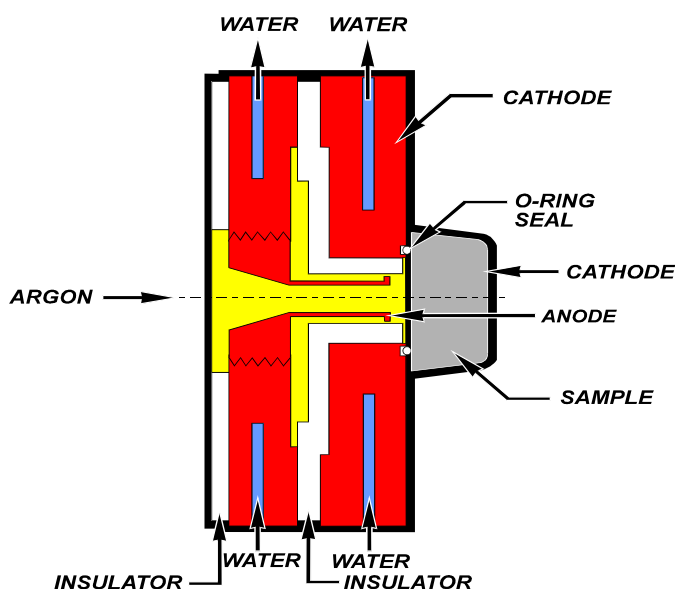


## Optická spektrometrie s doutnavým výbojem (GD-OES)

Zdeněk Weiss, *LECO Instrumente Plzeň, spol. s r.o.*

Optická atomová emisní spektrometrie je jednou z klasických metod přímé chemické analýzy z pevného vzorku, tedy bez převedení do roztoku. K buzení emisních spekter se používají různé typy elektrických výbojů, jako je jiskrový výboj, elektrický oblouk a doutnavý výboj. V tomto příspěvku se budeme věnovat optické emisní spektrometrii s buzením v doutnavém výboji, známé pdo zkratkou GD-OES (*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*).

obr. 1:  
Grimmova výbojka



K analýze metodou GD-OES je třeba vzorek materiálu, na kterém existuje rovinná ploška, jejíž lineární rozměr je alespoň několik milimetrů. Takový vzorek se umístí do excitačního zdroje zvaného Grimmova výbojka (obr. 1), a to tak, že je vodivě spojen s katodou a zároveň odděluje vnitřní prostor výbojky od atmosféry. Výbojka se uvnitř vyčerpá, napustí se pracovním plynem, obvykle argonem, a při pracovním tlaku v řádu stovek Pa se zapne vysoké napětí (typicky 700-1200 V). Uvnitř výbojky v dutině anody vznikne doutnavý výboj, ve kterém analyzovaný vzorek plní funkci katody. Pracuje se s proudovými hustotami 200-500mA/cm<sup>2</sup>, průměr anody je obvykle 4 mm. Těžké ionty argonu z plazmatu doutnavého výboje jsou urychlovány elektrickým polem směrem k povrchu vzorku, na který s velkou energií dopadají, a vyrážejí atomy původně vázané v krystalové mřížce vzorku. Tyto atomy se

dostávají do oblasti plazmatu s velkou koncentrací volných elektronů, zde jsou zejména ve srážkách s elektrony excitovány a při deexcitaci vysílají charakteristické záření - atomové emisní spektrum složené ze spekter prvků přítomných ve vzorku. Toto spektrum se analyzuje optickým spektrometrem.

Výše popsaný způsob atomizace vzorku se nazývá *katodové rozprašování (sputtering)* a má tu důležitou vlastnost, že povrchové vrstvy vzorku jsou odbourávány postupně v tom pořadí, v jakém jsou uloženy směrem do hloubky vzorku. Registrujeme-li tedy signál na jednotlivých detektorech jako funkci času, dostáváme informaci o rozložení příslušného prvku v závislosti na hloubce pod povrchem. Tímto způsobem lze změřit hloubkový koncentrační profil všech prvků přítomných ve vzorku. Typické rozprašovací rychlosti jsou v řádu několika mikrometrů za minutu a závisejí na elektrických podmínkách výboje a typu analyzovaného materiálu.

