

## JEDNOSTAVAN METOD ZA KVALITATIVNO ODREĐIVANJE RAZLIKE BOJA TVRDIH PREVLAKA

M. Zlatanović, V. Bojović, B. Lolini, *Elektrotehnički fakultet u Beogradu*

**SADRŽAJ:** *Struktura materijala i stanje njegove površine utiču na procese disperzije, interferencije, difrakcije, rasejanja ili apsorpcije svetlosti, a takođe i na proces višestruke refleksije upadnog zračenja na površinskom sloju materijala. Boja površine materijala karakterisana preko tri indeksa može se koristiti za približno određivanje razlike u strukturi iste vrste materijala, pri čemu se za merenje u osnovi koriste dve tehnike: merenje pomoću integracione sfere i spektroskopska goniometrija. U radu su dati rezultati istraživanja izvršenih sa ciljem da se proverí mogućnost korišćenja komercijalnih kolor skenera za brzu kvalitativnu proveru razlike boja TiN slojeva deponovanih u plazmi pod različitim uslovima. Merenja izrađena preko faktora razlike boja u CIE L\*a\*b\* sistemu pokazuju da je moguća upotreba skenera za kvalitativno određivanje razlike u boji ispitivanih filmova.*

### 1. UVOD

Nitridi, karbidi i boridi refraktornih materijala deponovani uz prisustvo plazme danas se široko primenjuju kao zaštitne prevlake u smislu poboljšanja antikorozivnih i triboloških karakteristika površine materijala [1,2]. Istraživanja su pokazala da osim izuzetnih mehaničkih i drugih osobina ove prevlake pri dnevnoj svetlosti imaju boju koja se može koristiti u dekorativne svrhe [3].

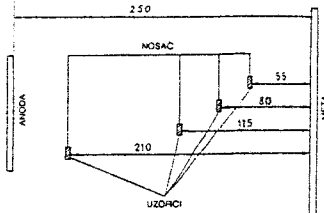
Najznačajnije primene u dekorativne svrhe su kod čeličnih okvira za naočare, sočiva, pišaćeg pribora, kućišta za satove, nakita i slično, a moguće je i formiranje dvoslojnih prevlaka čija je proizvodnja zasad isušivše skupa za praktičnu primenu. Primena ovih, takozvanih tvrdih prevlaka, npr. TiN, neuporedivo je veća u svojsrsvu zaštitnih prevlaka kod funkcionalnih komponentata, difuzione barijere kod Šotkijeve diode, za kontaktne materijale kod solarnih ćelija, mikroelektronskih kola itd. Ove primene su zasnovane na izuzetnim mehaničkim osobinama (velika tvrdoća, otpornost na habanje) i na specifičnim električnim osobinama koje se mogu menjati promenom parametara depozicije. Struktura, morfologija, topografija i rast tankih filmova TiN jako zavise od njegove stehiometrije i uslova pod kojima film raste [4, 5].

Sve osobine materijala koje utiču na elektronsku strukturu deponovanog filma takođe utiču i na selektivnost apsorpcije upadne svetlosti, što omogućuje da se analizom boje filma dobije informacija o promenama u njegovoj strukturi i hemijskom sastavu (stehiometriji). Za analizu strukture tvrdih dekorativnih prevlaka koriste se specifične tehnike kao što su GDOS (glow discharge optical spectroscopy), Auger spektroskopija (AS), ESCA, XRD, STEM, SEM, itd. što znatno poskupljuje istraživanja. Boja nosi globalnu informaciju o strukturalnim i hemijskim promenama površinskog sloja materijala i u izvesnim slučajevima može poslužiti za kvalitativnu karakterizaciju osobina filma. U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja čija je osnovna ideja da se ispita mogućnost primene jedne jeftine i jednostavne metode za brzu kvalitativnu karakterizaciju razlike u boji TiN filmova deponovanih u plazmi.

