

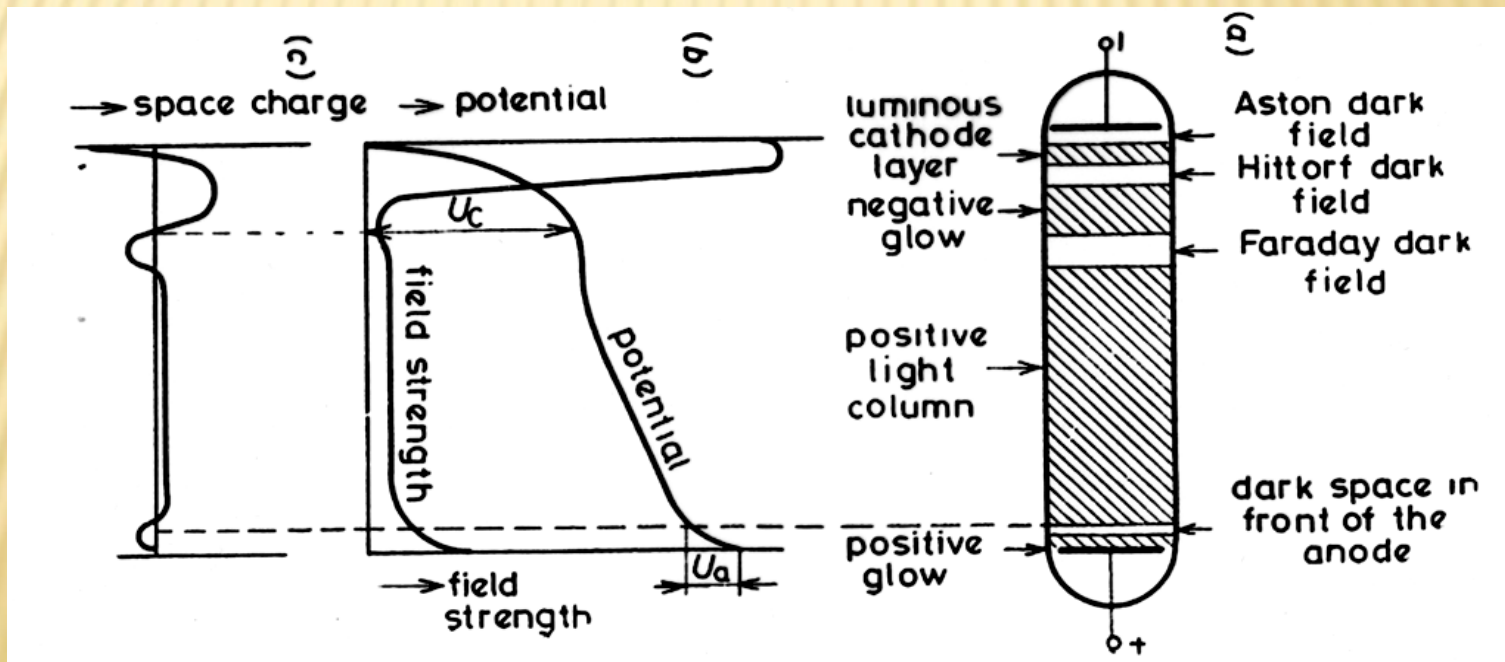
Vítězslav Otruba

**DOUTNAVÝ VÝBOJ (*GD-OES - GLOW DISCHARGE  
OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY*).**

**Doutnavý výboj** je samostatný výboj se studenou katodou. V katodovém prostoru probíhají elementární procesy, ve kterých vznikají nosiče náboje především iontovým impaktem a fotoemisí. Tepelná ionizace se neuplatňuje. Tlak plynu 10 Pa – 10 kPa, teplota elektronů desítky tisíc Kelvina, atomů nízká.

**Katodový prostor** – největší úbytek potenciálu. **Astonův tmavý prostor** – malá energie elektronů, nedochází k excitaci. **Katodová svítící vrstva** – spektrum je dáno plynovou náplní a materiálem elektrod, katodicky rozprašovaném do výboje – analytické aplikace.

**Kladný sloupec** – malý a konstantní potenciálový spád – především analýza plynů.



# DUTÁ KATODA

Provozní napětí 200 - 1000V  
 napájení ze zdroje konstantního proudu  
 (záporná odpor výboje – se zvyšujícím  
 se proudem klesá napětí výboje!)

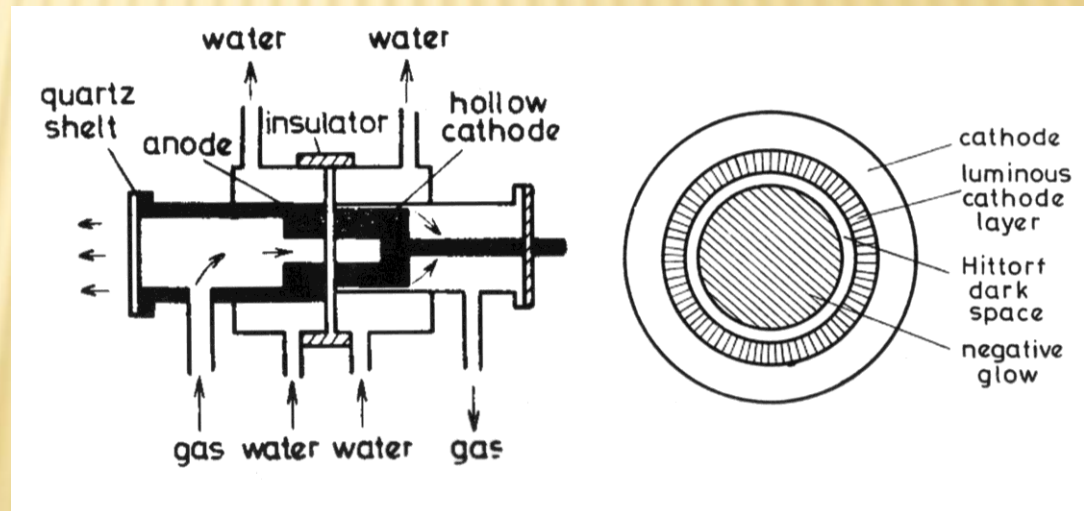
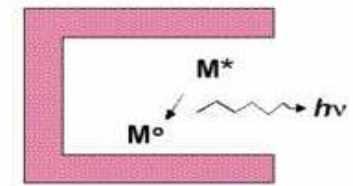
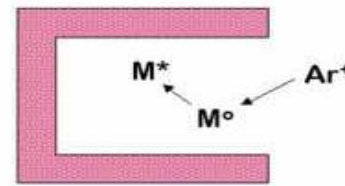
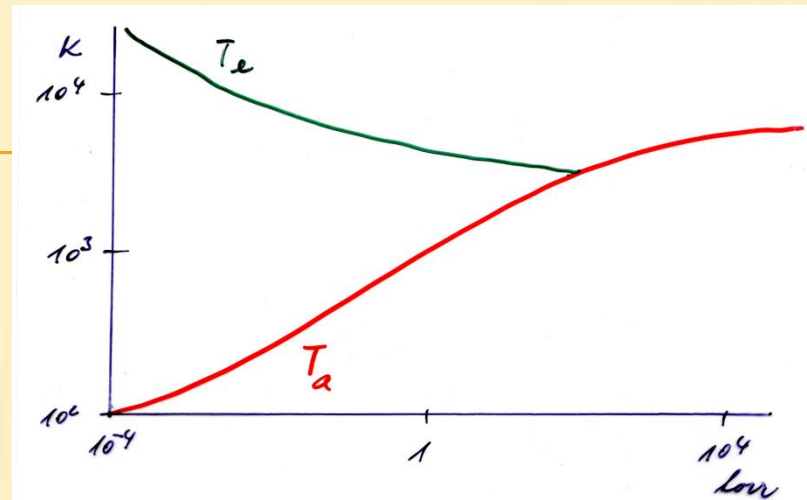
Provozní proud 1- 50 mA (chladná katoda),  
 do 1A při horké duté katodě, kdy se  
 mimo odprašování uplatní odpařování  
 materiálu.

