), SEM (pásztázó elektrónmikroszkópia). Azonban ahhoz, hogy ezekből a vizsgálati technológiákból következtetéseket és összefüggéseket vonhassunk le, meg kell vizsgálni azok működési mechanizmusát és a felületkezelések következményeként adódó mérési eredményeket.

2. Felületkezelési módszerek

Amikor a műszaki életben felületmódosításról vagy felületkezelésről beszélünk, rendszerint nem fizikai felületre gondolunk. A fizikai felület néhány atomsíkra kiterjedő réteg, amelyben az atomok koordinációs környezete az anyag belsejét jellemző koordinációs környezettől eltér. Emiatt itt számos tulajdonság, mint pl. az adszorpció jellemzők (gáz megkötő képesség, kémiai reaktivitás, oldékonysági viszonyok stb.) megváltozik. Maga a felületmódosítás ettől a fizikai képtől koncepciójában lényegesen eltér. A felület, amiről itt szó esik, tulajdonságait tekintve magának a tömbi anyagnak a tulajdonsága, és ezt helyileg, a felületen, vagy annak környezetében akarjuk módosítani. A változtatásnak mindig határozott műszaki célkitűzése van: a felületen, annak közelében olyan tulajdonságokat hozunk létre, amelyek - valamilyen kölcsönhatás szempontjából - úgy mutatkoznak, mintha az egész munkadarab ezzel a tulajdonsággal rendelkezne. Ez a változtatás azonban, az alkalmazott technológia természetéből adódóan, nem terjed ki az egész próbatestre, hanem csak egy hatásövezetre, amely a kérdéses műszaki célkitűzés szempontjából szóbajön. A felületmódosítások osztályozása többféleképpen lehetséges [1]:

- fizikai felület átalakítási módszerek: a fizikai módszereknél kémiai összetétel változás a felületen vagy annak közelében nincs,
- kémiai összetétel változás önmagában létrehozhat a felületen fizikailag is eltérő réteg-tulajdonságokat.

Megkülönböztetjük a felületmódosításokat aszerint is, hogy a felületen réteget hozunk létre (bevonatolunk) fizikai vagy kémiai módszerrel, vagy magát a felületi réteget alakítjuk át kémiai vagy fizikai folyamatokkal (esetleg mindkettővel). A két jelenségkör gyakran összemosódik. Osztályozhatjuk a felületmódosító eljárásokat a bevezetésük időrendje szerint is: Így például megkülönböztetünk:

- Hagyományos technológiákat: festés, fémes védőréteg: Cr, Ni, elektrokémiai módszerek,
- Modern technológiákat: PVD (fizikai gőzfázisú leválasztás), CVD (kémiai gőzfázisú leválasztás), plazmaszórás, lézeres felületmódosítás, ionimplantáció, plazmasugaras felületmódosítás [1].

2.1. Felülettisztítás

A felülettisztítás különösen fontos olyan esetekben, ha a felületmódosítás egy réteg felvitelét jelenti (akár fizikai, akár kémiai módszerrel). A védőréteg felvitelének hatékonysága vagy a réteg élettartama ugyanis nagymértékben függ a réteg kielégítő tapadásától. Az előkészítés legtöbb esetben hagyományos, kémiai és fizikai tisztást jelent (zsírtalanítás, oldószeres, elektrolitikus tisztítás, a fizikai módszerek közül legismertebbek ultrahangos ill. a mechanikai tisztítás: pl. szemcseszórás). E hagyományos módszerek azonban nem elegendőek, nem nyújtanak kellően tiszta felületet. Itt molekulárisan, vagy „atomi szinten tiszta felületekre van szükség [1, 2].

2.2. Lézeres felületkezelés

A lézeres felületkezeléseket három fő csoportra bontották először. Ezek voltak a hevítés (hőközlés), az olvasztás, és a szilárdítás. Ennek a csoportosításnak az alapelve azon alapszik, hogy a kezelés hatására a felület eléri-e az olvadáspontját, vagy az alatt marad. Egy elméletileg leginkább megalapozott elmélet szerint pedig két fő csoport van aszerint, hogy a hő hatására bekövetkező módosítás csak a szerkezet átalakítását jelenti-e vagy szándékosan módosítjuk a kémiai összetételét a kezelt felületnek. Szerkezetmódosító eljárások közé sorolható a lézeres felületedzés, a felületszilárdítás, a lézeres átolvasztás, a szerkezetfinomító átolvasztás, a homogenizáló átolvasztás, a zománcozás, illetve a sűrűsége-növelő átolvasztás. A kémiai összetételt is

