

# Analýza oxidických vrstev pomocí optické emisní spektrometrie s doutnavým výbojem (GD-OES)

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

seminář Brno, 10.5.2007



# Optická spektrometrie s doutnavým výbojem

- GDOES –  
spektrochemická analýza  
prvkového složení
- objemová analýza (“bulk  
analysis”)
- analýza hloubkových  
koncentračních profilů  
(QDP)

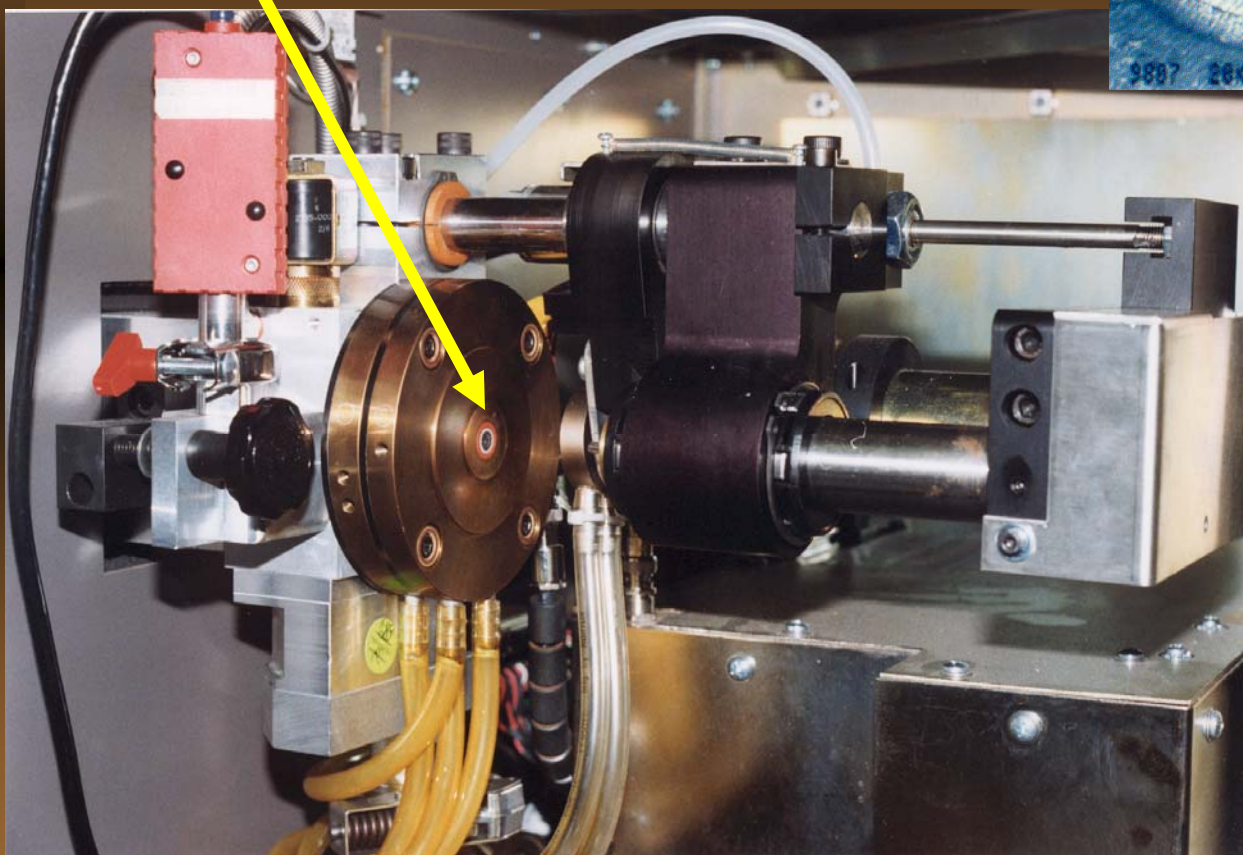
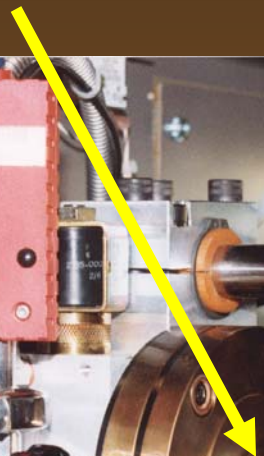


tak vypadá ...

stopa po analýze



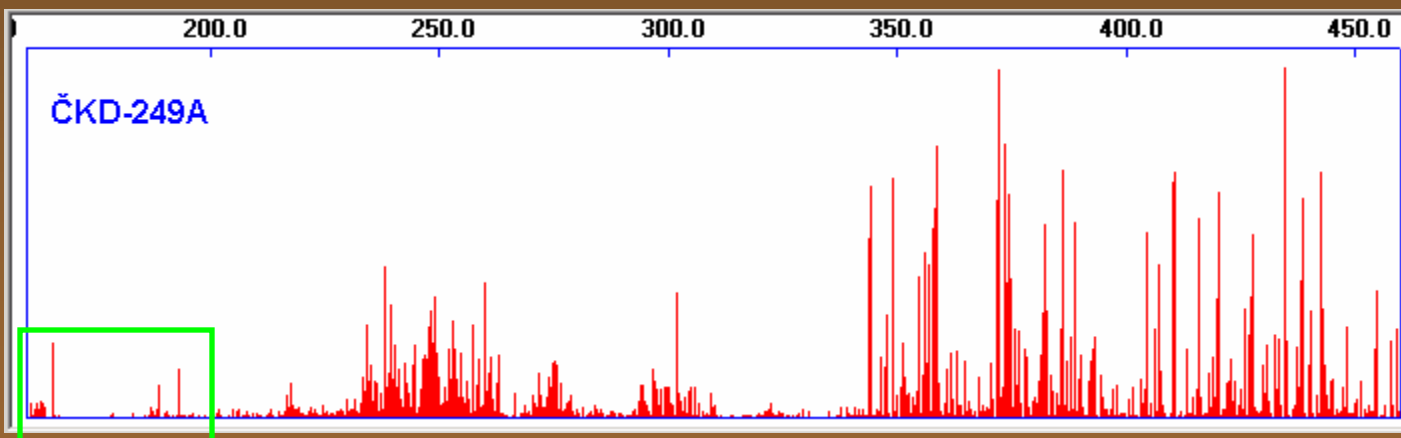
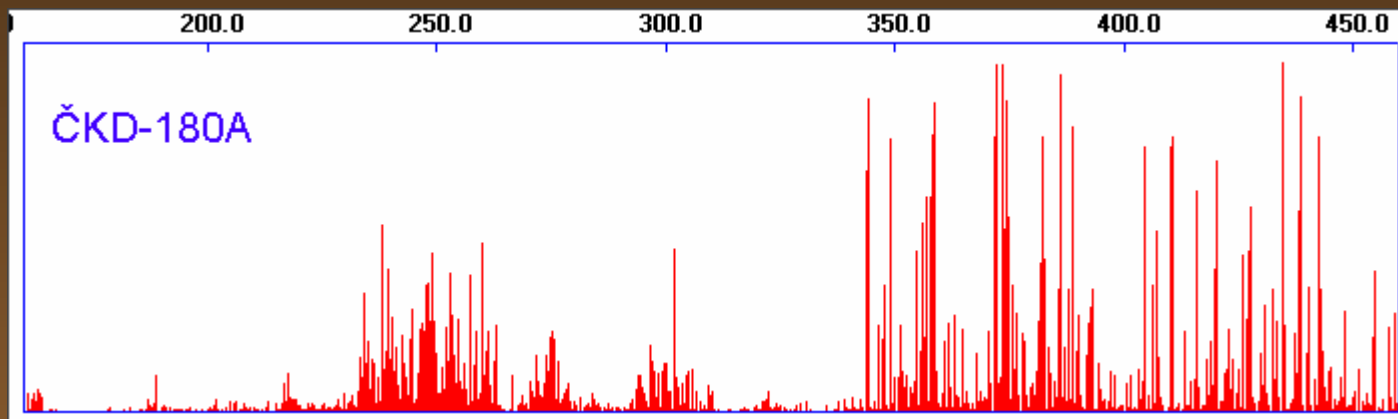
výbojka pro atomizaci/excitaci