Podobně jako jiné spektrometrické metody je GD-OES metoda relativní. Ke kalibraci se používají běžné spektrometrické referenční materiály. Vzhledem k tomu, že při analýze povlaků se setkáváme obvykle nejméně se dvěma různými matricemi (vrstva a substrát), je třeba používat pro interpretaci odezvy spektrometru model, který je konzistentní pro širokou škálu materiálů. Takový model skutečně existuje a nazývá se *aproximace emisních výtěžků nezávislých na matici (matrix-independent emission yields)*. Je založen na následující představě: pokud podmínky excitace nezávisí na analyzované matici a self-absorpci záření lze zanedbat, intenzity emisních čar budou úměrné koncentraci odpovídajících atomů v plazmatu. Tato koncentrace je dynamická veličina, která závisí na procesech rozprašování, transportu rozprašeného materiálu v plazmatu a redepozici. Transport (difuze) uvnitř výbojky je popsán lineární diferenciální rovnicí, pro kterou rozprašování a redepozice představují lineární okrajové podmínky. Proto výsledná koncentrace příslušných atomů ve výboji bude úměrná jejich toku vstupujícího do plazmatu. Tento tok je úměrný koncentraci atomů daného prvku v analyzovaném vzorku a rychlosti, s jakou se analyzovaný materiál atomizuje (*rozprašovací rychlost, sputter rate*). Takovýto model platí s dostatečnou přesností pro mnoho kovových matic a mnoho emisních čar.

Výše popsaný model se dá v nejjednodušším případě popsat následujícím vztahem pro intenzity spektrálních čar:

$$I_{E,i} = R_E q_i c_{E,i} + \sum_F \alpha_{EF} I_{F,i} + b_E \quad (1)$$

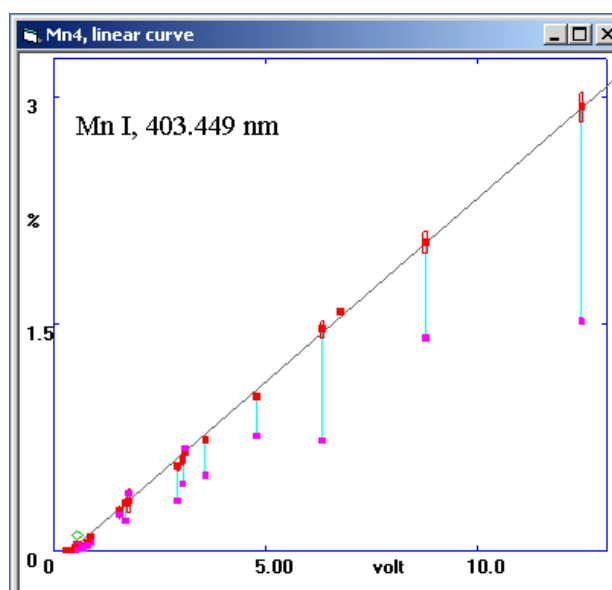
kde  $I_{E,i}$  je intenzita emisní čáry prvku  $E$  ve vzorku  $i$ ,  $R_E$  je emisní výtěžek prvku  $E$ ,  $q_i$  je rozprašovací rychlost vzorku  $i$ ,  $\alpha_{EF}$  je korekční faktor mezivprvkového ovlivnění prvku  $E$  způsobeného prvkem  $F$  a  $b_E$  je pozadí, které se považuje za nezávislé na matici. Pokud pozadí na matici závisí, provede se aditivní korekce mezivprvkového ovlivnění s (dalším) korekčním faktorem  $\alpha_{EF}$  a s dominantním prvkem matrice jakožto rušivým prvkem  $F$ .