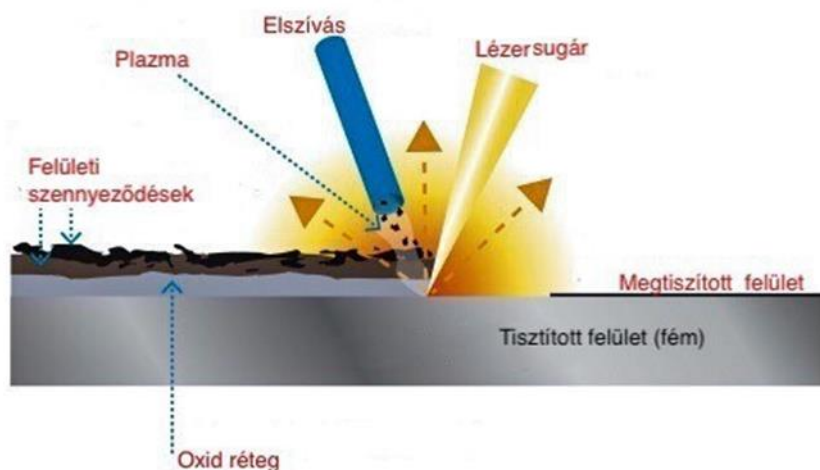
megváltoztató kezelések közé sorolhatók például a felületötvözés, a ráolvasztás, a diszperz részecskék bevitel.

A felületkezelés lényege, hogy a munkadarab közel teljes tömegének tulajdonságait változtatlanul hagyva, a felületi jellemzőket – s azok rétegmélység szerinti változását – az igénybevétel szempontjából szükséges, legoptimálisabb tulajdonságkombináció elérésével módosítsuk. A lézernyaláb és a munkadarab termikus kölcsönhatása során az elnyelt energia hőenergiává alakul az anyagunkban. Ennek következtében beszélhetünk az anyag megolvadásáról, párolgásáról és végül plazma állapotba kerüléséről [3-5].

2.2.1. Lézeres felülettisztítás

A felülettisztítás során a lézerfényt, mint munkaközéget használjuk fel. Ahogy a lézernyaláb eléri a felületet, a szennyeződés-, illetve az alatta található oxidréteg elnyeli a sugár energiáját (1. ábra). Emiatt ezek a rétegek maradéktalanul elpárolognak, vagy leválasztódnak a tiszta fém felületéről. Mivel a tiszta fém nem nyeli el a felületre érkező energiákat, nem károsodik a tisztítási folyamat során.

A lézeres felülettisztítás rendkívül gyors eljárást jelent, illetve kimagasló felületi minőség érhető el vele. Azonban az alkalmazásának számos más előnye is van, úgy mint a csökkent zajterhelés, a veszélyes anyagok használatának mellőzése (nem kell semmilyen kémiai vegyszert használni a tisztításhoz), ezáltal pedig a környezetterhelés mértékének csökkentése. A szigorodó szabályozások miatt egyre inkább előtérbe kerülnek a környezetbarát technológiák, a lézer alkalmazása pedig nem termel veszélyes hulladékot, így hosszú távon is fenntartható megoldást jelenthet. A kezdeti beruházás az egyszerű kezelésnek és a gyors munkasebességnek köszönhetően hamar megtérülhet [6].



1. ábra: Lézersugaras felülettisztítás elvi alapja [7]

2.3. Felületkezelés plazmával

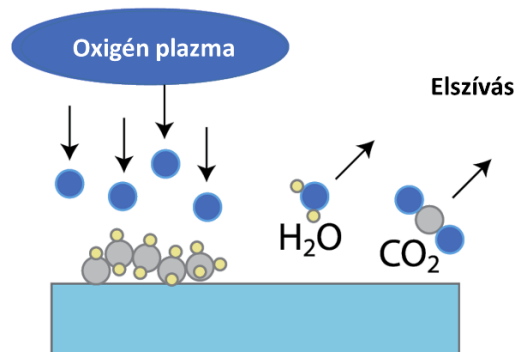
A plazma feldolgozási módszerek két elsődleges mechanizmussal rendelkeznek a felületi reakciók szempontjából. Az egyik egy fizikai reakció mechanizmus, amelyet ionos aktivitással végzünk. A másik a szabad gyökök által létrehozott kémiai reakció mechanizmus. A fizikai reakciók során az ionos részecskék töltést és kinetikus energiát kapnak egy elektródából előállított elektromos tápegységből [8]. A molekulák és az atomok (és a nyomelemek is) a célzott felületektől eltávolodnak, mivel az elektromos mező energiája átkerül ezekre az ionokra. Ez növeli a molekuláris felületi érdességet és elősegíti határfelület tapadását. A plazmából származó kémiai reakció mechanizmusok szabad gyökös hatásokra támaszkodnak, amelyek a felületeken keletkeznek. Ezek a kémiaileg aktív szabad gyökök tulajdonképpen csökkentik a kémiai reakció aktiválási potenciálját, ami a felszíni anyag atomi méretű eltávolítását eredményezi. Általánosságban elmondható, hogy a felületi reakciómechanizmusokat a minta felületén található gázfázisú reakció elemek jellemzik. Ezeket a reakciómechanizmusokat tekintetbe kell venni a gázfázisú plazmaparaméterek, például a