seminář Brno, 10.5.2007

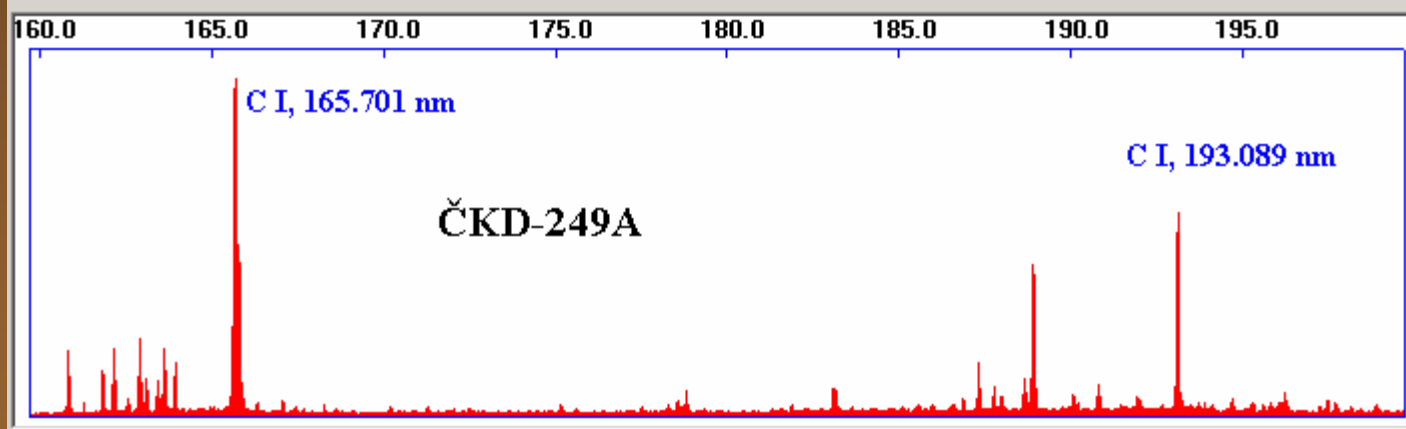
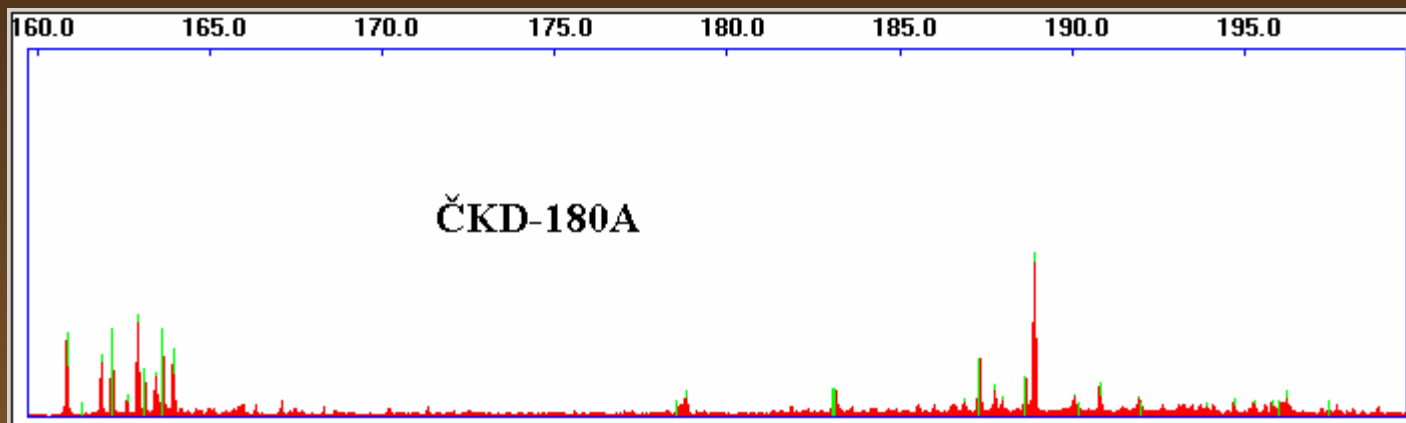