Aplikace: Vyšší koncentrace  
 (0,1 – 10 ppm), excitace i P, S, F...

Př.: stanovení F v  $UO_2$

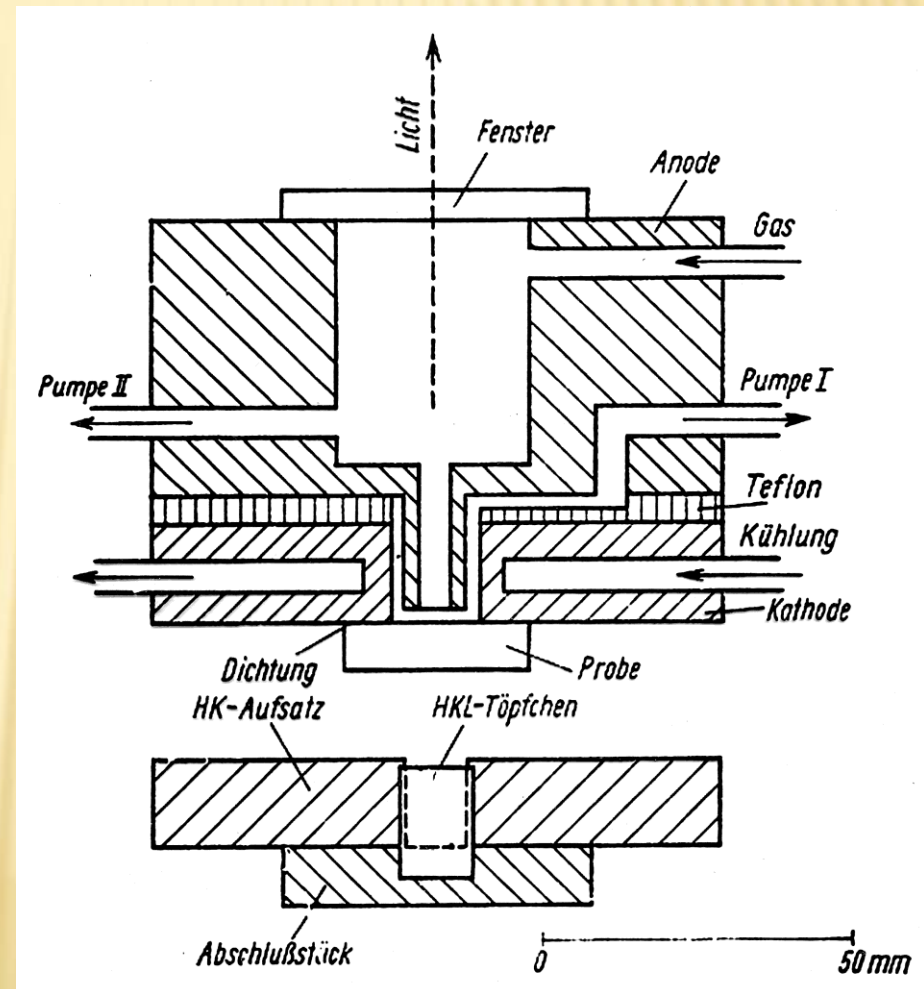
Pouze chladná dutá katoda: jemná  
 struktura čar (chlazení  $N_2$  liq.),  
 izotopové složení.

Horká dutá katoda (do  $2000^\circ C$ )  
 obsahy 0,01 – 1 ppm



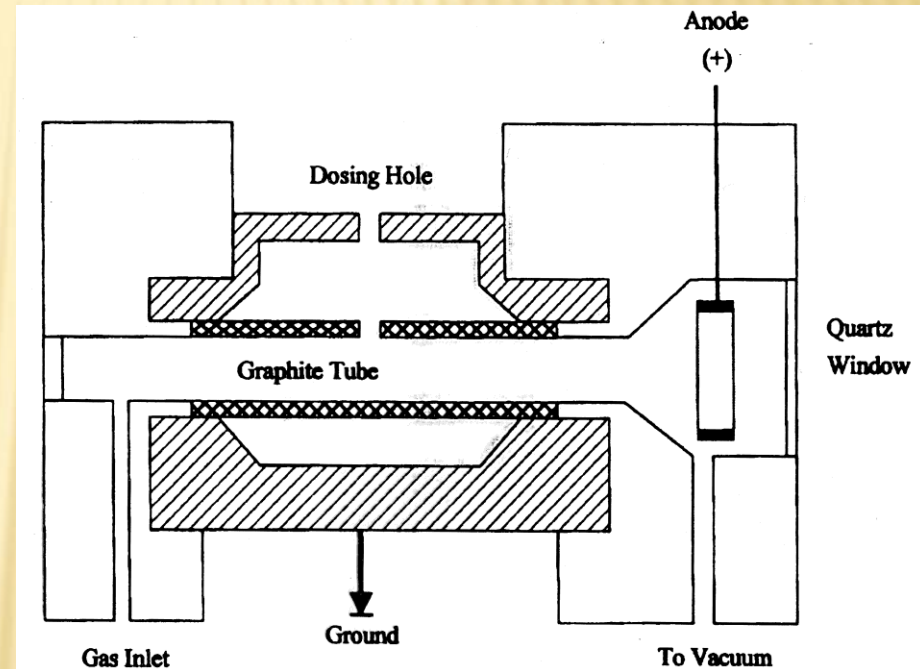
# DUTÁ KATODA + GRIMMOVA VÝBOJKA

- ✗ Konstrukce pro provozní analýzu v duté katodě i Grimmově výbojce
- ✗ Provozní podmínky:
  - +  $I = 10 - 1000 \text{ mA}$
  - +  $U \cong 1000 \text{ V}$
  - +  $p = 50 - 1000 \text{ Pa}$
  - + pracovní plyn Ar, He, Ne
- ✗ průměr anody 5 - 12 mm
- ✗ vzdálenost anoda - katoda  $\approx 0,2 - 0,8 \text{ mm}$



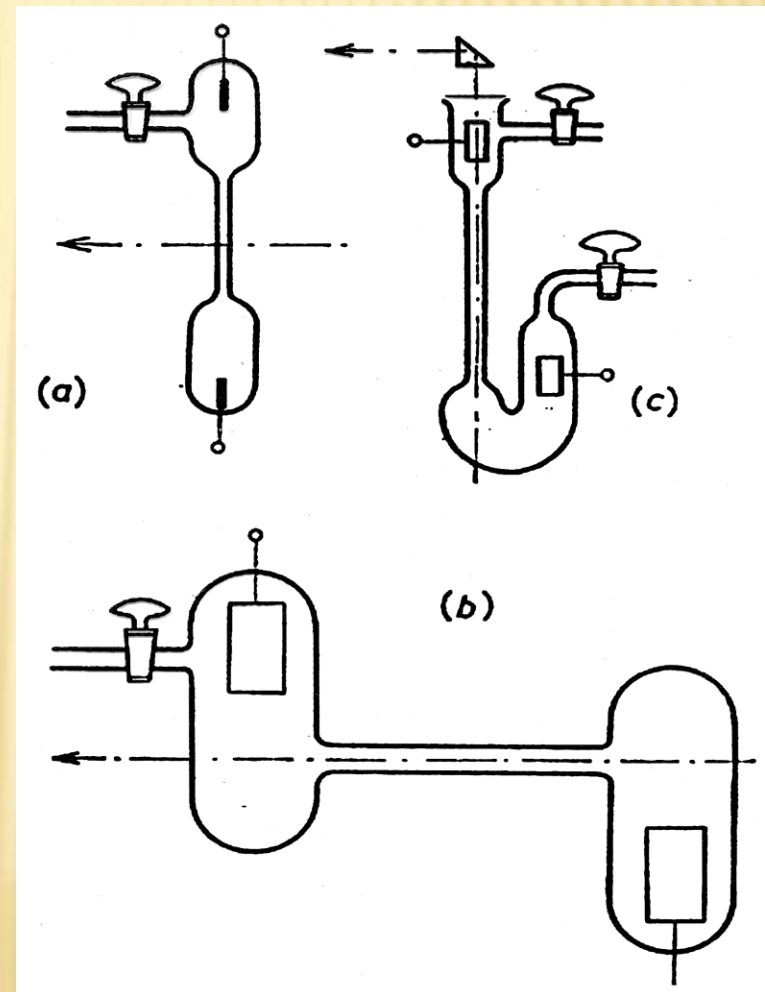
# FANES

- ✘ Furnance Atomization Nonthermal Excitation Spectrometry využívá excitace atomů analytu, odpařených v grafitové kyvetě, doutnavým výbojem.
- ✘ Výhody: vysoká účinnost excitace, malé pozadí spektra
- ✘ Meze detekce: min. 0,01 pg Ag, max. 500 pg Se.
- ✘ Bylo použito i pro AAS.