plazma teljesítménysűrűség vagy a plazma gázkeveréktől függetlenül. Természetesen ezek a paraméterek befolyásolják a felületi reakciók nagyságát, de nem befolyásolják az alapreakció mechanizmusát. A plazmával való felületi reakciómechanizmusok megvitatásakor az atomréteglerakódások specifikus leírása jól alkalmazható ezeknek a mechanizmusoknak a szemléltetésére. Jellemzően ezek a lerakódások elsőrendű jelöltek a konformációs fóliák növekedésére, amelyek az atomiszintű vastagságokat szabályozzák. Annak érdekében, hogy megértsük a felszínreakciók mechanizmusát, amely gázfázisú plazma atomi rétegben történő lerakódás során következik be, csak a fénoxidok vagy nitrdek lerakódásának vizsgálatára van szükség. A fénoxidok például kiváló minőségű, konformációs fóliákat biztosítanak oxigén alapú plazmák segítségével [9]. Számos módja van a felületek kezelésének: tisztítás (dekontaminálás, zsírtávolítás), aktiválás (tapadási vagy adhéziós tulajdonságok), maratás, funkcionizálás (elektromos vezetőképesség, korrózió elleni védelem, kémiai akadály stb.). A tisztítási és aktiválási lépések gyakran megelőzik a bevonatolást, mivel a felületi minőség meghatározza a bevonat minőségét [10].

A légköri nyomáson való működtetés vonzó gazdasági előnyei számos ipari, tudományos és akadémiai nemtermikus plazmaforrás kifejlesztését eredményezték. A legfontosabb minta feldolgozási alkalmazások közé tartozik a fémek és polimerek felszíni maratása. Ezek az eszközök képesek biológiai és kémiai anyagok lebontására, felületek felületi szennyeződésmentesítésére, valamint az instabil atommagok eltávolítására a felületekről. Ugyancsak hasznosak ökológiai technikákként a fémfelületek szerves szennyeződések elpárologtatására, szemben a kémiai felületaktív anyagok és oldószerek használatával, az orvostechikai eszközök és felületek sterilizálására, valamint a keskeny szélességű kétdimenziós tekerccsalapú anyagok funkcionálására [7].

2.3.1. Felülettisztítás

A szilárd anyagok felülete úgynevezett többrétegű szerkezet, amit az anyagok "határrétegének" neveznek. Ennek a határrétegnek a vastagsága függ az anyag eredeti molekuláris összetételétől és a környezeti hatások mértékétől. Alapvető funkcionális definíciójában a felületi tisztítás rendkívül összetett felületeken eltávolítja a szennyeződést. Ezek a szennyezések természetesen és technikai eljárásokkal is kialakíthatók. A természetben előforduló szennyeződések a felszíni oxidok, az elnyelt víz részecskék és a széntartalmú vegyületek formájában keletkező, atmoszférikusan jelen lévő elemek - például az oxigén, a szén és a hidrogén - hatása következtében alakulnak ki. Technológiailag bevezetett szennyező rétegek azok, amelyek egy korábbi felületkezelési vagy módosítási eljárás után találhatóak meg a felületen, például gördülést segítő olajok fémfóliák feldolgozásához vagy maradék oxidokhoz az üvegfelületek vizes öblítési eljárásait követően. Fontos megjegyezni, hogy sok szennyezettségi réteg fizikailag és / vagy kémiailag kötődhet a felülethez. A felületi tisztítás folyamata több lépést foglal magában, kezdve a plazmafajok aktiválásával, az elemeknek a minta felületéhez való eljutásával, ezeknek a fajoknak a felszíni reakciója, majd a felületi reakció eltávolításához a plazma reakcióterületről származó termékekkel való eltávolítása (2. ábra) [9].