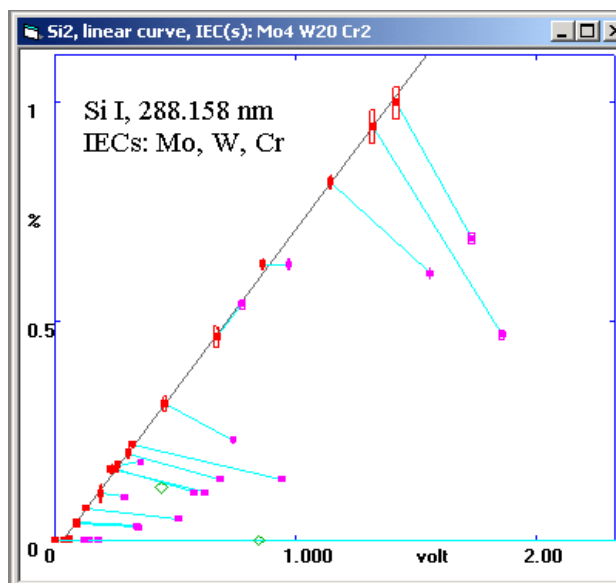
Pro analýzu metodou GD-OES se vyrábějí přístroje, ve kterých je celý proces kalibrace a vlastní analýzy do značné míry automatizován. Doba jedné analýzy se pohybuje od několika vteřin do několika minut, v případě hloubkově rozlišené analýzy to závisí na tloušťce analyzovaného povlaku a tedy požadované celkové hloubky analýzy. Výsledný hloubkový profil je možné zobrazit ve formě grafu, častěji se však zejména při rutinní práci postupuje tak, že se předem nadefinují určité parametry, které analyzovaný povlak dobře charakterizují (např. tloušťka vrstvy, koncentrace zadaných prvků v určitých hloubkách apod.), a výsledek analýzy reprezentuje potom několik číselných údajů - hodnot těchto parametrů. S těmito hodnotami se potom může zacházet podobně jako s výsledky jiných analytických postupů, zejména provádět statistická vyhodnocení, srovnávat různé výrobní série povlakovaných materiálů apod.

obr. 2:

Kalibrační křivky manganu a křemíku při analýze niklových a kobaltových slitin  
(spektrometr LECO GDS500A)

- osa x : intenzita signálu
- osay : - fialové body : koncentrace Si resp. Mn
- červené body : koncentrace násobené rozprašovacími rychlostmi  $q$



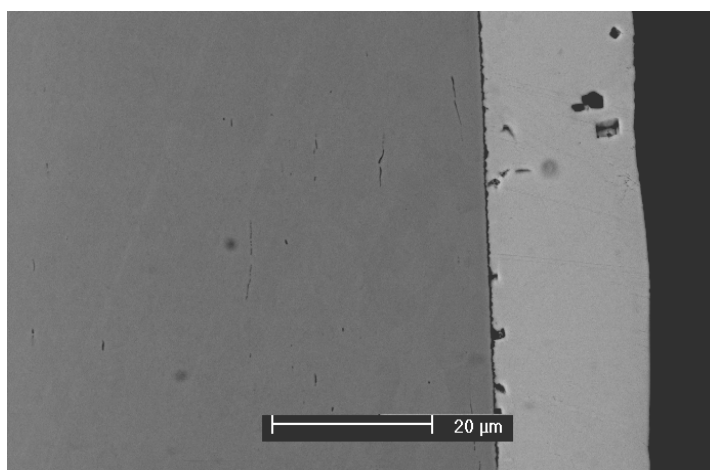
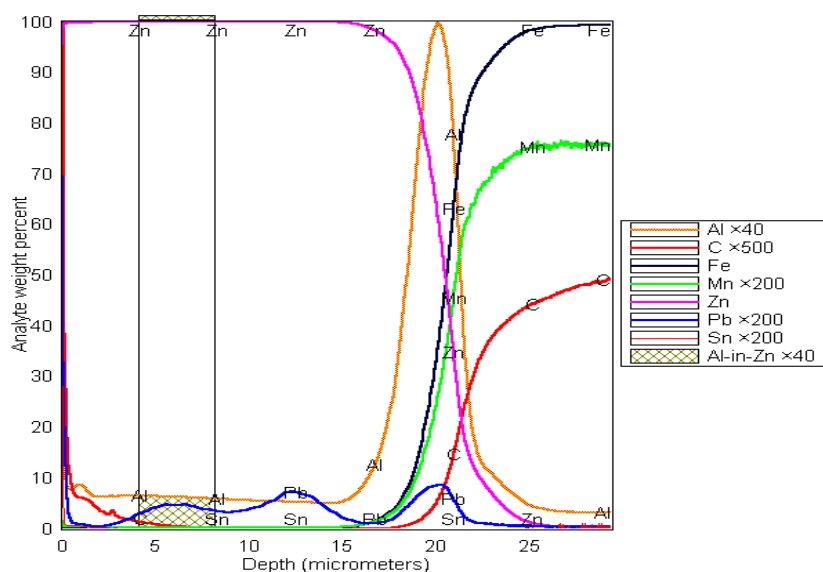