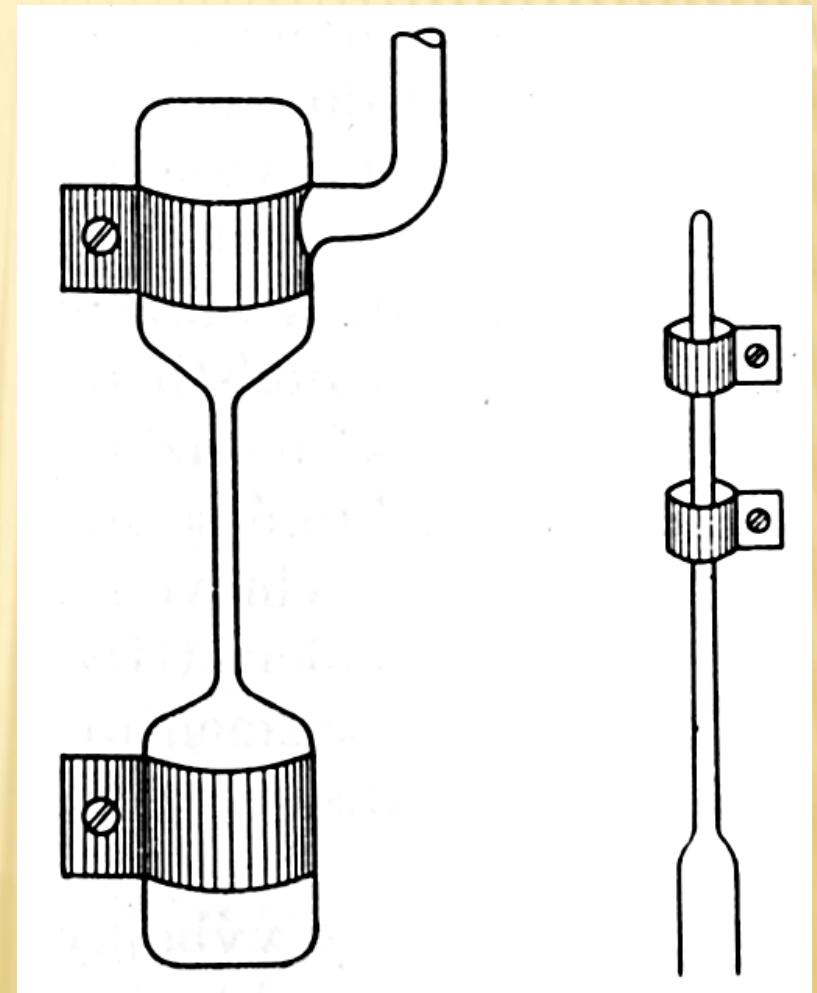
# ANALÝZA PLYNŮ – GEISSLEROVY TRUBICE

- ✘ Pro analýzu plynů se měří emise kladného sloupce doutnavého výboje, tlak plynu 1 -1000 Pa.
- ✘ Rušivé vlivy:
  - + reakce plynů s elektrodami a výbojkou
  - + vliv matrice je velmi značný
  - + v nerovnovážném plazmatu je elektronová teplota určována především atomy s nejnižším ionizačním potenciálem



# ANALÝZA PLYNŮ – VF KAPACITNÍ BUZENÍ

- ✘ VF výboj kapacitně vázaný pomocí vnějších elektrod odstraní vliv elektrod u Geisslerových výbojek. Pracuje se s výkony 50 - 300 W na frekvencích desítek MHz.
- ✘ Možnost analýzy i velmi malých množství plynu – např. vzorky exosféry Země, kdy se odebírá vzorek o tlaku 10 Pa a objemu cca 500 ml. Detekční limity se pohybují okolo desetin pg.



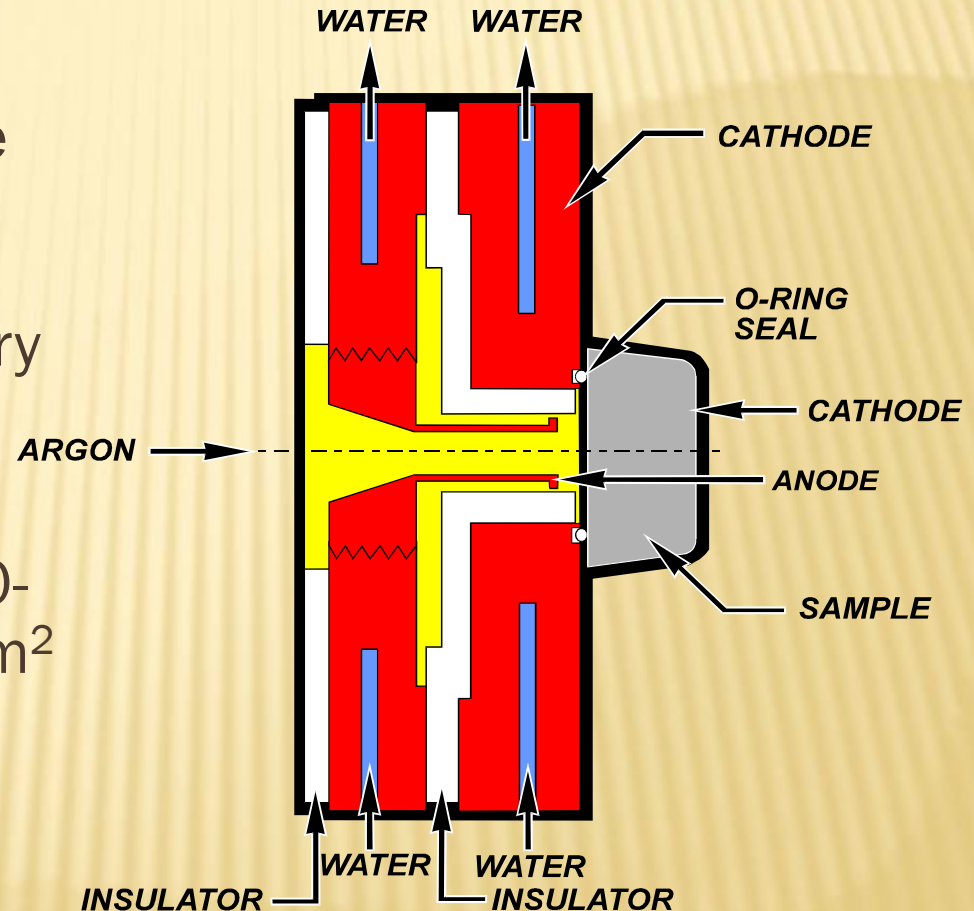
# CO JE GD-OES (GRIMMŮV VÝBOJ)

- ✘ Optická emisní spektrometrie s buzením v doutnavém výboji, "GD-OES" je zkratka z anglického označení Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
- ✘ Je jedna z nejvýznamnějších metod pro analýzu chemického složení kovových materiálů
- ✘ Je možné ji použít pro prvkovou analýzu např. nitridů, karbidů, oxidů, s použitím vysokofrekvenčního doutnavého výboje i pro analýzu nevodivých látek
- ✘ Mimo analýzy objemového složení homogenních vzorků ("bulk"), umožňuje i analýzu hloubkových koncentračních profilů různých povlaků, tenkovrstvých struktur a povrchově modifikovaných materiálů (QDP, z anglického "Quantitative Depth Profiling").