2. ábra: Plazmasugaras felülettisztítás elve, szennyező molekulacsoportok eltávolítása [11]

3. Határfelületi jelenségek vizsgálatának lehetőségei

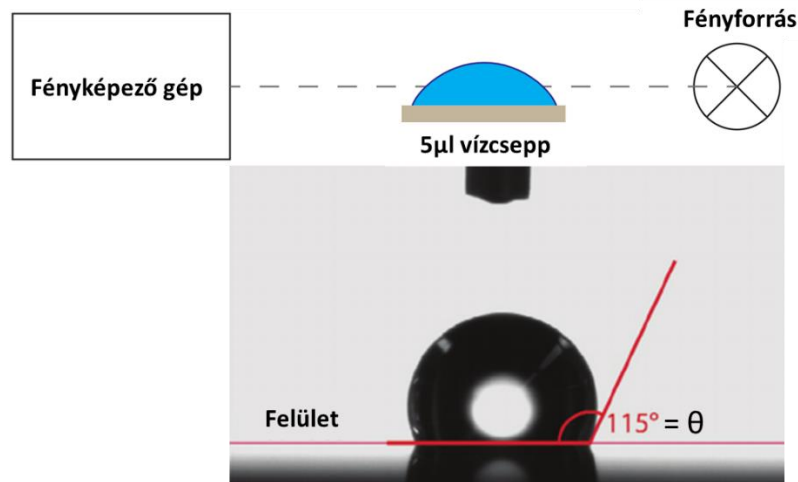
Minden szilárd felületnek van egy határfelülete. A lehetséges határfelületek közé tartoznak a szilárd-folyadék, szilárd-gáz vagy szilárd-szilárd anyagpárok, az adott állapottól függően. Lehetséges, hogy szilárd-plazma, tehát az anyag első halmazállapota és az anyag negyedik halmazállapota alkot egymással határfelületet, ha éppen plazmával kezeljük. A felszíni tulajdonságok célzottabb módosításai, mint például a jobb nedvesíthetőség, a kémiai kötés és a megnövekedett ellenjavító hatások kulcsfontosságúak a repülőgépipari, nanotechnológiai, nukleáris tudomány, a napelem, az elektronika és az ipari gyártás területén megvalósuló kereskedelmi megvalósítások szempontjából. Folyamatos erőfeszítések folynak a felületi tulajdonságok változásainak tanulmányozására, mivel ezek a különböző légköri plazma felületi módosításokra vonatkoznak. Az atmoszférikus plazmafelületi hatások mélyebb megértésére azonban szükség van, mivel a felületmódosítás ezen területe felgyorsul az iparban, és leginkább a molekuláris szint felett az atomi és nano méretekben. Ezeknek a nanoméretű módosulatoknak a fémfelületekre való jellemzése például általában röntgen fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) valósítható meg. Az XPS az elsődleges eszköz, amivel ezeket a sekély mélységeket jellemezni lehet, mivel képes azonosítani a kémiai funkcionális csoportokat és meghatározni más felületi tulajdonságokat. Hatékonyan alkalmazható a vékony rétegű bevonatok kezelésének mélységeire, valamint a kötési profilok biztosítására. A SEM-analízis kiegészítő információt nyújt a felületi topográfia és a felületi morfológia változásairól [9].

3.1. Nedvesedési mérések

Folyadékok, illetve közel hasonló nagyságrendű viszkozitással rendelkező anyagok - esetünkben például a forrasztóanyagok - nedvesítő képességének mértékét legszembetűnőbben a szilárd felületen való szétterülés esetén vizsgálhatjuk. A szilárd fázissal történő érintkezés során a folyadékcsapp és a szilárd fázis, annak egy kis részén, közös felületen kontaktál. Továbbá, a fajlagos felületminimumra való törekvés elve alapján a csepp alakja gömbsüveg lesz, ami egy kör mentén fog érintkezni a szilárd fázissal. A csepp által felvett egyensúlyi alaknak a közvetlen jellemzésére használatos mérőszám a peremszög (Θ), ami az érintkezési körvonalra merőleges és a folyadék/gáz határfelülettel párhuzamos egyenes, valamint a szilárd felület síkja közötti szög, vagyis a két fázis érintkezése mentén kialakuló illeszkedési szög [12].

A független felületi hatások elméletének értelmében a határfelületek tulajdonságait a legszélsőbb, atomnyi távolságra lévő rétegek (azok közül is leginkább a folyadékkal közvetlenül érintkező atomcsoportok) határozzák meg. Ezt a független felületi hatások elvének nevezzük [21]. Ezen elv elfogadása után könnyedén beláthatóvá válik az, hogy az esetleges szétterülés mértékét a szilárd test és a folyadék határfelületi molekulái között végbemenő kölcsönhatások határozzák meg. Ennek értelmében a szilárd fázis felületén létrehozott változások segítségével a nedvesítő képesség tudatosan tervezhető paraméterré válik.

