

RAZELEKTRITVENA OPTIČNA SPEKTROSKOPIJA (GDOES)*

Petr Šmíd, Zahodnočeška univerza, Oddelek za fiziko, p.p. 314, 306 14 Plzeň, Češka

Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)

ABSTRACT

In this paper the basic principle of glow discharge optical emission spectrometry for depth profile analysis is described and some of the remaining problems with regard to quantification are discussed. Several applications of this technique are also presented.

POVZETEK

V prispevku opisujemo osnovni princip, na katerem temelji razelektritvena optična spektroskopija, ki se uporablja za analizo sestave trdnega vzorca po globini. Obravnavamo tudi nekatere nerešene probleme, s katerimi se srečujemo pri kvantifikaciji izmerjenih spektrov. Uporabnost metode ilustriramo z nekaj praktičnimi primeri.

1 Uvod

Tanke plasti, pripravljene s PVD- in CVD-postopki, se uporabljajo na različnih področjih. Veliko laboratorijev po svetu se ukvarja z razvojem novih prevlek s točno določenimi oz. specialnimi lastnostmi. Vzporedno s širitvijo in proizvodnjo novih prevlek raste tudi potreba po njihovi karakterizaciji.

Pomembna informacija pri opisu nekega materiala je njegova kemična sestava. Pri masivnih materialih zadostuje povprečna kemična sestava, medtem ko nas pri sistemu podlaga-prevleka zanima tudi globinski profil. Razelektritvena optična spektroskopija (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - GDOES) je metoda za hitro določitev globinskega profila kemične sestave, kakor tudi za analizo masivnih materialov.

2 Osnovna ideja

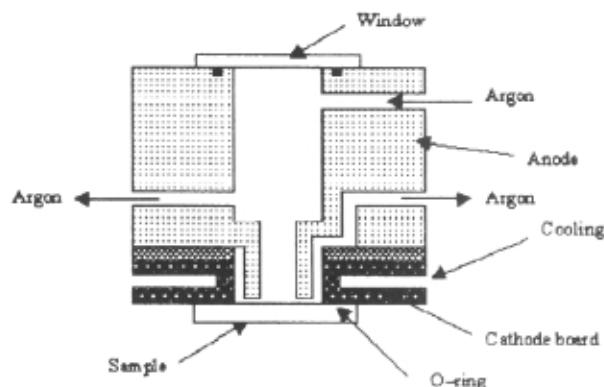
Razelektritvena optična spektroskopija temelji na razprševanju in emisiji svetlobe iz razpršenih atomov. Princip metode je naslednji: če žlahtni plin pri nizkem pritisku (1 mbar) uvajamo med planparalelne elektrodi (oddaljenosti nekaj cm), na kateri priključimo visoko napetost, pride do plinske razelektritve. V tako nastali razelektritvi ločimo različna področja: blizu katode je temno področje, imenovano katodni temni prostor, veliko svetlo področje poleg je negativno tlenje, ki mu sledi Faradayev temni prostor in svetel pozitivni steber ob anodi. Velikost, pa tudi sam obstoj posameznih področij sta odvisna od tlaka, napetosti, toka, vrste uporabljenega plina in razdalje med elektrodama. Če razdaljo dovolj zmanjšamo, ostaneta le še katodni temni prostor, kjer je praktično ves padec napetosti, in negativno tlenje.

Ionsko bombardiranje (ponavadi se za delovni plin uporablja argon) je usmerjeno na katodo, zato se le-ta razpršuje in oddaja sekundarne elektrone. Atomi, ki so zapustili površino, potujejo proti negativnemu tlenju. Ti atomi se v katodnem temnem prostoru zelo hitro termalizirajo (povprečna prosta pot pri tlaku 1mbar je

okrog 0,03 mm), tako da je njihovo nadaljnje gibanje difuzijski proces. Pri trkih s prenosom naboja se lahko atomi v katodnem temnem prostoru ionizirajo in pospešijo nazaj na katodo, kjer povzročijo nadaljnje razprševanje in emisijo elektronov. Sekundarni elektroni se v katodnem temnem prostoru pospešijo in v področju negativnega tlenja je njihova energija dovolj velika za vzbujanje in ionizacijo atomov delovnega plina. Ta mehanizem vzdržuje razelektritev in razprševanje. Če na mesto katode postavimo naš vzorec in če znamo izmeriti emisijski optični spekter med deekscitacijo, govorimo o razelektritveni optični spektroskopiji (GDOES). Če lahko merimo število nastalih ionov, pa govorimo o razelektritveni masni spektroskopiji. V tem prispevku bo govora le o GDOES. Med razprševanjem katode (vzorca) atomi iz posameznih globin vstopajo v razelektritev in če lahko merimo intenziteto posameznih emisijskih črt kot funkcijo časa, dobimo informacijo o kemični sestavi po globini (globinski profil kemične sestave).

3 Izvedba eksperimenta

Opisana planarna postavitve ni uporabna. Zato je Grimm /1/ razvil postavitve z votlo anodo (slika 1), ki se danes široko uporablja. Anoda leži v anodni plošči, ki je vedno hlajena. Vzorec pričvrstimo na katodno ploščo, ki je izolirana proti anodi. Gumijasta tesnilka zagotavlja vakuumsko tesnjenje, vzorec pa mora biti kompakten in dovolj velik, da v celoti pokrije tesnjeno odprtino (minimalni premer 12 mm za anodo velikosti 4 mm).