### 2. OPIS EKSPERIMENTA

Boja tvrdih prevlaka TiN određivana je na uzorcima izrađenim od brzoreznog čelika C.7680 koji su služili kao podloga za rast filma. Reaktivna depozicija TiN vršena je u sistemu sa magnetronskom plazmom u ravnotežnoj konfiguraciji korišćenjem smeše Ar i N<sub>2</sub> kao aktivne sredine. Odabrana su četiri uzorka čija je površina pripremljena pod istim uslovima (mehanička obrada, ultrazvučno čišćenje i hemijska aktivacija površine i aktivacija jonskim bombardovanjem). Proces reaktivne depozicije na niskom pritisku (0.6 Pa) odvija se preko hemijske reakcije među atomima koji su apsorbovani na površini uzorka. Azot kao jedna reaktivna komponenta obezbeđuje se iz gasne faze, dok se titan jonskim bombardovanjem mere izradene od titana koja služi kao katoda magnetronskog pražnjenja. Šema eksperimenta data je na sl.1.

U ravnotežnom modu, magnetronsko pražnjenje uslovljava paraboličnu raspodelu koncentracije titana u aktivnoj zapremini komore za depoziciju, dok se pretpostavlja da je raspodela N<sub>2</sub> po radnoj zapremini konstantna. Intenzitet plazme menja se sa rastojanjem od magnetronske katode (mete) tako da su uslovi depozicije TiN filma u radnoj zapremini prostorno nehomogeni. Ovo utiče na različit rast TiN prevlake zavisno od položaja uzorka u radnoj zapremini. Odabrana su četiri uzorka postavljena na različita rastojanja od površine magnetronske katode i na različitim visinama, tako da ne dolazi do efekta zasenčenja, odnosno površina svakog uzorka je direktno u pravoj liniji "vidljiva" sa površine katode (sl. 1). Uzorci su postavljeni na rastojanjima 55, 80, 115 i 210mm.



Sl.1. Položaj uzoraka u komori za depoziciju

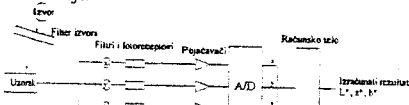
Neposredno posle depozicije ispitivana je struktura i sastav filmova primenom rendgenostrukturne analize i snimanjem preloma filma pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), a mehaničke karakteristike, mikrotrvdoca filma i adhezija film-podloga određene su primenom Vickers metode i scratch testa respektivno. Debljine filmova se razlikuju i to tako da debljina filma opada sa porastom rastojanja uzorka od katode.

Određivanje boje filma vršeno je u sistemu sa integracionom sferom i standardom belog tela, pri čemu je meren indeks refrakcije filmova. Ova metoda je pogodna za

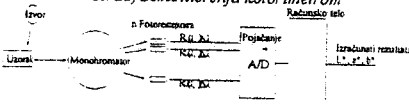
uzorke čija površina difuzno reflektuje upadnu svetlost pa se trihromatske koordinate TiN sloja sa izraženom refleksijom upadne svetlosti određene na ovaj način malo razlikuju međusobno i odgovaraju svetlosti reflektovanoj sa belog tela.

Ispitivani uzorci su pre depozicije bili polirani, a pošto deponovani film TiN skoro u potpunosti "kopira" topografiju podloge, površina deponovanog filma reflektuje svetlost približno po zakonima geometrijske optike, odnosno predstavlja jednu vrstu ogledalastog tela. Stepen difuznosti reflektovane svetlosti sa površine materijala čija se boja određuje dikira i konfiguraciju mernog sistema.

Za određivanje boje koriste se u principu dva postupka: postupak kolorimetrije i postupak spektrokolorimetrije čiji je princip prikazan na sl.2a, 2b. Kod kolorimetrije (sl.2a) analiza svetlosti reflektovane od uzorka vrši se razlaganjem upadne svetlosti pomoću tri filtra i tako razložena svetlost detektuje se pomoću fotoreceptora i posle obrade informacija dobijaju se karakteristike boje izražene preko tri parametra u jednom od standardnih CIE sistema (XYZ,  $L^*a^*b^*$ , RGB, HLS). Kod spektrokolorimetrije (sl.2b) svetlost se reflektuje od uzorka, razlaže se po energijama (talasnim dužinama) pomoću disperzionog elementa monohromatora, detektuje se fotoosetljivim elementom i posle procesiranja signala na displeju se takođe dobijaju tri vrednosti koje karakterišu boju u jednom od standardnih CIE sistema. Spektrokolorimetrija je pouzdan i dovoljno precizan metod za određivanje boja i primenjuje se u slučajevima kada je neophodna detaljnija analiza boje.