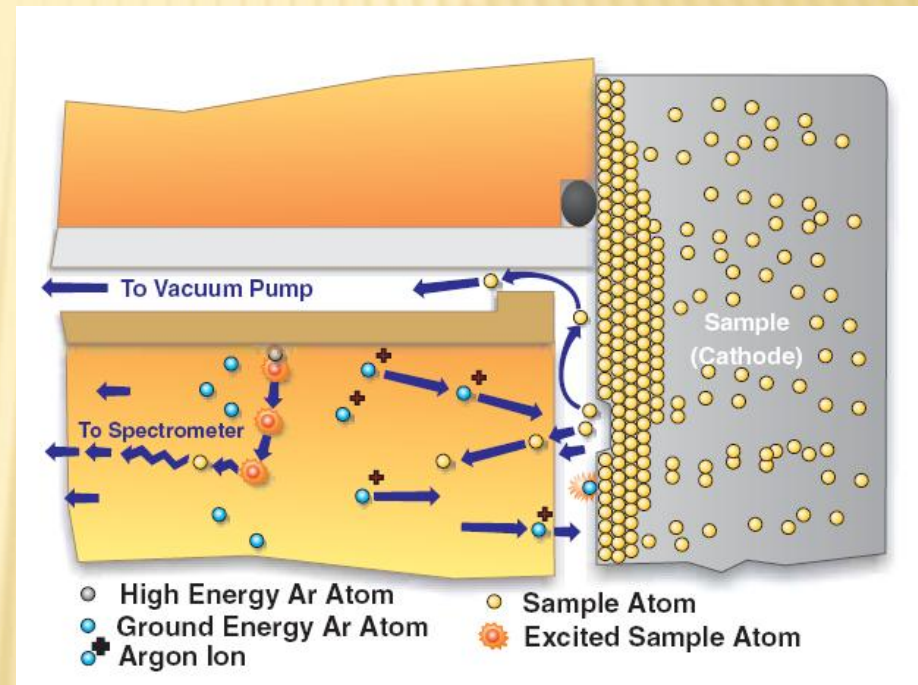
# GRIMMOVA VÝBOJKA

- ✘ vzorek se umístí do excitačního zdroje tak, že je vodivě spojen s katodou a zároveň odděluje vnitřní prostor výbojky od atmosféry
- ✘ pracovní tlak plynu (Ar) je v řádu stovek Pa
- ✘ pracovní napětí typicky 700-1200 V, proud 0,2-0,4 A/cm<sup>2</sup>
- ✘ v dutině anody vznikne doutnavý výboj, ve kterém analyzovaný vzorek plní funkci katody



# ELEMENTÁRNÍ POCHODY

- ✗ ionty argonu z plazmatu jsou urychlovány elektrickým polem k povrchu vzorku a vyrážejí atomy vázané v krystalové mřížce vzorku.
- ✗ atomy se dostávají do oblasti plazmatu s velkou koncentrací volných elektronů, zde jsou ve srážkách s elektrony excitovány a při deexcitaci emitují atomové spektrum prvků přítomných ve vzorku.



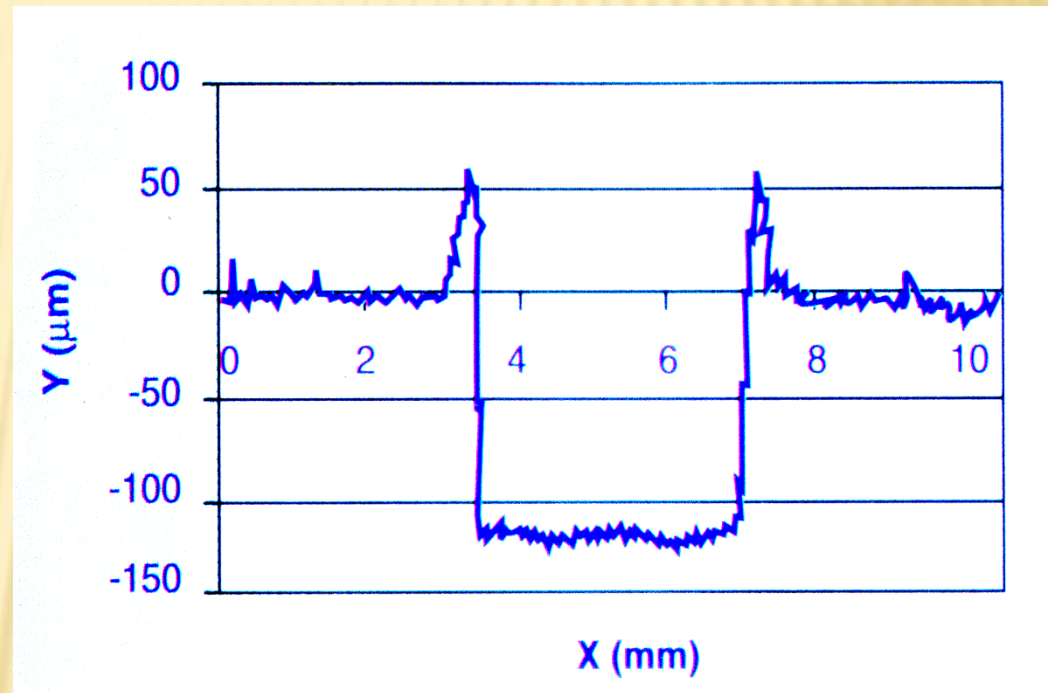
# ANALYTICKÁ STOPA DOUŠŤAVÉHO VÝBOJE

- ✘ Snímek dokumentuje rovnoměrnost odběru vzorku. Buzení poskytuje reprezentativní plochu nutnou na provedení správné a přesné objemové či profilové analýzy.
- ✘ Grimmova výbojka umožňuje proces katodového odprašování s možností řízení elektrického napětí, proudu a tlaku argonu na povrchu vzorku.
- ✘ Snížení interference jednotlivých čar vede k lineární závislosti kalibračních křivek.
- ✘ Vyšší přesnost a nižší spotřeba kalibračních standardů ve srovnání s jiskrou jsou přednostmi GDS.



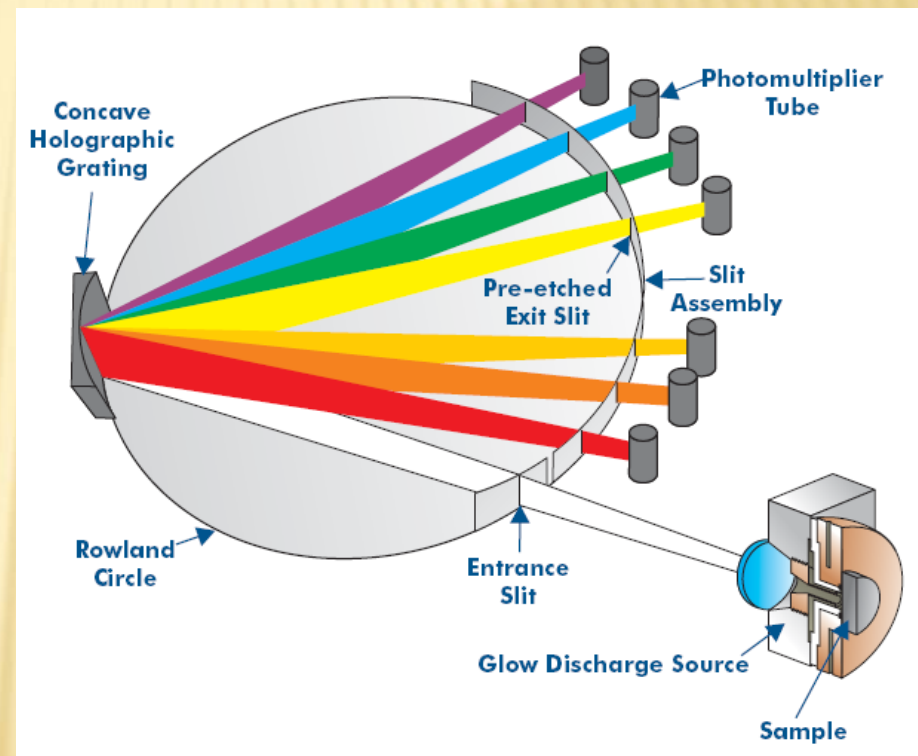
# PROFIL KRÁTERU

- ✘ Typický profil kráteru, materiál zinek na oceli, výbojka JY RF-BOSS-DVS pro minimalizaci redepozice materiálu na hranách kráteru. Rovinnost dna kráteru je kritická pro měření hloubkových profilů.