# Příklad kompletních spekter

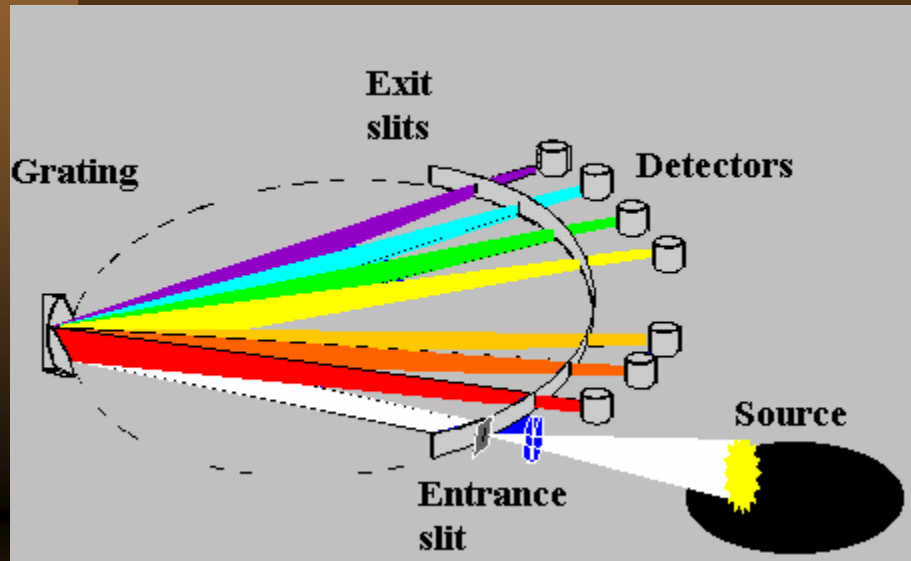


seminář Brno, 10.5.2007

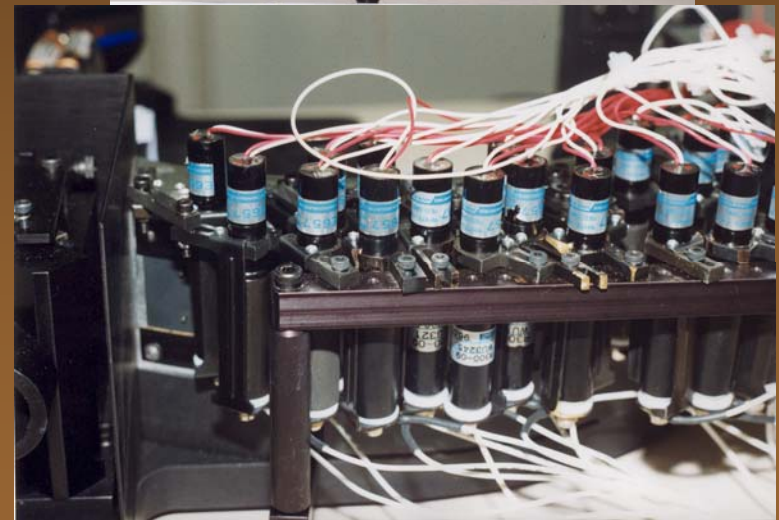
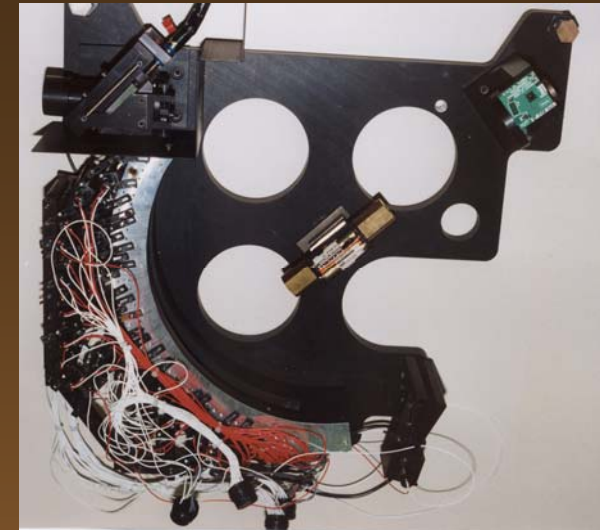




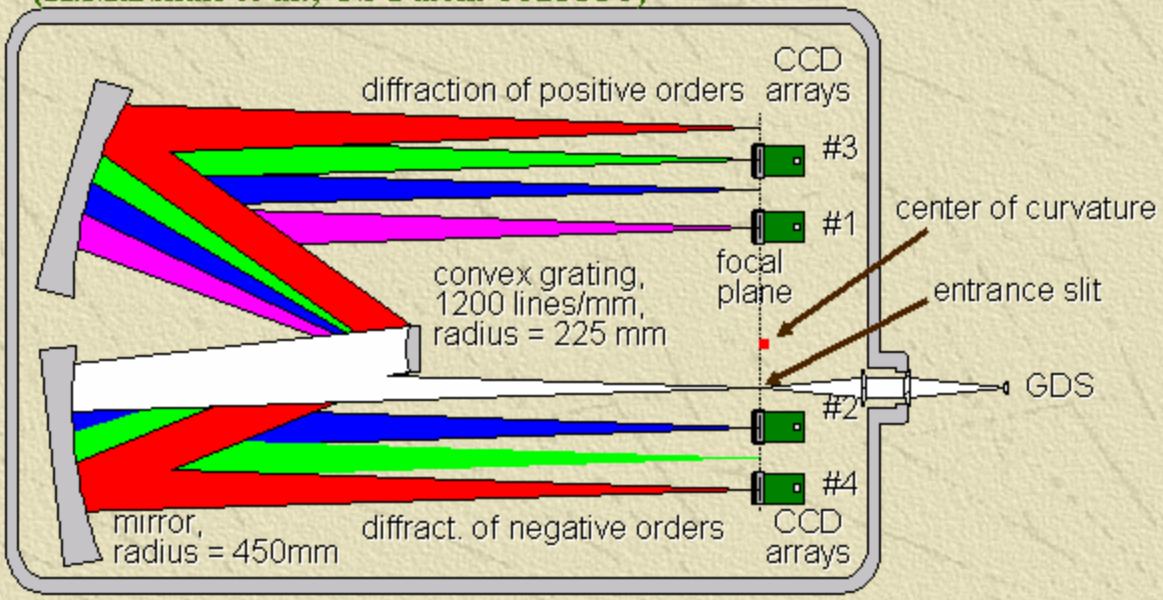
# Spektrometry s fotonásobiči



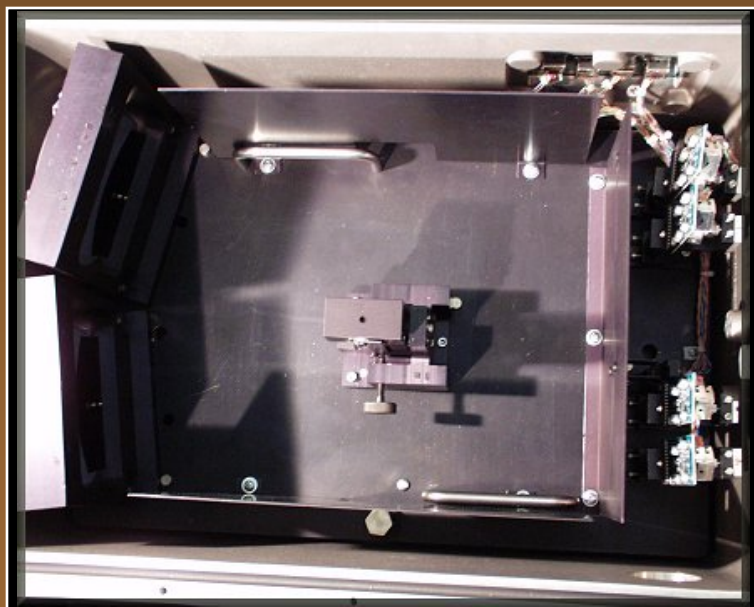
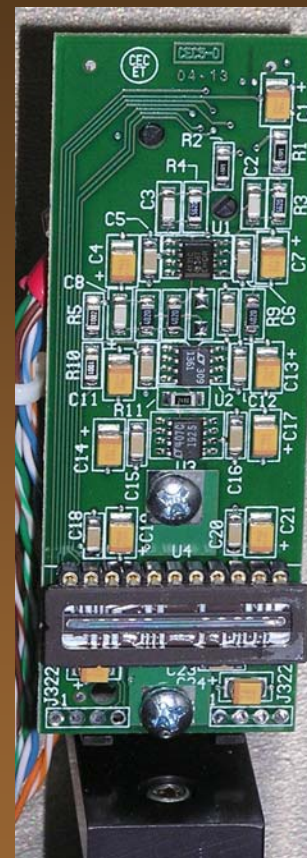
- polychromátor Paschen-Runge
- citlivost
- dynamický rozsah
- rychlá odezva
- omezený počet kanálů