Sl. 2a) Šema merenja kolorimetrom



Sl.2b) Šema merenja spektrokolorimetrom

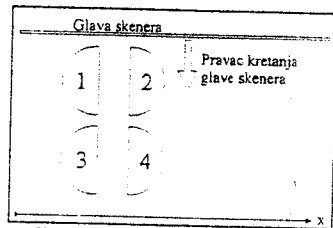
U primenama kao što su razna merenja, testovi, praćenje procesa u industriji i slično, zahteva se upotreba senzora upadnog zračenja što veće osetljivosti, selektivnosti i reproduktivnosti, pa se i kod kolorimetara postavljaju slični zahtevi. Za rutinsku kontrolu relativne razlike u boji površinskih prevlaka ovakva preciznost nije neophodna. Danas su sve više u upotrebi optički uređaji koji koriste matricu poluprovodničkih senzora kao element za detekciju upadnog zračenja. Pritom se na površini elementa za detekciju optičkim sistemom formira lik objekta, odnosno takvi senzori predstavljaju senzore slike u poluprovodničkoj tehnologiji.

Skener u boji predstavlja sistem kod koga lik predmeta dobijen refleksijom svetlosti sa njegove površine pada na niz senzorskih tačaka koje analiziraju upadnu svetlost razloženu u tri različite boje. Dobijena informacija posle obrade daje numeričke podatke o boji svake tačke uzorka i ovi podaci se mogu prikazati na monitoru računara. Ovi uređaji su namenjeni za obradu lika dvodimenzionalnih (telex, skeneri) i trodimenzionalnih predmeta (elektronske kamere). Pri analizi dvodimenzionalne slike niz senzora se kreće tokom skeniranja, dok se kod TV kamere obrađuje lik objekta

koji se kreće pa se koriste senzori sa matricnim rasporedom u pravcu dve ose.

Izveden je eksperimenti sa ciljem da se utvrdi da li je, primenom komercijalnog skenera za obradu dvodimenzionalne slike, moguće odrediti kvalitativnu razliku u boji uzoraka dobijenih depozicijom TiN u eksperimentu ilustriranim na sl. 1. Na sl. 3 dat je raspored uzoraka na površini skenera prilikom analize i memorisanja podataka o boji pojedinih tačaka. Skeniranje površine vrši se u smeru odozgo nadole tako da gledano u pravcu x-ose svetlost pada na različite senzore, odnosno tokom skeniranja se istim senzorima prikuplja informacija o boji područja čija je x koordinata ista.

U eksperimentu je korišćen komercijalni skener tip HP SCANJET IICX.



Sl. 3. Raspored uzoraka pri skeniranju

### 3. REZULTATI MERENJA

Viđenje boja je trodimenzionalno, tako da je za karakterizaciju boje potrebno koristiti tri podatka. Prvi standardi boja definisani su 1931. godine, a 1964. je preporučeno kao standard prostor uniformne razlike boja okarakterisan veličinama ( $u^*$ ,  $v^*$ ,  $w^*$ ). Pošto je ovaj sistem pokazao malo uspeha u primeni, 1976. godine preporučena su dva nova standarda: CIE ( $L^*u^*v^*$ ) i CIE ( $L^*a^*b^*$ ) [6]. U kolorimetrijskom prostoru CIE ( $L^*a^*b^*$ ) (sl.4), globalna kolorimetrijska razlika boja data je relacijom