# SPEKTROMETR GD-OES

- ✘ Popsaný způsob atomizace vzorku se nazývá *katodové rozprašování (sputtering)*, kde povrchové vrstvy vzorku jsou odbourávány postupně. Registrujeme-li tedy signál na jednotlivých detektorech jako funkci času, dostáváme informaci o rozložení příslušného prvku v závislosti na hloubce pod povrchem.
- ✘ Lze tedy změřit hloubkový koncentrační profil **všech** prvků přítomných ve vzorku. Typické rozprašovací rychlosti jsou v řádu několika mikrometrů za minutu



# VÝHODY DOUTNAVÉHO VÝBOJE

- ✘ Oddělení odprašování a buzení vzorku
- ✘ Lineární kalibrační křivky s širokým dynamickým rozsahem
- ✘ Malá samoabsorbce a redepozice materiálu
- ✘ Většina energie je využita na výhradní buzení atomárních čar
- ✘ Snížení interferencí díky úzkým a přesně definovaným čarám
- ✘ Nezávislost na metalurgické historii
- ✘ Méně standardů na kalibrace
- ✘ Minimální paměťový efekt umožňující rychlý přechod na jinou matici
- ✘ Nízká spotřeba argonu (cca 1 litr na analýzu)

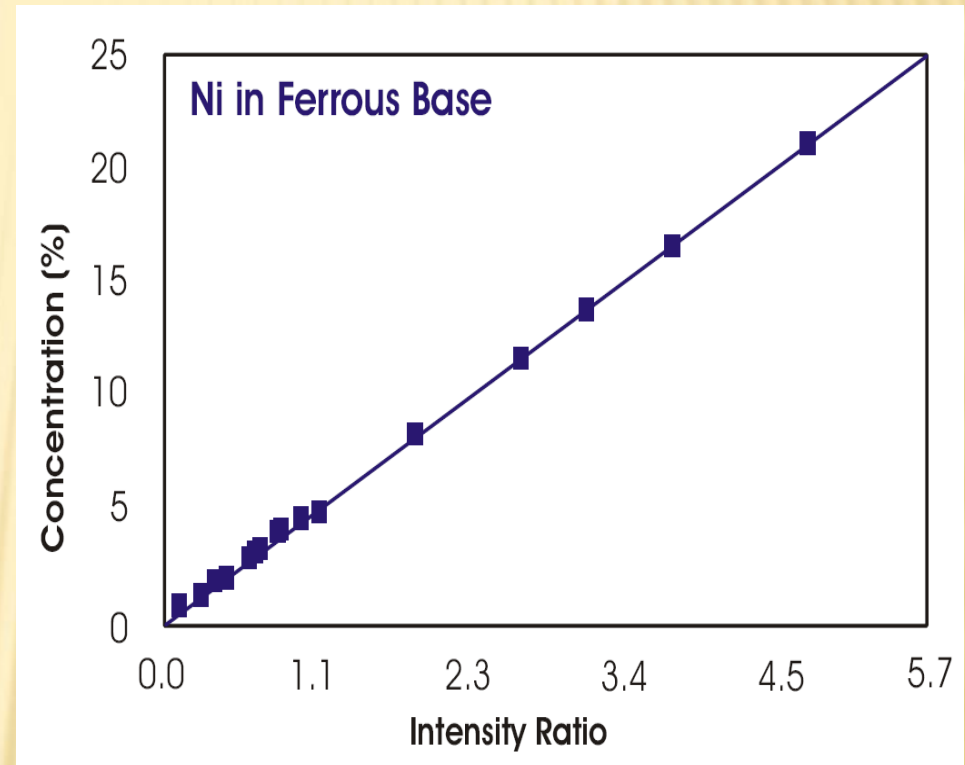
# OBJEMOVÁ ANALÝZA (BULK)

- ✘ GDS může analyzovat tenké plechy, špony, lisované práškové materiály apod. U drátů je možná analýza již od průměru 0,3 mm.
- ✘ Při použití chlazení lze analyzovat plechy již od tloušťky 0,05mm.
- ✘ Vysoká přesnost stanovení makrosložek i stopových obsahů (0,001-100%), RSD až 0,2% pro makrosložky.



# OBJEMOVÁ ANALÝZA (BULK)

- ✘ Nízkolegované až vysokolegované oceli
- ✘ Litiny (bílá a šedá litina)
- ✘ Hliník a jeho slitiny i s vysokým obsahem křemíku
- ✘ Zinek a slitiny zinku
- ✘ Měď a slitiny mědi (bronzy a mosazi)
- ✘ Niklové slitiny a slitiny kobaltu
- ✘ Slitiny nízkotavitelných kovů, pájky (Pb, Zn)
- ✘ Titan a slitiny titanu
- ✘ Wolfram
- ✘ Hořčík a jeho slitiny
- ✘ Slinuté karbidy, prášková metalurgie





# OBJEMOVÁ ANALÝZA

LECD Glow Discharge Spectrometer (GDS) - [Castfe.ana]

File Edit View Method Drift Samples Analyze Tools Window Help

Single Sample | Multiple Samples

	Name	C (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr2 (%)
9	CKD\N1	1.698	0.03971	0.009333	0.3184	0.2350	0.9995
10	CKD\U	1.611	0.07131	0.03860	0.2914	0.2589	0.8806
11	CKD\U	1.604	0.07090	0.03878	0.2878	0.2566	0.8732
12	CKD\U	1.607	0.07071	0.03785	0.2927	0.2578	0.8821
13	CKD\241	0.8758	0.001905	0.07248	0.4311	0.03129	0.8451
14	CKD\241	0.8866	0.001922	0.07157	0.4310	0.03096	0.8451
15	CKD\241	0.8739	0.001878	0.07076	0.4301	0.03057	0.8387

Stat	C (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr2 (%)
AVG	1.608	0.07097	0.03841	0.2906	0.2578	0.8786
STD	0.003765	0.0003034	0.0004914	0.002550	0.001117	0.004785
RSD	0.234	0.428	1.279	0.878	0.433	0.545
MIN	1.604	0.07071	0.03785	0.2878	0.2566	0.8732
MAX	1.611	0.07131	0.03878	0.2927	0.2589	0.8821

Voltage 3V | Current 9.60 mA | Vacuum 1.20 Torr

For Help, press F1 Complete

# OBJEMOVÁ ANALÝZA OCELI NI-CR-CO

## Ni-30Cr-13W-9Co #LO 1940

	Cr	Al	C	Fe	Mo	Co	Nb	W	Cu	Mn	Si
Avg (%)	29.33	0.023	2.15	6.01	0.053	8.85	N/A	13.20	0.11	0.33	0.53
Std Dev	0.15	0.0004	0.015	0.11	0.0093	0.065	—	0.071	0.0016	0.0021	0.0085
RSD (%)	0.50	1.62	0.72	1.84	18	0.73	—	0.54	1.36	0.63	0.61

## Ni-30Fe-23Cr-9Co #LO 2518

	Cr	Al	C	Fe	Mo	Co	Nb	W	Cu	Mn	Si
Avg (%)	22.85	0.011	0.16	29.49	0.016	9.38	0.009	N/A	0.027	0.84	0.84
Std Dev	0,046	0.0005	0.0020	0.056	0.00042	0.029	0.0014	—	0.0004	0.0060	0.0060
RSD (%)	0.20	4.75	1.25	0.19	2.60	0.31	14	—	1.37	0.72	0.72

## IN-713C #LO 2569

	Cr	Al	C	Fe	Mo	Co	Nb	W	Cu	Mn	Si
Avg (%)	12.22	5.78	0.033	1.24	4.35	0.091	2.08	N/A	0.0051	0.036	0.42
Std Dev	0.018	0.016	0.0005	0.0068	0.0038	0.0009	0.022	—	0.0001	0.0008	68
RSD (%)	0.14	0.28	1.48	0.55	0.09	0.96	1.04	—	2.76	2.11	1.62