(K.Marshall et al., US Patent 6023330)



## optika s detektory CCD (GDS500A)



seminář Brno, 10.5.2007





### GDS850A

### GDS500A

•	optics	Paschen-Runge, PMTs	centered sphere, CCD
•	focal length	75 cm	22.5 cm
•	spectral range (nm)	120-800	165-464
•	number of channels	up to 58	unlimited
•	spectral resolution	< 25 pm	< 85 (70) pm
•	depth profiling (option)	yes	no
•	RF source (option)	yes	no





# Aplikace

- aplikace : nevyčerpatelný zdroj inspirace pro rozvoj analytických metod a postupů
  - jednotlivé aplikace “na míru“
  - po zaškolení možnost vývoje metodiky zákazníkem
  - všechno mezi tím
- Aplikační laboratoř Praha



# Oxidické vrstvy: co může říci metoda GD-OES ?

- hloubkově rozlišená analýza (hl. profily), rozsah: desítky nm až (>) desítky  $\mu\text{m}$
- stechiometrie, tloušťka
- analýza chemicky složitých systémů (např. oxidace různých slitin a tenkovrstvých systémů spojená s difuzí ve směru kolmo na povrch materiálu)
- při analýze série vzorků : např. kinetika růstu / parametry difuze u vysokoteplotní oxidace
- kalibrace : fyzikálně podložený kalibrační model, výjimky a modifikace ... viz dále
- rychlé, relativně levné, snadné



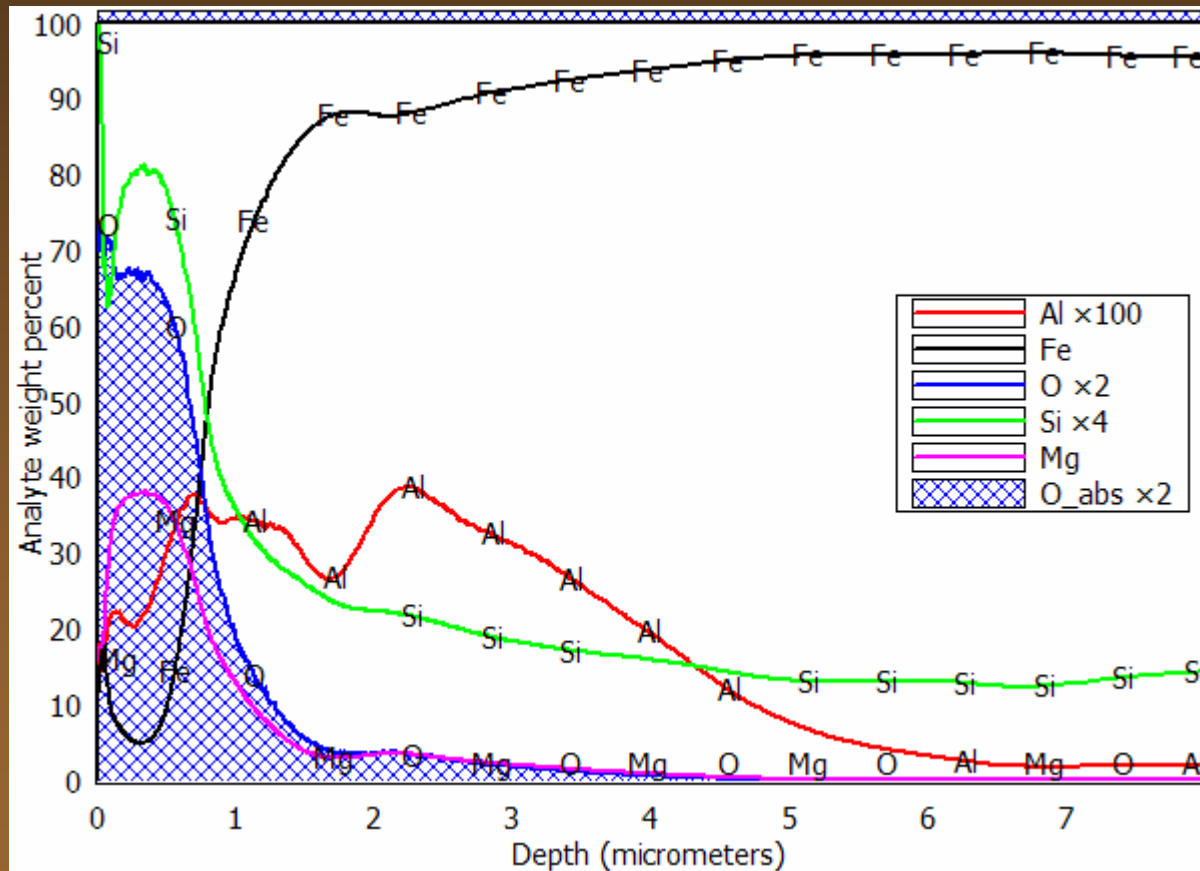
## Metodická východiska :

- vrstvy vodivé (FeO, NiO, CuO ...) / nevodivé (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) – potenciálový spád přes vrstvu
- oxidy binární / směsné, resp. přítomnost dalších prvků, zejména vodíku
- dostupnost referenčních materiálů (matrix-matched calibrations)
- typ požadované informace
- validace : absolutní množství kyslíku :
  - integrál hl. profilu O přes celou vrstvu
  - spalovací analyzátory kyslíku, např. LECO TC600
  - např. 1 μm silná vrstva Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na 1 mm silném plechu „přidá“ 0.02 % = 2000 ppm kyslíku  
(... poměr tloušťky, poměr hustot)



# Analýza oxidovaných transformátorových plechů

vzorek 72 :  $0.77 \text{ g O}_2 / \text{m}^2$ , na povrchu směsná vrstva  $\text{MgSiO}_3 \cdot \text{MgO}$