Vše, co bylo dosud řečeno, se týká analýzy elektricky vodivých materiálů. V případě nevodivých materiálů se používá vysokofrekvenčního výboje s kapacitní vazbou mezi budící elektrodou a vodivou oblastí plazmatu, přičemž nevodivá část vzorku plní funkci dielektrika. V důsledku rozdílné pohyblivosti volných elektronů a kladných iontů ve výboji se povrch vzorku nabíjí na vysoké záporné napětí vůči plazmatu, což do velikosti srovnatelné s amplitudou budícího vysokofrekvenčního signálu. V potenciálovém spádu mezi plazmatem a povrchem vzorku se urychlují kladné argonové ionty a rozprašují povrch vzorku podobně jako při stejnosměrném buzení.

Kvantitativní interpretace dat při analýze nevodivých materiálů je ovšem z mnoha důvodů obtížnější. Jedním z podstatných problémů u nevodivých vzorků je režim stabilizace výboje: zatímco u stejnosměrného výboje jsou k dispozici tři měřitelné veličiny (tlak pracovního plynu, napětí a proud), u vysokofrekvenčního výboje je parametr, který by odpovídal napětí (potenciál plazmatu), z principiálních důvodů prakticky neměřitelný. Složitější je i vlastní buzení výboje: výstupní impedance generátoru a impedance plazmatu se řádově liší. Je tedy třeba používat přizpůsobovacích obvodů. Ztráty v těchto obvodech mají vliv na výkon dodaný do výboje a ten zase ovlivňuje intenzity pozorovaných spektrálních čar. Všechny tyto faktory mají obecný charakter a uplatňují se u všech spektrometrů s vf buzením.

V následující části příspěvku uvedeme na příkladu pozinkovaných ocelí použití hloubkově rozšířené analýzy metodou GD-OES. U vzorku A jde o "klasickou" technologii žárového zinkování (tavenina Zn obsahuje cca 0.3% Al). Jeho hloubkový koncentrační profil, analyzovaný na spektrometru LECO SA-2000, je na obr. 3.

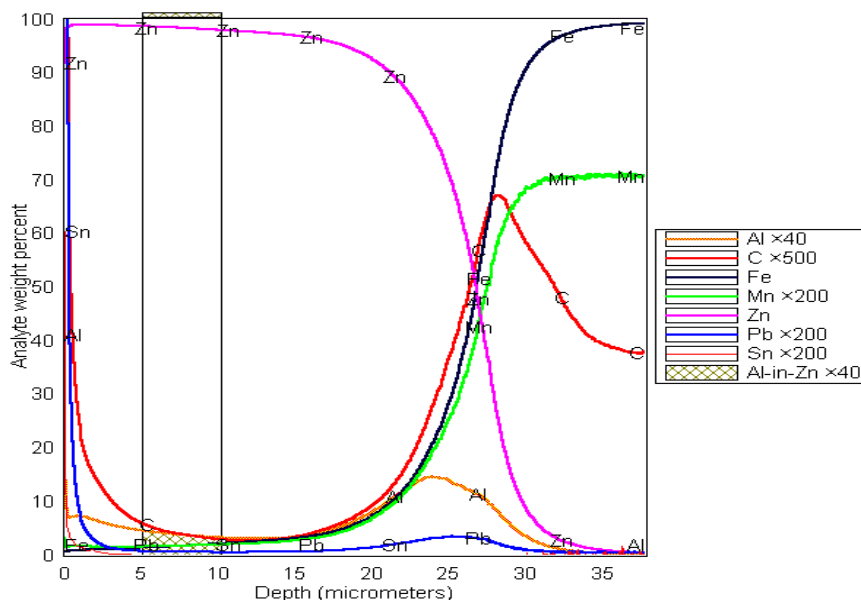
obr. 3 :  
žárově pozinkovaná ocel, vzorek A