## 98% Ni #LO 706

	Cr	Al	C	Fe	Mo	Co	Nb	W	Cu	Mn	Si
Avg (%)	0.0055	N/A	0.41	0.56	0.0014	0.52	N/A	N/A	0.42	0.031	0.15
Std Dev	0.00005	—	0.0069	0.0033	0.00012	0.010	—	—	0.00078	0.00006	0.0020
RSD (%)	1.1	—	1.7	0.60	8.4	2.0	—	—	0.19	0.20	1.3

## #5 Sample 6 960054

	Cr	Al	C	Fe	Mo	Co	Nb	W	Cu	Mn	Si
Avg (%)	9.56	0.022	0.38	2.26	N/A	N/A	N/A	1.46	0.0080	0.029	1.58
Std Dev	0.044	0.00004	0.0043	0.0060	—	—	—	0.010	0.0002	0.0010	0.012
RSD (%)	0.46	0.20	1.13	0.26	—	—	—	0.71	2.23	3.43	0.73

**MOSAZ**

Číslo měření	Cu %	Zn %
1	63,96	36,05
2	63,89	36,10
3	63,88	36,11
4	64,01	35,98
5	63,98	36,01
obsah	63,93	36,06
RSD	0,062%	0,061%
variační koef.	0,10%	0,17%

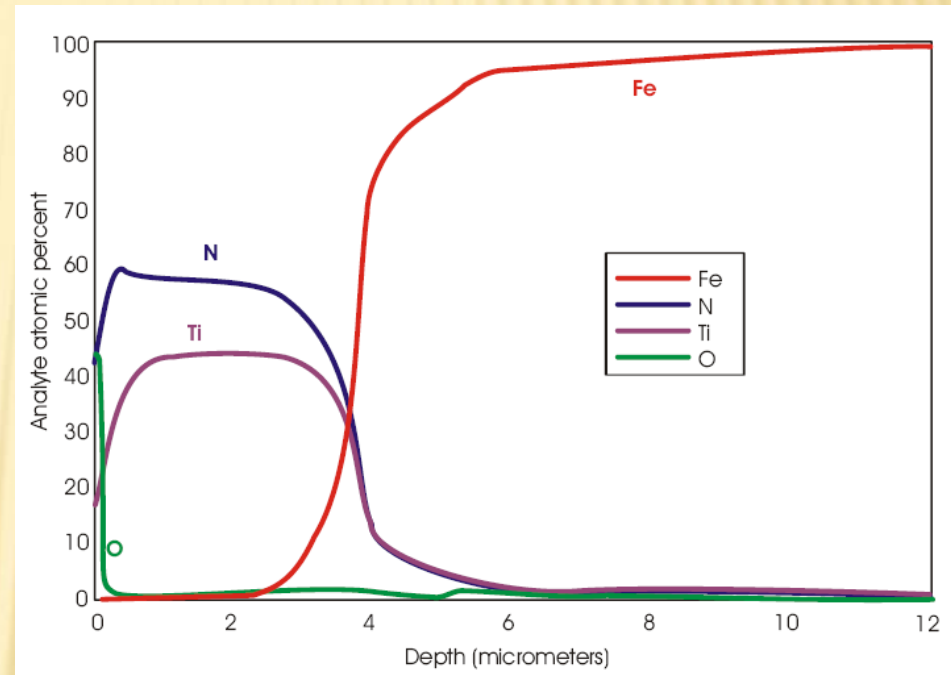
**TITANOVÉ SLITINY**

analyt	obsah %	korel. koef.
Al	~ 0,3 – 6,8	0,999 74
V	~ 0,1 – 5,6	0,999 98
Mo	~ 0,2 – 4,0	0,999 99
Sn	~ 0,1 – 2,1	0,999 30
Fe	~ 0,05 – 0,4	0,999 38
Cu	~ 0,05 – 0,4	

**OBJEMOVÁ ANALÝZA**

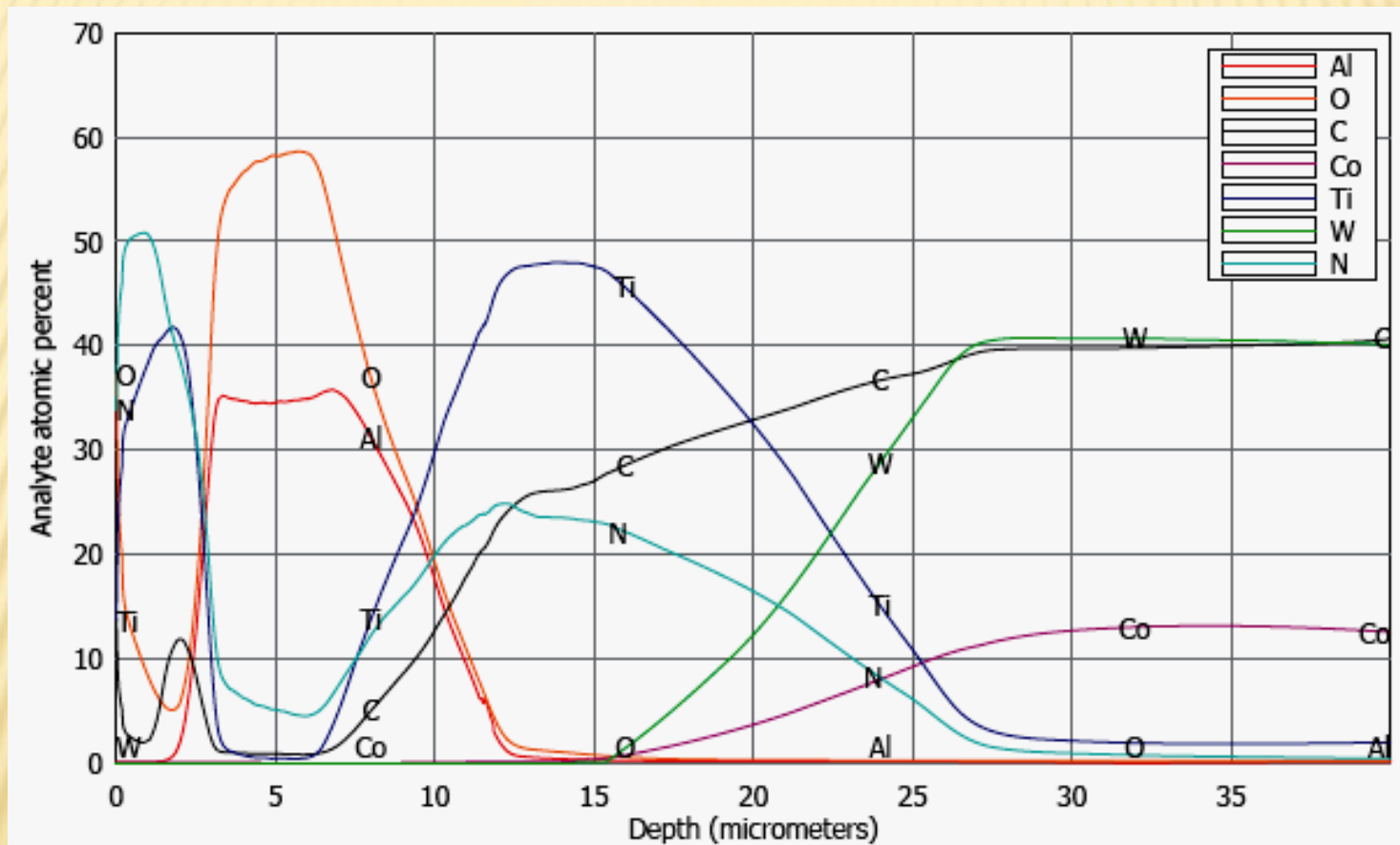
# ŘEŠENÍ PROFILOVÉ ANALÝZY (QUANTITATIVE DEPTH PROFILING)

- ✘ QDP je ideální metoda na rychlou hloubkovou profilovou analýzu od desítek nanometrů až po stovky mikronů. Společně s vysokou odprašovací rychlostí (0,5 – 30 mikronů/min.) poskytuje GDS během několika minut informace o úplném chemickém složení (ppm-100%) od povrchu vzorku až po jeho substrát. Všechny zastoupené elementy jsou měřeny simultánně během jedné analýzy