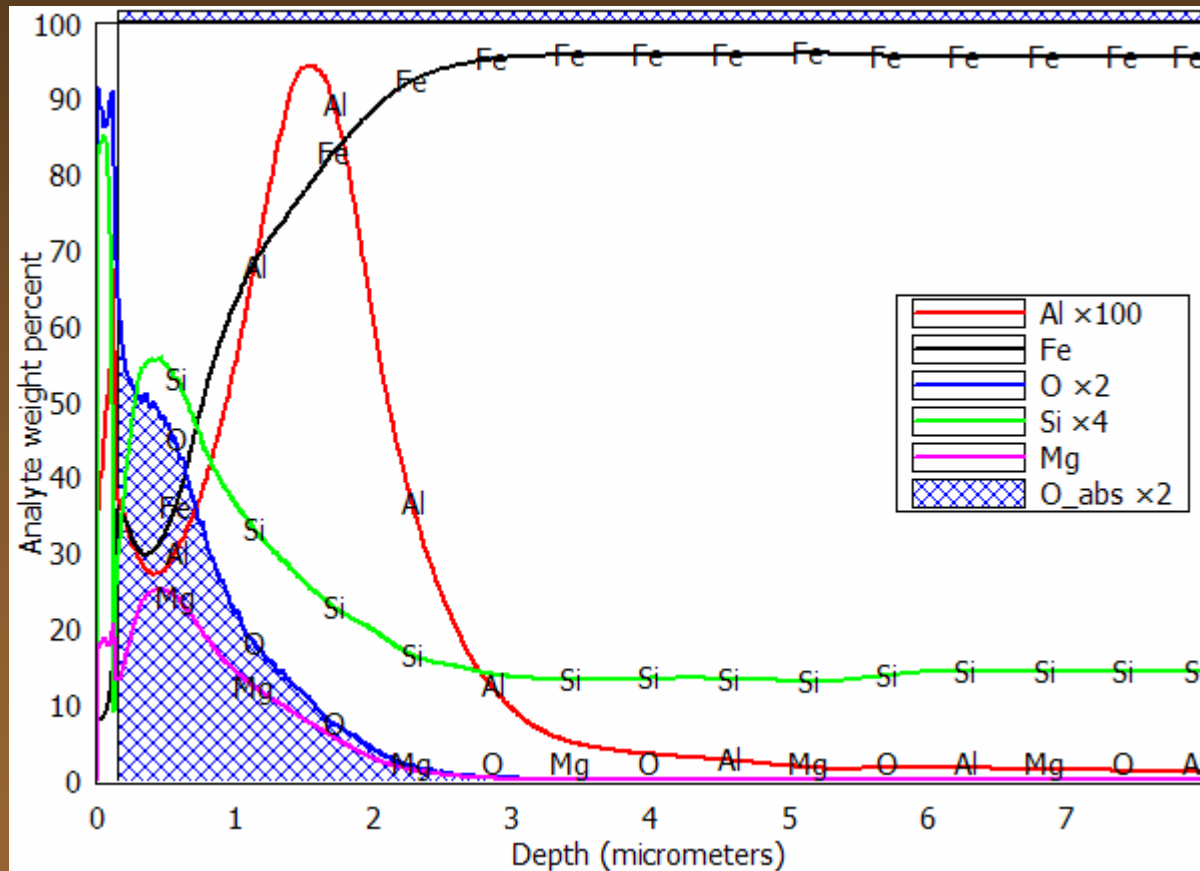
07-11P,  
AETS

seminář Brno, 10.5.2007



# „fingerprinting“: srovnání s předchozím vzorkem

vzorek 1-1 : 0.67 g O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> ... velký rozdíl v rozložení hliníku  
Al pochází z objemu materiálu

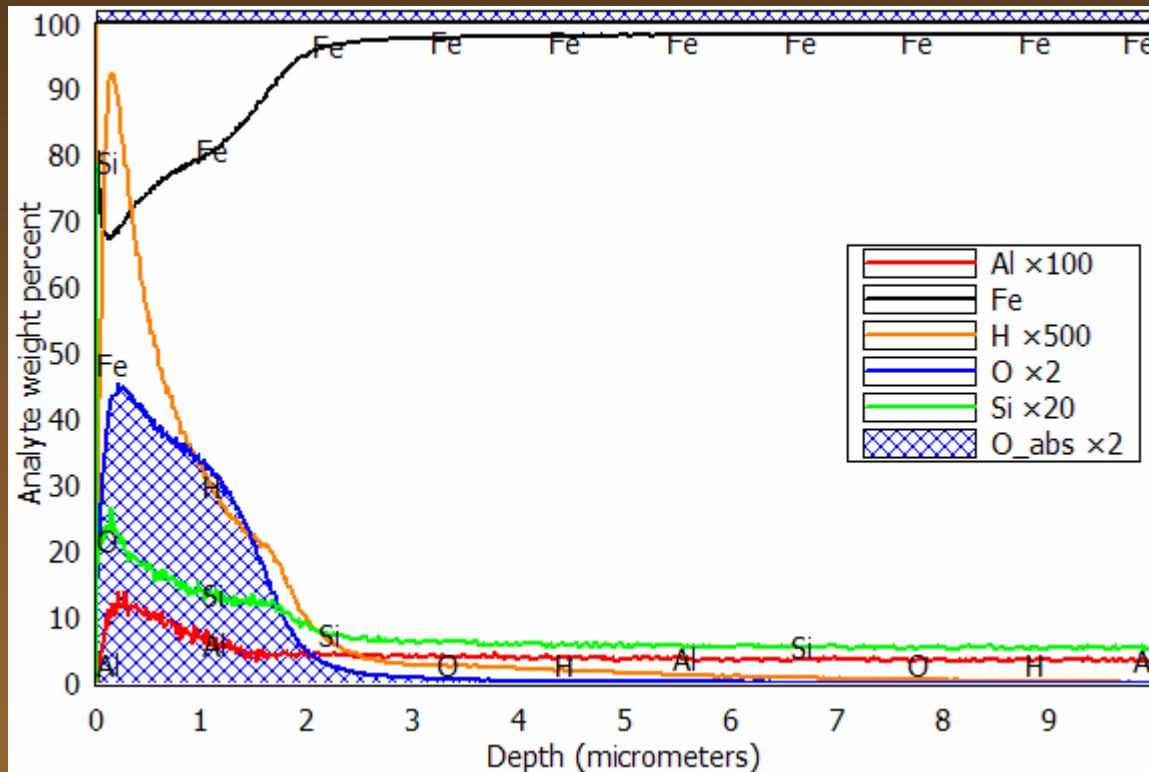


seminář Brno, 10.5.2007



# Analýza alkalicky černěné oceli

- působení horkého konc. vodného roztoku NaOH + NaNO<sub>3</sub> resp. NaNO<sub>2</sub>
- vrstvy obsahují vodík