Pro srovnání je tento povlak na tomtéž obrázku zobrazen na příčném výbrusu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (v tomto případě je zinková vrstva vpravo, substrát vlevo). Hloubkové profily některých prvků jsou upraveny škálovacími faktory uvedenými v legendě (např. u vzorku A je koncentrace manganu v substrátu rovna  $74/200 = 0.37\%$ .) Na rozhraní mezi povlakem a substrátem je velmi dobře viditelná tenká mezivrstva, které odpovídá na hloubkovém profilu vysoký úzký pík hliníku. Jde o vrstvu tvořenou intermetalikem  $Fe_2Al_5$ , která má sloužit jako bariérová vrstva pro zpomalení difuze mezi povlakem a substrátem. Pro srovnání je na obr. 4 uveden hloubkový profil jiného vzorku (vzorek B), kde obohacení rozhraní o hliník je daleko méně výrazné. V tabulce 1 jsou uvedeny některé parametry popisující kvantitativně oba vzorky, které byly vypočteny z jejich hloubkových koncentračních profilů. Na každém vzorku bylo provedeno několik měření a

v tabulce jsou uvedeny pro každý parametr jednotlivé výsledné hodnoty, dále průměr, směrodatná odchylka a relativní směrodatná odchylka.

obr. 4 :  
žárově pozinkovaná ocel, vzorek B



Význam jednotlivých parametrů je patrný z jejich označení. Parametr "Pb-surf" popisuje obohacení povrchu olovem a je definován jako hmotnost olova na vztažená na jednotku plochy vzorku v povrchové vrstvě silné 0.5  $\mu\text{m}$ . Parametry "Fe-in-Zn" a "Al-in-Zn" označují obsah hliníku, resp. železa ve vrstvě, v hloubce rovné zhruba polovině celkové tloušťky vrstvy. Parametry, u kterých byly nalezeny největší rozdíly mezi oběma vzorky, jsou v tabulce vyznačeny červeně. U vzorku B je horší reprodukovatelnost měření plošné hmotnosti zinku dána nehomogenním rozložením tloušťky vrstvy po povrchu. Vysoká koncentrace železa v zinkové vrstvě u vzorku B a její monotónní růst s hloubkou indikují difuzi železa ze substrátu do vrstvy. Mnohem méně výrazný pík hliníku na rozhraní oproti vzorku A je známkou toho, že mezivrstva  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  je porušena (resp. nemusí vůbec existovat), a její funkce jako difúzní bariéry je velmi diskutabilní. Konečně, poměrně vysoká koncentrace křemíku v substrátu ukazuje na pravděpodobnou příčinu: oceli s vyšším obsahem křemíku se vyznačují zvýšenou reaktivitou v podmínkách žárového zinkování. Mezi oběma materiály existují ještě další rozdíly: například vzorek B má povrch výrazně obohacen olovem: v tomto případě je asi 37% celkového množství olova ( $=100 \cdot 0.16 / 0.43$ ) koncentrováno v povrchové vrstvě, oproti 10% ( $=100 \cdot 0.003 / 0.031$ ) u vzorku A.

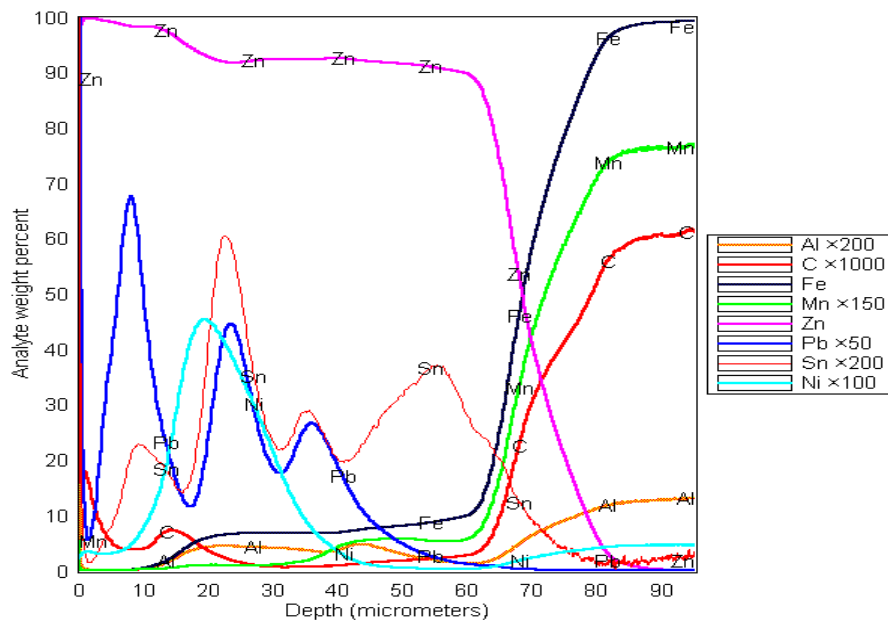
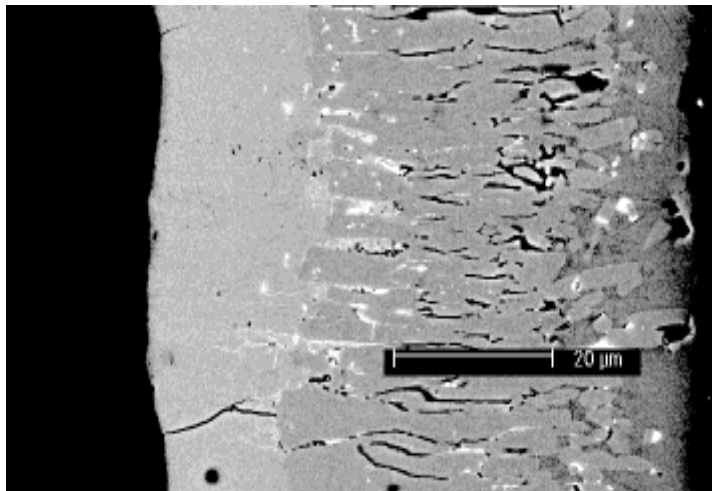
Tabulka 1