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

gde parametar  $L^*$  za takozvani objekti mod merenja predstavlja nivo osvetljenja površine,  $a^*$  kvantitativni odnos smeđe zelene i crvene boje i  $b^*$  kvantitativni odnos smeđe žute i plave boje, dok su  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednosti definisane kao

$$L^* = 116 \sqrt{\frac{Y}{Y_n}} - 16;$$

$$a^* = 500 \left( \sqrt{\frac{X}{X_n}} - \sqrt{\frac{Y}{Y_n}} \right);$$

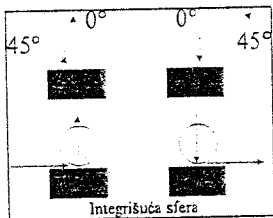
$$b^* = 200 \left( \sqrt{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt{\frac{Z}{Z_n}} \right);$$

gde su  $X$ ,  $Y$  i  $Z$  trikomponentne vrednosti boje uzorka, a  $X_n$ ,  $Y_n$  i  $Z_n$  trikomponentne vrednosti za idealno difuzni uzorak za dati izvor zračenja i za datog standardnog posmatrača. Korišćenje uniformnog prostora boja  $L^*a^*b^*$  je pogodno jer je, uz date uslove, sistem nezavisan od uređaja kojim se vrši snimanje. Prilikom određivanja boje objekta mora se definisati spektralna raspodela upadne svetlosti, standardni posmatrač i geometrija posmatranja. Kao iluminanti se koriste standardni izvori zračenja, najčešće

izvor D65 koji odgovara srednjem spektru zračenja dnevne svetlosti temperature 6504 K.

Radi eliminisanja direktno reflektovanog zračenja sa površine uzorka koje ne nosi informacije o boji koriste se geometrije sa upadnim zračenjem u pravcu normale na površinu ili pod uglom od  $45^\circ$  i sa pravcem posmatranja pod uglom  $45^\circ$  ili u pravcu normale na površinu, respektivno. Druge geometrije merenja uključuju difuzno osvetljavanje u svim pravcima dobijeno pomoću integracione sfere i posmatranje u pravcu normale na površinu. Koristi se i inverzna konfiguracija sa osvetljavanjem u pravcu normale i posmatranjem difuzno reflektovane svetlosti (sl.4).

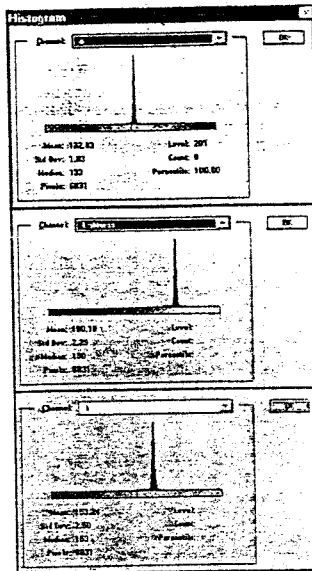
Uzorci ispitivani pomoću skenera obeleženi su brojevima 1, 2, 3 i 4 i postavljeni na belo papir koji difuzno reflektuje vrednost  $L^*a^*b^*$  vrednosti za površinu papira iznose 100,0,0 respektivno i služe kao jedna kalibraciona tačka za određivanje vrednosti  $X_n$ ,  $Y_n$  i  $Z_n$ . Pre snimanja nije vršena kalibracija skenera. Geometrija posmatranja je takva da se eliminiše uticaj direktno reflektovane svetlosti, pa u tom smislu korišćeni skener zadovoljava uslov za određivanje boja glatkih metalnih površina. Razlika u boji površine ispitivanih uzoraka može se primetiti vizuelnom inspekcijom, s tim što vizuelno opažene razlike u boji nisu velike.



Sl. 4. Geometrije posmatranja

Izvršeno je nekoliko eksperimenata sa određivanjem boja. U prvom eksperimentu izvršeno je testiranje uticaja načina zapisa podataka i rezolucije pri snimanju na vrednosti  $L^*a^*b^*$  za pojedini uzorak. Takođe je analizirana i promena  $L^*a^*b^*$  vrednosti koja je posledica korišćenja softvera za smanjenje dimenzija slike prilikom upisa podataka. U drugom eksperimentu ispitivan je uticaj parametara pri skeniranju slike na razlike vektora boja pojedinih uzoraka.