vzorek poskytl : Ing. Pavel Doležal, FSI VUT Brno

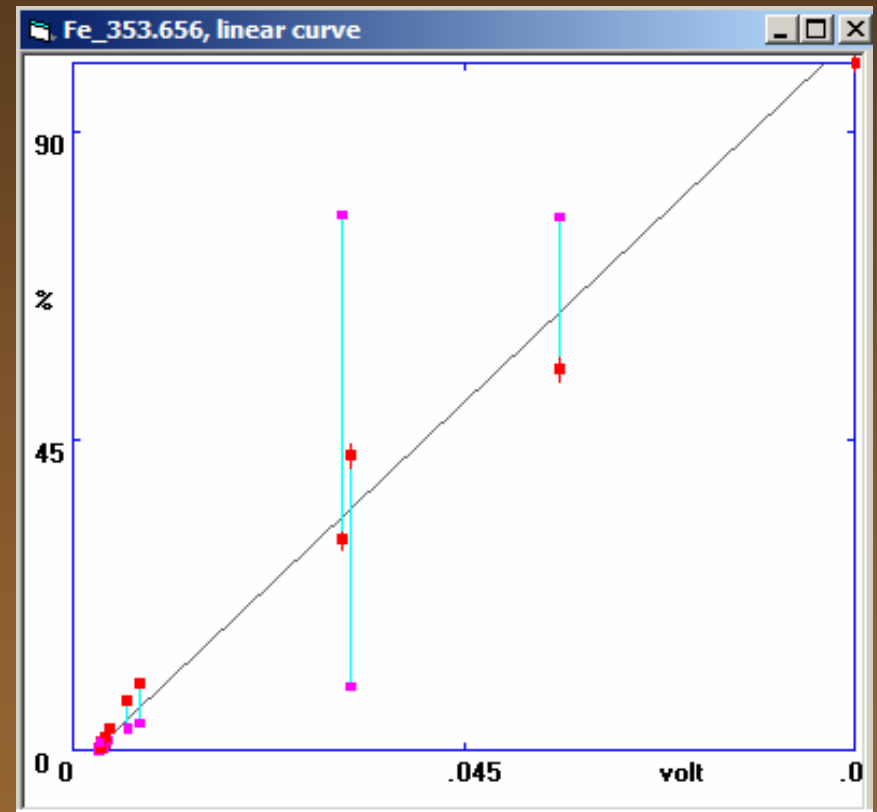
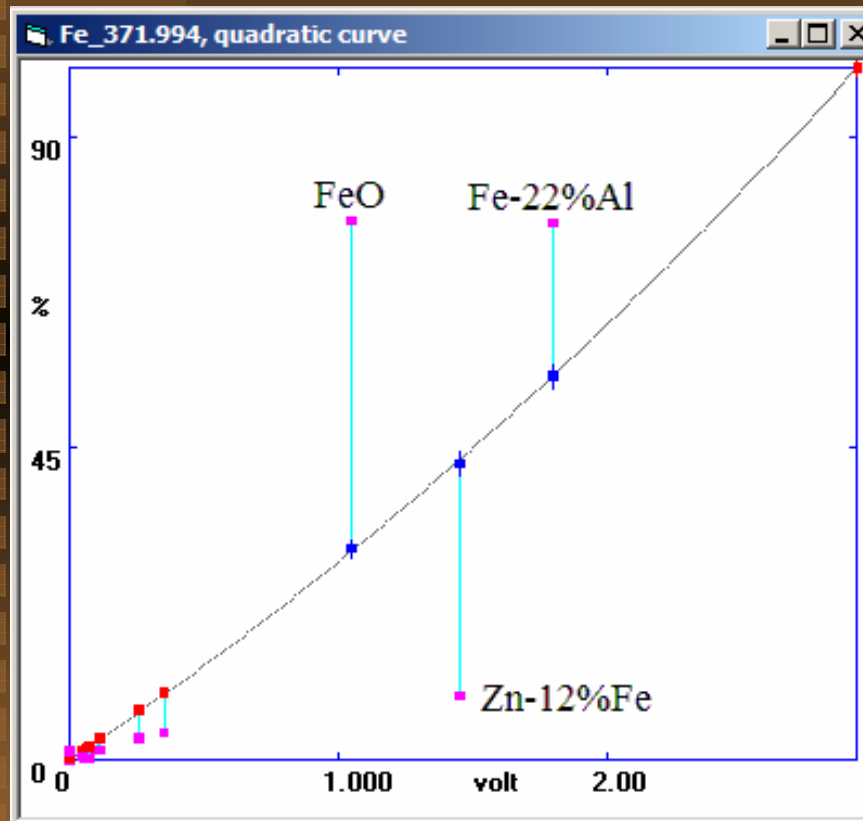
technologie: diplomová práce Bc. M. Chromého, FSI VUT Brno, 2002

seminář Brno, 10.5.2007



# kvantifikace : binární systém Fe-O, bez vodíku

- v rozsahu 165 – 460 nm je 270 dobře detekovatelných čar Fe I a Fe II
- z toho 35 je velmi intenzivních a vhodných pro analýzu



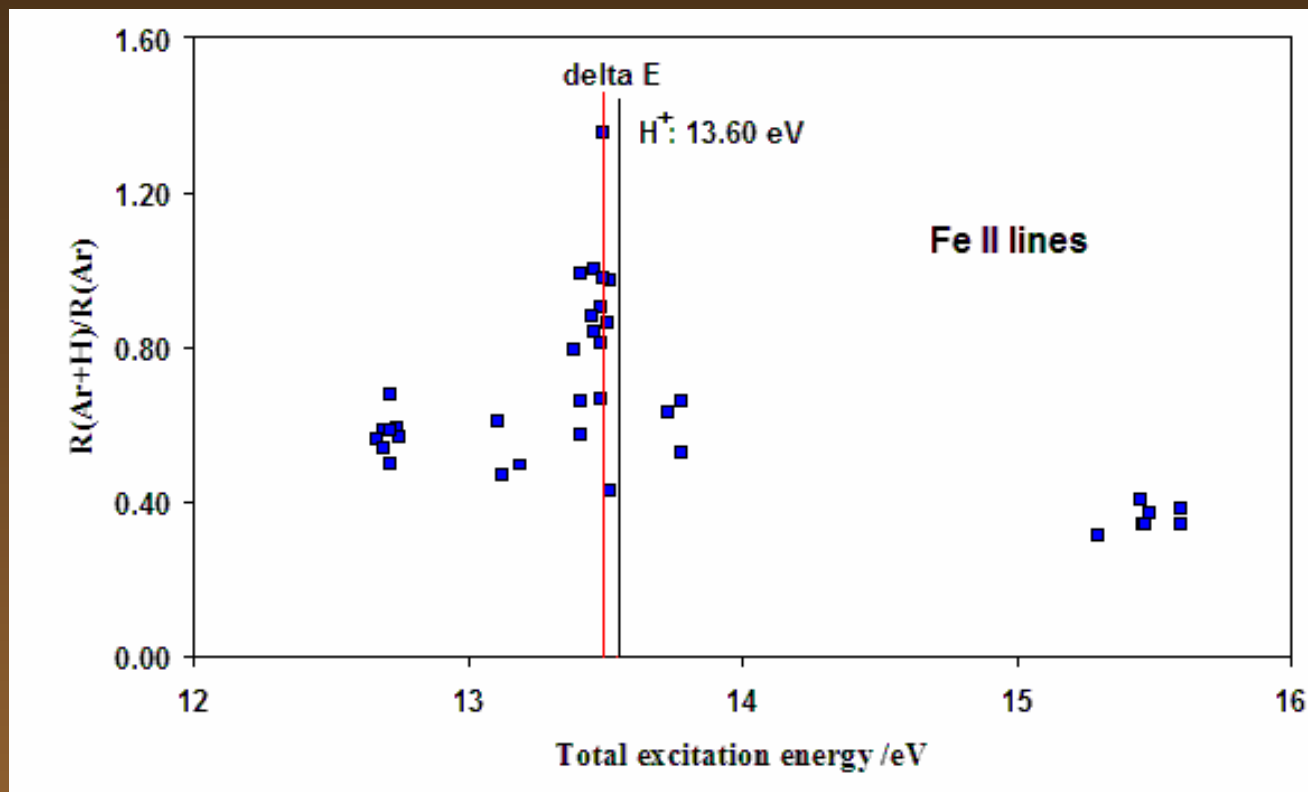
## vodík : matriční efekty u mnoha prvků