Žárově pozinkovaná ocel : srovnání materiálů A a B

	Povlak						Složení	
	plošná hmotnost			ostatní parametry			substrátu	
	Zn	Pb	Al	Fe-in-Zn	Al-in-Zn	Pb-surf	C	Si
	[g/m <sup>2</sup> ]	[g/m <sup>2</sup> ]	[g/m <sup>2</sup> ]	[%]	[%]	[g/m <sup>2</sup> ]	[%]	[%]
<b>Vzorek</b>	137	0.032	0.78	0.011	0.146	0.004	0.102	0.010
<b>A</b>	133	0.032	0.78	0.019	0.147	0.002	0.100	0.011
	146	0.031	0.81	0.008	0.154	0.003	0.098	0.012
	146	0.033	0.81	0.009	0.145	0.003	0.096	0.011
	135	0.029	0.79	0.013	0.150	0.003	0.098	0.012
průměr	<b>139</b>	<b>0.031</b>	<b>0.80</b>	<b>0.012</b>	<b>0.149</b>	<b>0.003</b>	<b>0.099</b>	<b>0.011</b>
sm.odch.	5	0.001	0.01	0.004	0.003	0.001	0.002	0.001
RSD (%)	3.8	3.9	1.6	31	2.0	25	2.1	5.2
<b>Vzorek</b>	240	0.055	0.48	0.85	0.094	0.016	0.073	0.109
<b>B</b>	209	0.040	0.39	1.15	0.085	0.017	0.072	0.110
	204	0.036	0.39	1.86	0.091	0.016	0.074	0.106
	249	0.044	0.47	0.85	0.089	0.015	0.066	0.097
	229	0.041	0.41	1.02	0.088	0.018	0.082	0.109
průměr	<b>226</b>	<b>0.043</b>	<b>0.43</b>	<b>1.15</b>	<b>0.089</b>	<b>0.016</b>	<b>0.073</b>	<b>0.106</b>
sm.odch.	17	0.006	0.04	0.37	0.003	0.001	0.005	0.005
RSD (%)	<b>8</b>	15	9	32	3.5	7	7	4.6

Komerční žárově zinkovaný materiál může být ovšem ještě podstatně odlišnější od toho, co se běžně považuje za standard. Na obr. 4 je materiál (C) s velmi tlustou vrstvou vytvořenou nevhodnou technologií žárového zinkování (bez přídavku hliníku). Od hloubky cca 20 µm zde byla nalezena difúzní mezivrstva s obsahem železa 9-10% a na obrázku struktury jsou jasně patrné krystaly fázi bohatých na železo, rostoucí do zinkové vrstvy. Zajímavé a netypické jsou hloubkové profily minoritních prvků Pb, Sn, Ni vzniklé reaktivní difúzí ve vrstvě.

obr. 5 :  
žárově pozinkovaná ocel, vzorek C



Literatura:

*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, ed. R. Payling, D. Jones and A. Bengtson, J. Wiley, New York, 1997