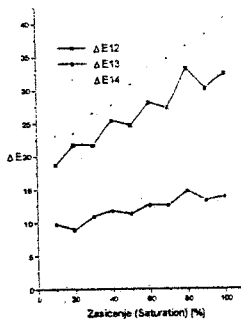
Rezultati prvog eksperimenta pokazali su sledeće: snimanje sa opcijom 256 indexed colors daje manje podataka o boji po jedinici površine uzorka i omogućuje beleženje podataka u okviru kraćih fajlova, a vrednosti dobijene u ovom modu za uzorke relativno homogene boje malo se razlikuju od usrednjenih  $L^*a^*b^*$  vrednosti dobijenih snimanjem u modu RGB true color sa 24 bita po pikselu. Međutim, standardna devijacija dobijenih  $L^*a^*b^*$  vrednosti znatno je manja prilikom snimanja u RGB modu. Smanjenje dimenzija slike korišćenjem softvera komercijalnog programskog paketa Adobe Photoshop veoma malo utiče na promenu srednjih vrednosti  $L^*a^*b^*$ , odnosno kod homogenih uzoraka uticaj ove transformacije se može zanemariti. Na slici sl. 5 dat je prikaz gusine raspodele piksela po koordinatama  $L^*a^*b^*$  za deo površine uzorka broj 1. Koja obuhvata 6800 piksela. Sa smanjenjem broja piksela koji služe kao uzorak za dobijanje srednjih  $L^*a^*b^*$  vrednosti standardne devijacije se povećavaju ali i dalje u okvirima prihvatljivim za karakterizaciju boje površina



Sl. 5. Histogrami  $L^*a^*b^*$  vrednosti za uzorak broj 1.

Rezultati drugog eksperimenta odnosili su se na izučavanje razlike boja ispitivanih uzoraka u funkciji ulaznih parametara pri snimanju površine: zasićenja, sjaja i kontrasta.

Na sl.6a prikazana je zavisnost razlike boja od zasićenja u odnosu na uzorak označen brojem 1. kao referentni uzorak i u odnosu na uzorak broj 2. kao referentni (Sl. 6b). Sa dijagrama se vidi da se razlika u boji povećava sa porastom zasićenja pri snimanju uzorka.



Sl. 6. a) Razlika boja  $\Delta E$  uzoraka u odnosu na uzorak br. 1 kao referentni

#### 4. ZAKLJUČAK

U radu je pokazano da nehomogeni uslovi depozicije TiN utiču na promenu boje dobijene prevlake. Nehomogenost uslova dovodi do razlike u strukturi, topografiji, morfologiji deponovanih slojeva, pa je u principu moguće opštu sliku o promeni karakteristika prevlake dobiti analizom boje tek deponovanih filmova. Precizne metode za određivanje boje zahtevaju posebne uređaje specijalne namene i nisu pogodna za brzu inspekciju kvaliteta prevlaka na licu mesta. Rezultati istraživanja prikazani u ovom radu ukazuju da je moguće kvalitativnu razliku boje TiN filmova odrediti na jednostavan način korišćenjem komercijalnog skenera u boji opšte namene. Konfiguracija optičkog sistema skenera omogućava određivanje boja glatkih reflektujućih površina, a za karakterizaciju boja u  $L^*a^*b^*$  sistemu dovoljno je, pored uzoraka snimiti i jednu difuznu površinu (belo telo). Uzimajući jedan uzorak kao referentni jednostavno se može odrediti razlika ostalih boja, pri čemu količnik razlike boja ostaje nepromenjen pri promeni zasićenja prilikom skeniranja površine.