A nyugvó csepp módszer alkalmas a felületi feszültség és a kontaktszög (θ) meghatározására. A nedvesedési peremszög meghatározásához a csepp fotózását alkalmazzák (3. ábra). A megfelelően nagy felbontású fotó segítségével a peremszög meghatározható (megszerkeszthető), ha érintőt húzunk a csepp kontúrvonalához az érintkezési pont közelében [13].



3. ábra: Nyugócsepp módszeres nedvesedési pereszsmög kiértékelés vázlatja és a cseppen mért θ szög értelmezése

3.2. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A röntgen fotoelektron spektroszkópia egy rendkívül érzékeny felületi analízis technika, amely alkalmas szilárd anyagok jellemzésére kb. 10 nanométer mélységben. A technika megmondja a felület elemi összetételét, de ezen elemek kötési energiaállapotát is. Ennek a technikának a széles körű diagnosztikai tartománya a rutinszerű használatához vezetett minden plazmával kapcsolatos felületi módosításnál.

A röntgen fotoelektron-spektroszkópiát (XPS) a kémiai analízis elektronmikroszkópiájának is nevezik (ESCA). A korábban tárgyalt számos felületi módosítási eredményre alkalmazható, mint pl. polimerizáció, felületi korrózió, fémtudományok, orvosi biológiai alkalmazások, mikroelektronika stb. Az XPS elve egy röntgensugárral indukált elektron kibocsátáson alapul, amelyet kinetikus energiájuk szerint jellemeznek. Ez a "fotoelektromos effektus" néven ismert, melynek során a fotoelektronokat eltávolítják a vizsgált minta felületéről röntgenfotonok gerjesztésével és egy elektron energia vizsgálatával jellemzik ezeket a fotoelektronokat. Az elemek kinetikus energiáit és azok kötődési (oxidatív) állapotát vizsgálja. A hélium és a hidrogén kivételével az összes elem detektálható röntgen fotoelektron-spektroszkópiával. Amikor a röntgensugár eltalál egy atomot, akkor elektronok bocsájtódnak ki az elektronfelhő belső szintjéből. A kinetikus energia függ a becsapódó foton energiájától, az elektronok kötési energiájától és a környezeti nyomásszinttől. Ilyen körülmények között csak a külső felületréteg az, amelyből az elektronok el tudnak szakadni bármennyi energiavesztéssel. Emiatt az röntgen fotoelektron-spektroszkópia mérési mélysége 50 atomnyi rétegre korlátozódik (tíz nanométer).

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia képalkotással mikrostrukturált felületelemzést lehet feltárni. Az XPS képalkotás hasznos módszer a kémiai anyagok eloszlásának meghatározására a minta felületén. A technika nagyon korai módszerei magukban foglalják az XPS leképezés használatát, melynek során egy röntgensugár szondával átvizsgáljuk a mintafelületet, és a felületi képet pixelről pixelre alakítjuk ki, ahogy az analízis folt végig halad a mintán. Vannak más módszerek is, amelyek lehetővé teszik egy meghatározott látómező párhuzamos felismerését a kötési energia meghatározott tartományán. A detektor kialakításának további fejlődése olyan impulzusszámlálás kvantitatív módszereit eredményezi, amelyek képesek a nagy felbontású XPS képeket kvantitatívan meghatározott intenzitással ellátni. Az XPS képalkotó elemzéssel végzett kezdeti lépése az érdekelt mintán lévő különböző kémiai elemek feltérképezése. Ennek a képalkotásnak az elsődleges elve az, hogy egy teljes XPS spektrumot gyűjtünk össze egy kép minden pixelén. A képalkotó szoftver lehetővé teszi a vizsgált területek spektrumának kinyerését és a kémiai állapot képének rekonstrukcióját kémiai feltérképezéssel.

Az elemi képalkotás megköveteli, hogy az érzékelő állandó energia szintre legyen állítva, hogy az elemek (vagy kötési állapotok) egymást követő képalkotása megtörténjen. A jellemző röntgenintenzitást a minta által választott pozícióhoz viszonyítva mérjük. A röntgensugár intenzitásának változása bármely energiaértéknél megadja a fókuszselem koncentrációját a minta

felületén. Jellemzően több feltérképezést egyidejűleg rögzítenek a képintenzitás felhasználásával, a jelen esetben azonosított elem(ek) helyi koncentrációjának függvényében. Kb. 1 mikron felbontás lehetséges [9].