- snižuje rozprašovací rychlosti
- zeslabuje iontové spektrum (iontové čáry vzhledem k atomovým)
- zvyšuje emisní výtěžky
- detailně prozkoumáno pro Zn I, Zn II
- pro jednotlivé čáry popsáno u Fe, Cr, Al a j.





## vliv vodíku na spektrum Fe II :

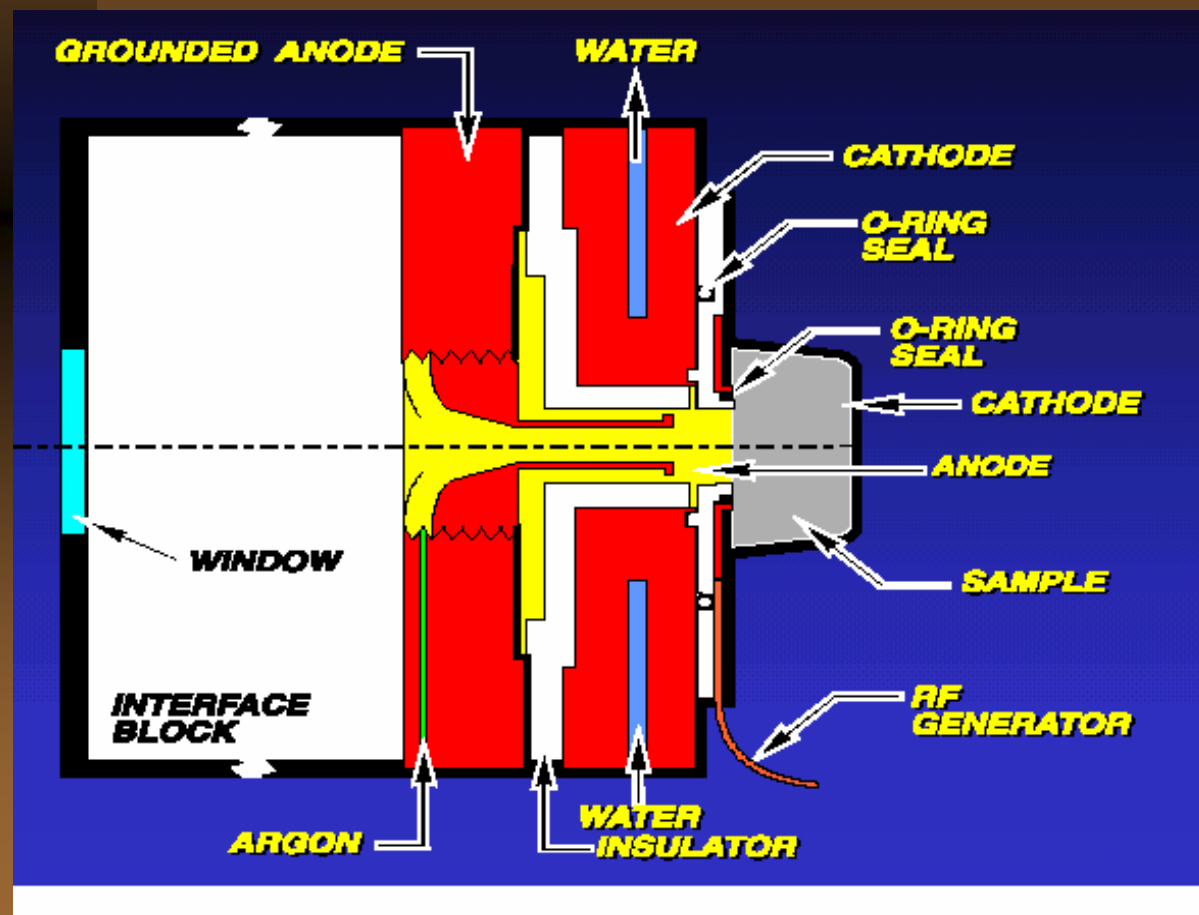


- vodíku je „hodně“
- atomy H mají velké rychlosti ...  $k = \sigma \bar{v} \approx \frac{\sigma}{\sqrt{\mu_r}}$
- přenos náboje  $\text{H}^+-\text{Fe}$ ,  $\text{Ar}^+-\text{Fe}$  ... neplatí standardní kalibrační model

## vf výbojka jako spektrální zdroj GD-OES

atomizace a excitace : jako u DC, včetně závislosti rozprašovacích rychlostí a emisních výtěžků na el. parametrech výboje