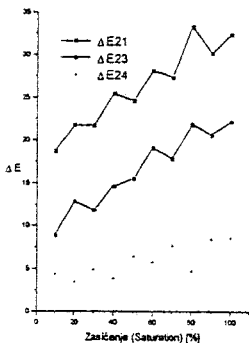
#### LITERATURA

- [1] B. D. Sartwell, G. E. McGuire, S. Hofmann, *Metalurgical coatings and thin films*, Amsterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier 1992
- [2] V. Valvoda et al., "Structural analysis of TiN films by Seeman-Bohlin X-ray diffraction", *Thin solid films*, 193/194 (1990), 401-408
- [3] G. Reinert, U. Bech and H. Jenh, "Decorative optical coatings", *Thin solid films*, 253, pp 38-40, 1994
- [4] M. Zlatanović et al., "Substrate induced changes of TiN and (Ti,Al)N coatings due to plasma nitriding", *Surface and coatings technology*, 63 (1994) p 35
- [5] M. Zlatanović et al., "Deposition of hard coatings in open magnetic field confined plasma", *Surface and coating technology*, 74-75, pp. 844-848, 1995
- [6] J. F. Peyrucat, "La mesure des couleurs", *Measures* 660, pp 27-32, juin 1994

**Abstract** - The structure of materials and its surface properties influence the diffraction, scattering, dispersion and interference of interacting light beam, and cause multiple reflection of incident light in the surface layer. The color of hard coatings may serve as qualitative indication of material properties. It has been shown in this paper that a non-calibrated commercially available two-dimensional scanner can be successfully used for the coatings color difference estimation. In the case of plasma deposited TiN coatings the influence of unhomogenous deposition process parameters on the coating color difference was investigated.

#### A SIMPLE METHOD FOR QUALITATIVE DETERMINATION OF HARD COATINGS COLOR DIFFERENCE

M. Zlatanović, V. Bojović, B. Lotin



Sl. 6. b) Razlika boja  $\Delta E$  uzoraka u odnosu na uzorak br. 2. kao referentni

Isti uzorci pokazuju veću razliku u boji pri većim zasićenjima, odnosno karakterizacija uzoraka prema relativnoj razlici boja može se lakše uraditi pri povećanju zasićenja. Najvažniji rezultat dobijen sa dijagrama je da se boje uzoraka kvantitativno značajno razlikuju među sobom i da se ova razlika u korelaciji sa analizom strukture, morfologije i topografije filma može koristiti kao globalna karakteristika dobijene površinske strukture. Pri povećanju zasićenja, razlike boja svih uzoraka u odnosu na uzorak izabran za referencu rastu linearno, tako da je količnik razlike boja dva uzorka u odnosu na izabrani referentni uzorak uvek konstantan. Ova činjenica omogućava korišćenje komercijalnog skenera za brzo, kvalitativno karakterisanje razlike boja uzoraka sa metalno glatkim površinama.

Karakteristike fotosenzora utiču na vrednost dobijene razlike u boji ispitivanih uzoraka. Uzorci 1 i 3 snimani su pomoću iste grupe senzora pa je moguće da je sporna promena razlike boja u funkciji zasićenja posledica korišćenja istih senzora.

Na sl.6b prikazana je razlika boja uzoraka 3 i 4 u odnosu na uzorak 2. I ovde se zapaža da je promena  $\Delta E$  u funkciji zasićenja manja kod uzoraka snimljenih istom grupom senzora (uzorci 2. i 4.). Efekat manje brzine porasta  $\Delta E$  sa povećanjem zasićenja kod uzoraka snimljenih istom grupom senzora mogao bi biti objašnjen i manjom vrednošću  $\Delta E$  pri malim vrednostima zasićenja, međutim, relativne razlike boja uzoraka 2,3 i 1,3 pokazuju da vrednost razlike pri malom zasićenju ne utiče odlučujuće na porast  $\Delta E$  pri porastu zasićenja.

Merenja pokazuju da sa povećanjem rastojanja uzoraka od Ti mete razlika boje deponovane prevlake u odnosu na uzorak najbliži meti raste. Istovremeno, vrednost parametra  $L$  uzorka opada.