3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A katódból kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a szükséges energiára. A pásztázó elektronmikroszkópban elektronok maximális energiája általában $E_{\max} = (30 - 40)$ keV. A legtöbb mikroszkópban az elektronok energiája szabályozható. A forrásból kilépő nyalábot elektromágneses elven működő lencse fókuszálja. Az elektronmikroszkópokban alkalmazott elektron lencsék a Lorentz-erőhatás alapján működő mágneses lencsék. A lencse fókusztávolsága az elektromágneses áramával szabályozható. A nagyítástól függően a nyaláb átmérője a mintán az objektív lencse segítségével változtatható. A legjobb mikroszkópok esetén a nyaláb minimális átmérője a mintán ~ 1 nm. Sokszor az objektív lencsével összeépített pásztázó tekercsek segítségével a nyaláb sorról sorra végigpásztázza a minta felületét. Az elektronnyaláb a mintából különböző „termékeket” vált ki. A SEM esetében általában a szekunder elektronokat (SE), a visszaszórt elektronokat (backscattered electron = BSE) és a röntgen fotonokat használjuk a kép leképezésére [14].

3.3.1. A visszaszórt (backscattered) elektronkép sajátosságai

A visszaszórt elektronok átlagos energiája a nyaláb energiájának fele. Ezért, mivel a visszaszórt elektronok energiája viszonylag nagy ($E \sim 15$ keV), összegyűjtésük nehezebb, mint a kis energiájú szekunder elektronoké. A visszaszórt elektronok esetén a gerjesztett térfogat nagyobb, mint a nyaláb átmérője a minta felületén, ezért a maximális felbontás általában kisebb, mint a szekunder elektronok esetén. Ugyanakkor, a visszaszórt elektronok hozama függ annak az atomnak a rendszámától (elektronszámától), amelyikről szóródik. Ezért a visszaszórt elektron kép ún. Z-kontrasztot mutat. Ahhoz, hogy a legjobb BSE képeket tudjuk előállítani polírozott felületű minták szükségesek, ahol nem jelenik meg a morfológia, csak az átlagrendszám különbség [14].

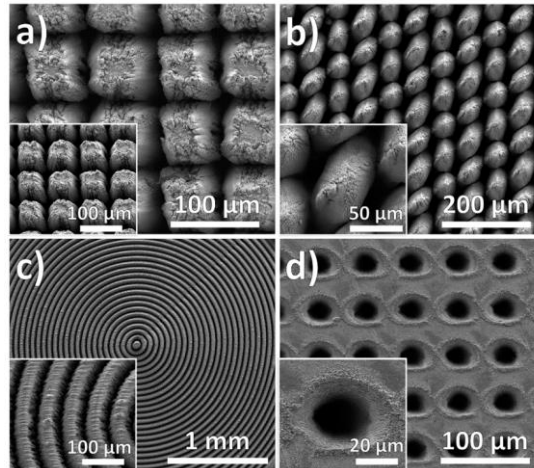
3.3.2. Röntgen spektroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópokat gyakran felszerelik röntgendetektorral is. A röntgen detektorral az elektronnyaláb által kiváltott röntgen fotonokat detektáljuk. A röntgen fotonok energiája jellemző arra az atomra, amelyből kiváltódott. A kapott spektrum tehát tükrözi a minta atomi összetételét. Ez az energia diszperzív röntgen mikroanalízis alapja (energy dispersive X-ray microanalysis = EDX). A spektrumon kirajzolódó csúcsok helyéből azonosíthatjuk a mintában található elemeket. A csúcsok területe pedig az egyes elemek mennyiségével függ össze [14].

3.3.3. A szekunder elektron kép sajátosságai

A pásztázó mikroszkópokban általában a szekunder elektron képet használják. A nyaláb által a külső elektronhéjakról kilökött szekunder elektronok energiája széles eloszlású, de kis energiával rendelkeznek ($E < 50$ eV), így ezek az elektronok csak kis mélységből (1 - 10 nm) érik el a felszínt. Ezért a szekunder elektron kép elsősorban a felület közeli vékony rétegről hordoz információt.

Mint ahogy a pásztázó elektronmikroszkóp mélységélessége fordítottan arányos a nagyítással, ezért a szekunder elektron kép sajátossága, hogy kis nagyítás esetén nagy mélységélesség érhető el. A megfelelő beállításokkal részletes 3D minőségű képeket kaphatunk. A SE segítségével alkotott képeket gyakran alkalmazzák a felületi morfológiai vizsgálatokhoz [14]. A szekunder elektronok segítségével megvizsgálhatjuk a felületen létrejövő elváltozásokat (4. ábra).