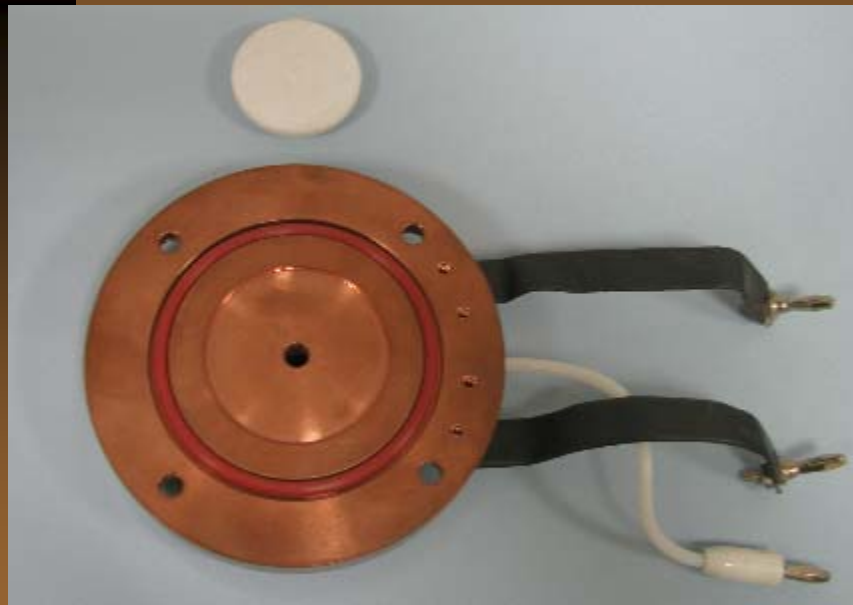
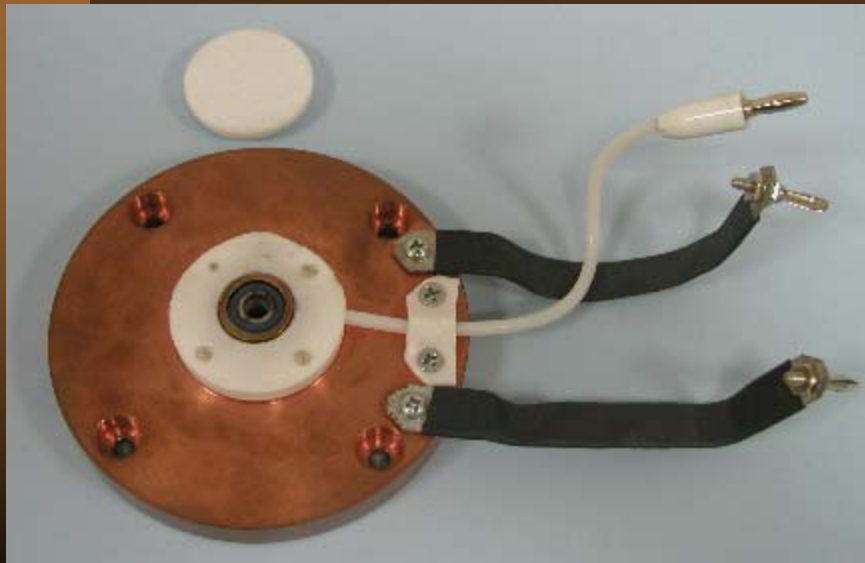
podobná geometrie výbojky jako u DC



vf výbojka LECO:  
„front coupling“



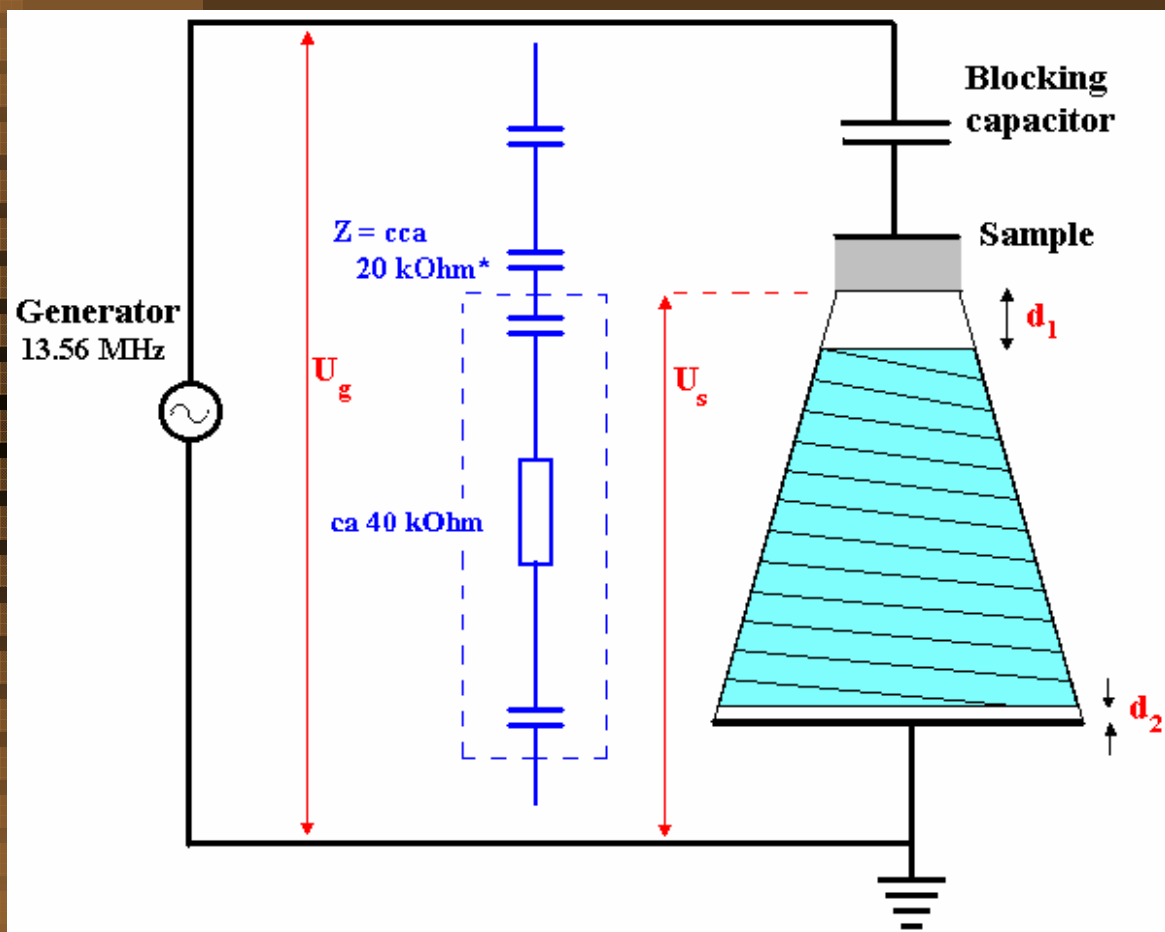
## vf výbojka LECO



seminář Brno, 10.5.2007



# vysokofrekvenční doutnavý výboj ... jak to funguje



- kapacitní vazba

- nevodivé vzorky :

impedance obvodu závisí na tloušťce a permitivitě, může se měnit (tenké vrstvy)

- impedanční přizpůsobení :

minimalizovat odražený výkon

- generátor:  $50 \Omega$ , rezistivní

- výboj:  $20 \text{ k}\Omega$ - $1 \text{ M}\Omega$ , s velkou kapacitní složkou

- ztráty :

parazitní kapacity

vyzařování („anténa“)

\*) sklo o síle 1 mm, výbojka 4mm, 13.56 MHz, cca 0.6 pF

## excitace ve vf výboji: technologie LECO:

- „True Plasma Power“ (TPP<sup>®</sup>) : přesná kompenzace ztrát vf výkonu v obvodu výbojky
- stabilizace výboje TPP-p, TPP-Vpp, TPP-Ar(750nm) ...  
... zpětná vazba pro dynamické řízení tlaku pracovního plynu
- kvantifikace podobná jako u DC



Děkuji za pozornost

seminář Brno, 10.5.2007