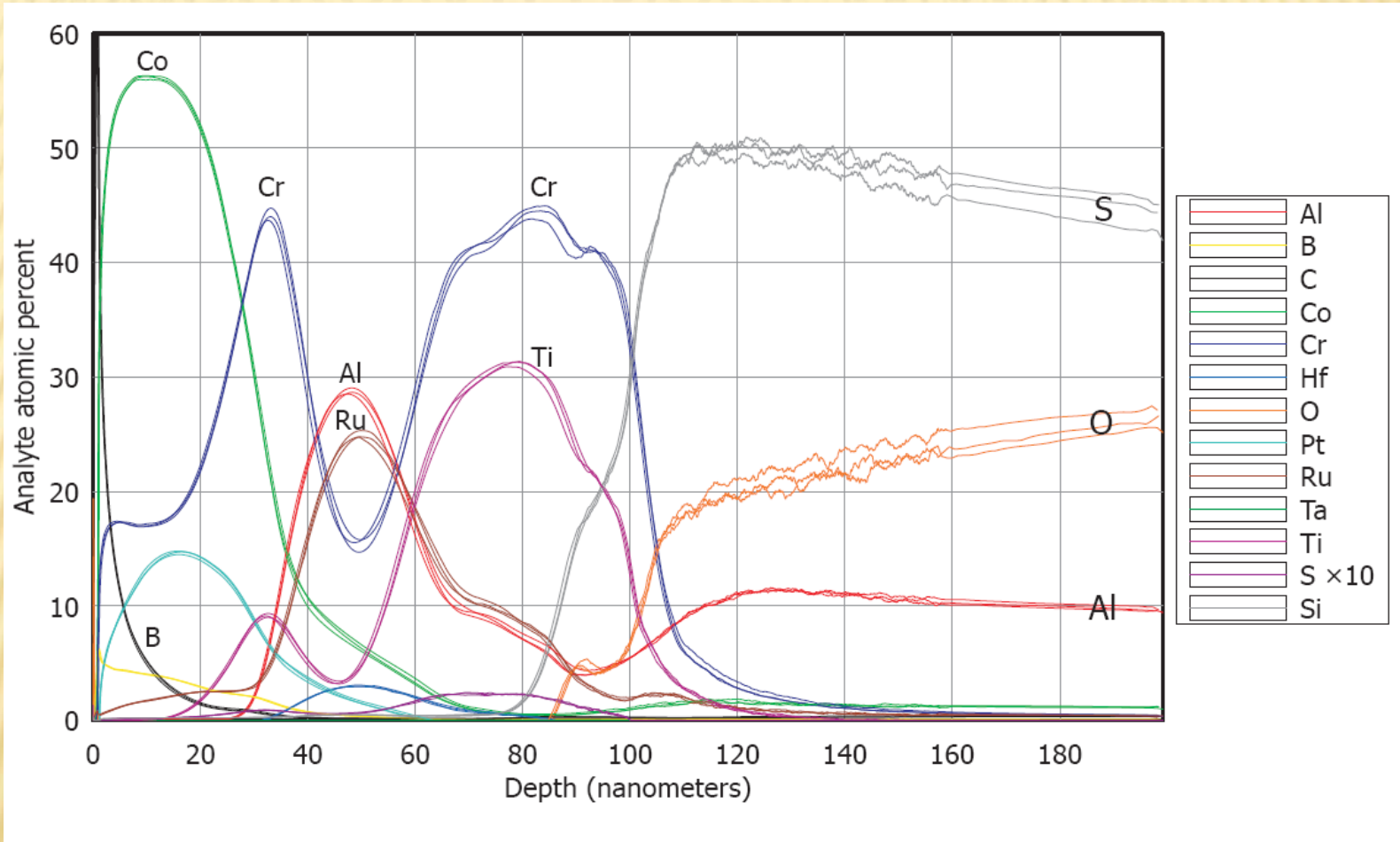
Povlak nitridu titanu na ocelovém substrátu v atomových procentech. QDP analýza kontroluje stechiometrii vrstvy TiN

# ANALÝZA VRSTEVNATÝCH POVRCHŮ



*QDP analysis of multilayer sample, including conductive and nonconductive layers. Example of TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, and TiCN on cemented carbide. Display of Atomic % vs. Depth for stoichiometry check.*

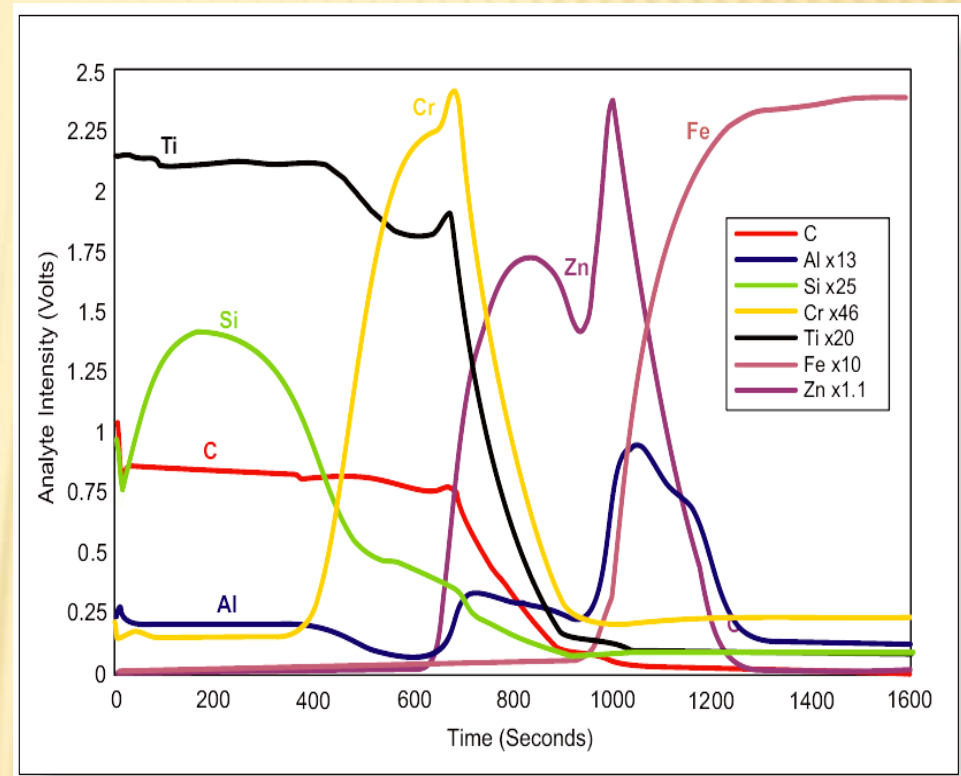
# REPRODUKOVATELNOST ANALÝZY



*Three replicate QDPs of the surface of a hard disk exhibiting seven resolved layers at a depth of 100 nanometers.*