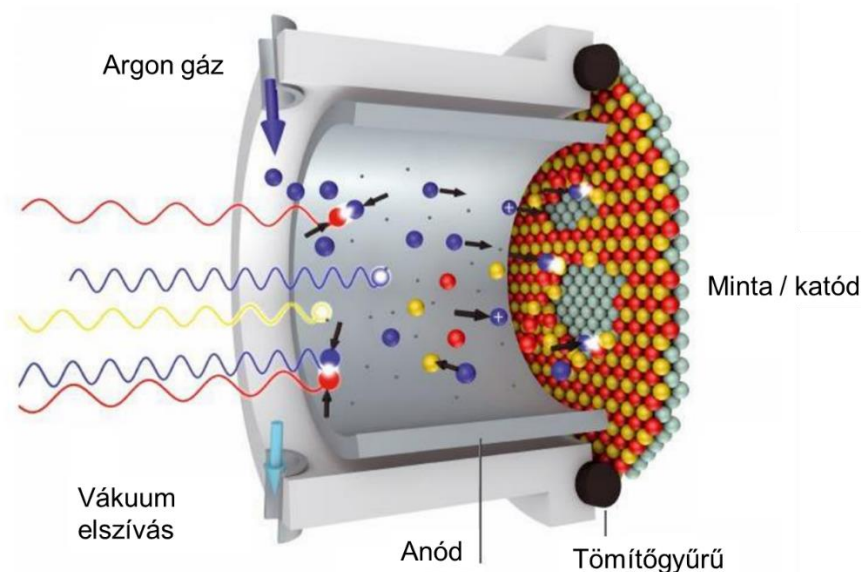
4. ábra: Szekunfer elektronos képalkotás példája a felületi kezelések, mikrostruktúrák elemzésére, a): négyzet pilléres struktúra, b): hengeres pillér struktúra, c): koncentrikus körök struktúra, d): felületi furatok) [15]

3.4. Gyűrűszerűen gerjesztett plazma kisüléssel leválasztó optikai emissziós spektrometria (GDOES)

Gyűrűszerűen gerjesztett plazma kisüléssel leválasztó optikai emissziós spektrometria (angolul: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, röviden: GDOES) egy minőségi és mennyiségi összetétel elemzésre alkalmas eljárás fémes és nem fémes anyagok esetében egyaránt. A módszer lehetővé teszi a minta elemi összetevőinek mérését valamint a mélységi elemzést és a rétegstruktúrák vizsgálatát. Az így analizálható rétegek vastagsága 50 nm és néhány száz µm között változhat. A vizsgálatra alkalmas anyagok közé tartoznak fémek, félvezetők, üveg, kerámiák és polimerek [16].

A fényenergia forrása egy Grimm típusú kibocsátó cső, amely jellemzője az elektródák különleges elhelyezése. Az egyenáram két elektródája egy üreges henger alakú anódból és egy katódból épül fel. A mintadarab közvetlenül a katódra kerül, és így az is katódként funkcionál. A darabnak, egy tömítő gyűrű felületén jól kell zárnia a teret, hogy vákuumot lehessen generálni, így a vizsgálandó mintán megfelelően sima sík felületet, kell kialakítani. Plazmagázként legtöbbször argont használnak, azonban olyan gázok is alkalmazhatók, mint a neon vagy az argon és hidrogén keveréke [16].

A fénykibocsátó forrás vákuumterét alacsony nyomású argonnal töltik fel. Az üreges anód és a katód (vagyis a minta) közötti egyenfeszültség az argon atomokat ionizálja, plazmát létrehozva. Az argon kationok ekkor a minta negatív felülete felé gyorsulnak, és kiütnek néhány atomot a vizsgálandó felületből. Ezek a részecskék a plazmába kerülve nagyenergiájú elektronokkal ütköznek. Az ütközések során az atomok egy magasabb, gerjesztett energiaszintre jutnak, amelyről alapállapotba visszaesve karakterisztikus hullámhosszú fényt bocsátanak ki (5. ábra). A spektrométer a fényt a spektrális komponenseire bontja, amelyeket az érzékelő rendszerből megfelelő frekvenciánként és intenzitásként szolgáltatja az információt az adatok feldolgozásához. Az egyes hullámhosszokon érzékelhető intenzitás arányos a megfelelő elem mennyiségi előfordulásával a plazmában, amelyet az etalonokkal elvégzett kalibráláskor beállított erősítési szintek segítenek hitelessé tenni [16].



5. ábra: Porlasztó folyamat a fénykibocsátó forráson belül. Sárga/piros gömbök: minta atomjai; kék gömbök: argon atomok vagy kationok [16]

4. Összefoglalás

A plazma- és lézersugaras felületkezelések hatását különböző alapanyagok felületén célszerű több, különböző vizsgálati módszerrel elemezni. A topográfiai módosulások és a kezelések hatására létrejövő változások mérésére megfelelőek lehetnek az alábbi módszerek:

- felületi nedvesedés mérés: ez a módszer egy gyors, közvetlen visszacsatolást ad a felület nedvesedési jellemzőiről és a határfelületi energiák nagyságáról,
- XPS vizsgálattal a határrétegben megváltozott funkcionális molekulacsoportok mennyisége és azok milyensége mérhető, így atomi szinten vonhatunk le következtetést a kezelések hatásáról,
- SEM mérések esetén leginkább a szekunder elektronok képképzését lehet hatékonyan kihasználni a szubsztrátok topográfiájának jellemzésére, a röntgen eredmények megtéveszthetők lehetnek, hiszen az XPS-el szemben nagyon anyagmélységről tér vissza a sugárzás, ami számunkra már érdektelen és csak hátrányos lehet,
- GDOES legnagyobb előnye miszerint képes a felületen lévő oxigén, nitrogén és hidrogén csoportok mennyiségének a mérésére.

A jövőben elvégzendő kutatásinkban ezeket a vizsgálati módszereket szeretnénk felhasználni annak érdekében, hogy megértsük a fémek és a polimerek felületkezelése esetén a topográfia változásának mechanizmusát és az atomi szinten lezajló fizikai folyamatokat.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a kutatás támogatásáért, amely az EFOP-3.6.1-16-2016-00014 pályázat keretében valósult meg. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával valósult meg.

Köszönöm a támogatást a Nemzeti Tehetség Program keretében, az Emberi Erőforrások Minisztériuma támogatásával, az Emberi Erőforrás Támogatáskezelő lebonyolításban megvalósult Nemzet Fiatal Tehetségeiért Ösztöndíjpályázatának. (pályázat azonosító jele NTP-NFTÖ-18-B-0301)

Irodalomjegyzék

- [1] Balla Sándor, Bán Krisztián, Bárdos András, Lovas Antal, Szabó Attila, Weltsch Zoltán, Járműanyagok, Typotex Kiadó, 2012.
- [2] Balla Sándor, Bán Krisztián, Dömötör Ferenc, Kiss Gyula, Markovits Tamás, Vehovszky Balázs, Pál Zoltán, Weltsch Zoltán, Járműszerkezeti Anyagok és Technológiák I., Budapest, 2011.

- [3] Dr. Buza Gábor: Lézersugaras technológiák I., Typotex Kiadó, 2012.
- [4] Dr. Buza Gábor: Lézersugaras technológiák II., Typotex Kiadó, 2012.
- [5] Bitay Enikő: Lézeres felületkezelés és modellezés, Erdélyi Múzeum-Egyesület, 2007.
- [6] <https://www.fort.hu/technologiak/fort-laser-lezeres-felulettisztitas.html> (Megtekintve: 2018.10.05.)
- [7] <https://www.fort.hu> (Megtekintve: 2018.10.15.)
- [8] H Conrads and M Schmidt, Plasma generation and plasma sources, INP Greifswald, Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik e.V., Friedrich Ludwig-Jahn-Str. 19, D-17489 Greifswald, Germany, 2000
- [9] Rory A. Wolf, Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification, Scrivener Publishing, 2013, ISBN 9781118547519 doi: 10.1002/9781118547519
- [10] Claire Tendero, Christelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison, Philippe Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 61, Issue 1, 2006, Pages 2-30, ISSN 0584-8547,
- [11] <http://archive.plasticsdecorating.com/> (Megtekintve: 2018.9.10.)
- [12] Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, G. Tichy, A. L. Tóth, L. Illés (2010): Wetting Ability of Ag Based Molten Alloys on Graphite Substrate, Solid State Phenomena, Vol. 159, pp.117-120
- [13] Weltsch Zoltán (2008): Fémolvadékok és szilárd kerámiafázisok közötti nedvesedés vizsgálata nyugvó csepp módszer segítségével, diplomamunka, BME-KSK JJT
- [14] <http://szft.elte.hu/oktat/www/Mscfizikalabor/meresleirasok/SEM3.pdf> (Megtekintve: 2018.07.14.)
- [15] Sojoudi, Hossein & Wang, Minghui & Boscher, Nicolas & Mckinley, Gareth & Gleason, Karen. (2015). Durable and Scalable Icephobic Surfaces: Similarities and Distinctions from Superhydrophobic Surfaces. Soft Matter. 12. 10.1039/C5SM02295A.
- [16] Spektruma Analytik GmbH. Fabrikzeile 21. 95028 Hof, Deutschland, Használati útmutató részlet. (Megtekintve: 2018.07.02.)