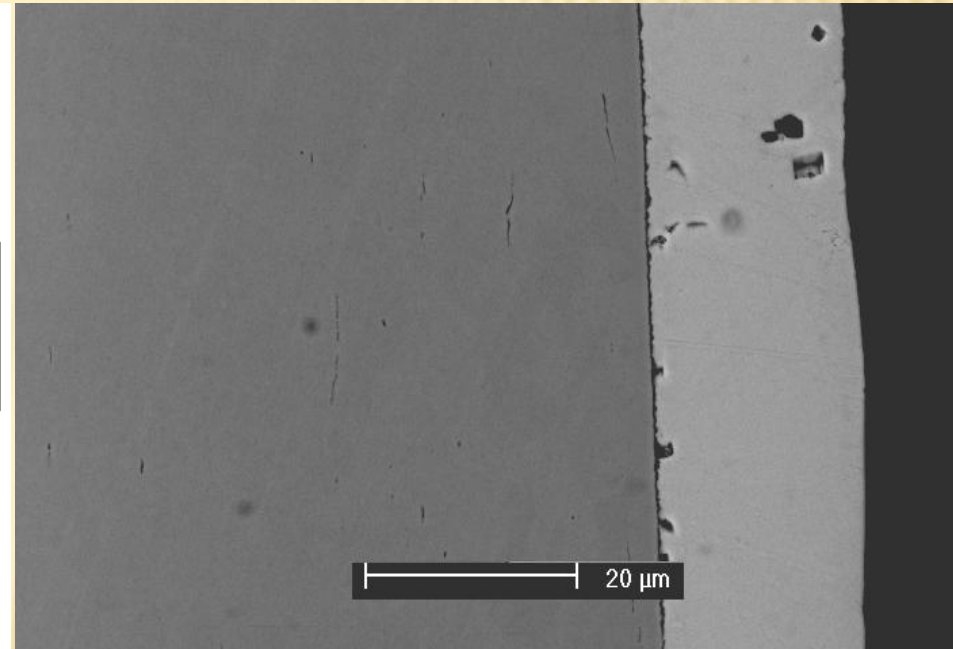
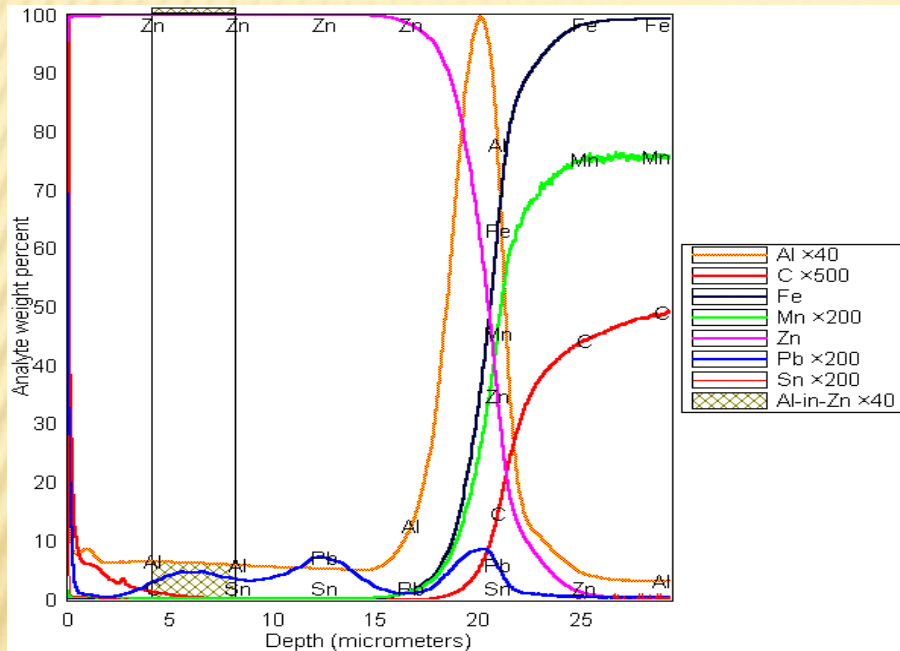
# APLIKACE VF DOUTNAVÉHO VÝBOJE

- ✘ V případě nevodivých materiálů se používá vf výboj 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.



Analýza galvanicky pochromovaného ocelového plechu s organickým nátěrem

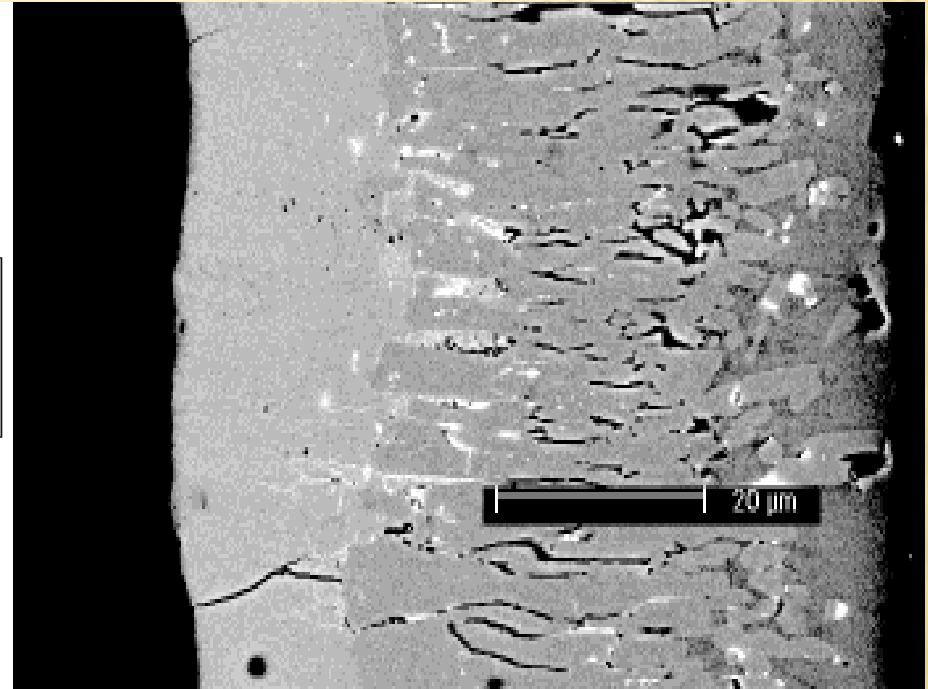
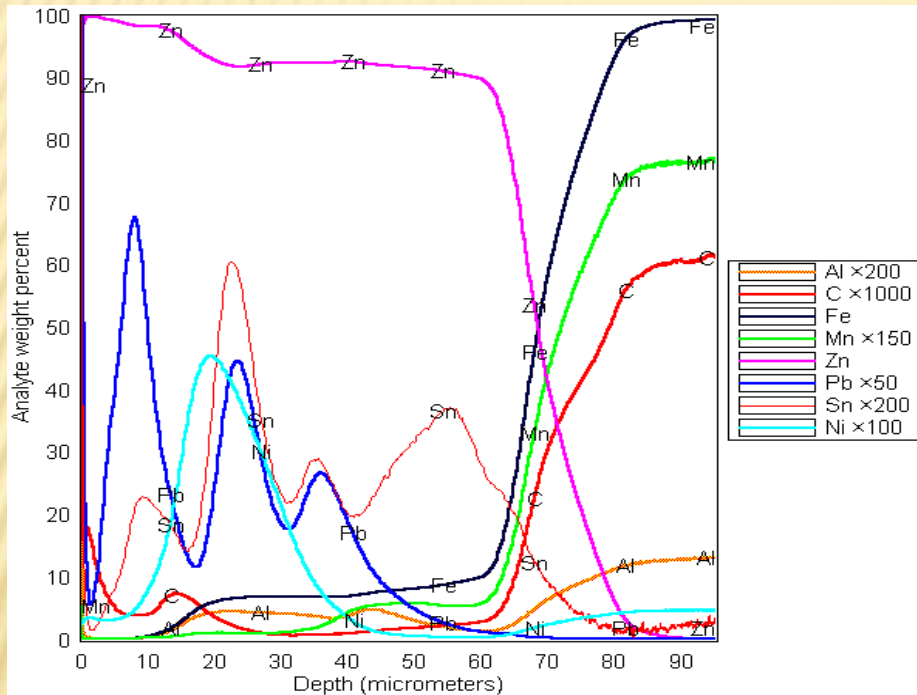
# TECHNOLOGIE - ŽÁROVĚ ZINKOVANÁ OCEL



U vzorku jde o "klasickou" technologii žárového zinkování (tavenina Zn obsahuje cca 0.3% Al). Jeho hloubkový koncentrační profil je na obr. vlevo. Pro srovnání je tento povlak zobrazen na příčném výbrusu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (v tomto případě je zinková vrstva vpravo, substrát vlevo).



# TECHNOLOGIE - ŽÁROVĚ ZINKOVANÁ OCEL



Vzorek s velmi tlustou vrstvou vytvořenou nevhodnou technologií žárového zinkování (bez přídavku hliníku). Od hloubky cca 20  $\mu\text{m}$  zde byla nalezena difúzní mezivrstva s obsahem železa 9-10% a na obrázku struktury jsou jasně patrné krystaly fází bohatých na železo, rostoucí do zinkové vrstvy. Zajímavé a netypické jsou hloubkové profily minoritních prvků Pb, Sn, Ni vzniklé reaktivní difúzí ve vrstvě.