Slika 1: Poenostavljena shema Grimmove votle anode

Najpogosteje se uporablja anode z notranjim premerom 2, 4 ali 8 mm. Razdalja med anodo in katodo je 0,1- 0,2 mm, odvisno od premera anode, in je vedno manjša od katodnega temnega prostora. Tako plazmo omejimo na notranjo stran anode in v ozki špranji med katodo in anodo do razelektritve ne more priti. Na nasprotni strani je anoda zaprta z majhnim oknom, prepustnim za svetlobo valovne dolžine 110-800 nm. Za to primeren material je npr. MgF.

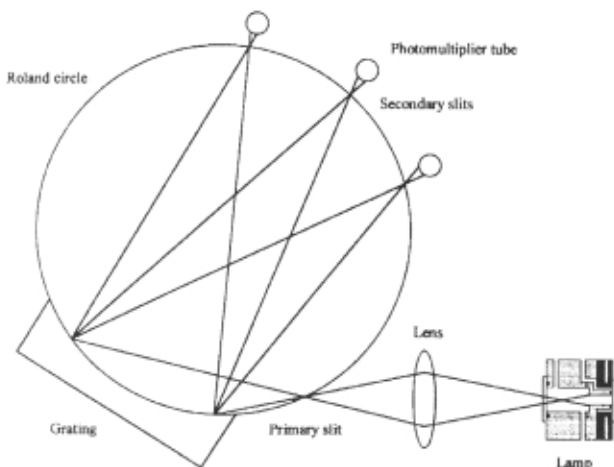
Notranji prostor anode najprej izčrpamo na osnovni tlak nekaj stotink mbar, potem pa vanj spustimo delovni plin pri tlaku nekaj mbar. Anoda je ozemljena, na katodo pa

*Iz angleščine prevedel mag. Miha Čekada. Prispevek je bil napisan posebej za Vakuumista.

priključimo negativno napetost. Značilni parametri so: napetost 400-1200 V, tok 20-120 mA in tlak 1-5 mbar. Zavedati se je treba, da teh parametrov (napetost, tok in tlak) ne moremo neodvisno spreminjati. Dva od njih lahko določimo poljubno, medtem ko je vrednost tretjega odvisna od katodnega materiala. Delovni režim vedno nastavimo tako, da sta napetost in tok konstantna, spreminjamo pa pretok plina skozi anodo.

Med meritvijo se razpršeni material odlaga na notranjih stenah anode. Po končani analizi je zato potrebno čiščenje s svedrom. Nalaganje materiala na anodo ima še eno slabo stran - razdalja med katodo in anodo se manjša, dokler ne pride do kratkega stika. Hitrost kontaminacije je pglavitni faktor, ki vpliva na globino vzorca, ki jo lahko dosežemo.

Negativno tlenje je glavni izvir plazemskega sevanja. Emitirano polikromatsko sevanje gre iz vakuumskega sistema skozi okno v optični sistem. Komercialne naprave so opremljene s polikromatorji - govorimo o simultanjem spektrometru (slika 2) - ali z monokromatorjem. Žarek vstopi v sistem skozi vstopno režo, nato ga kolimiramo na disperzijskem elementu, ki je pogosto konkavna holografska mrežica. Na ta način zagotovimo disperzijo polikromatskega sevanja na posamezne valovne dolžine in obenem fokusacijo žarkov na izhodne reže s fotopomnoževalkami. Računalnik krmili sistem in zbira podatke iz fotopomnoževalk. Ker sežejo izmerjene valovne dolžine tudi v ultravijolično področje (do 110 nm), mora biti spektrometer evakuiran. Ogrodje Rowlandovega kroga je potrebno segrevati, da se lega izhodnih rež ne spreminja s temperaturo.



Slika 2: Shema postavitve instrumenta GDOES s polikromatorjem

Do zdaj je bilo govora le o GDOES z enosmerno napetostjo, ki omogoča analizo prevodnih materialov. Če namesto tega uporabimo rf-generator, lahko razpršujemo tako prevodne kot tudi neprevodne materiale. V zadnjem času je veliko raziskav posvečenih radiofrekvenčnemu načinu delovanja.

4 Kvantitativna analiza

Med analizo merimo intenziteto posameznih emisijskih črt, ki pripadajo določenim elementom. Če prikazemo odvisnost teh intenzitet v poljubnih enotah, dobimo kvalitativni globinski profil. Če pa želimo dobiti kvanti-

tativni globinski profil ali analizo masivnega vzorca, moramo pretvoriti intenzitete v koncentracije. Ker je GDOES relativna metoda, potrebujemo za kvantitativno analizo referenčne materiale.

Postopek razprševanja, vzbujanja in deekscitacije atomov lahko opišemo z naslednjo enačbo za emitirano svetlobo:

$$I_x = k_x e_x S_x + b_x \quad (1)$$

kjer je b_x signal ozadja, S_x gostota toka razpršenih atomov, e_x popisuje emisijski proces in k_x je občutljivost instrumenta. Gostoto toka razpršenih atomov določa koncentracija elementa v vzorcu c_x in hitrost razprševanja vzorca q . Proces emisije je odvisen od števila fotonov, ki jih emitira razpršeni atom, in od absorpcije fotonov v plazmi na njihovi poti do okna. Tako lahko enačbo (1) zapišemo:

$$I_x = k_x S_x R_x c_x q + b_x \quad (2)$$

kjer je S_x absorpcijski faktor in leži med 0 in 1, R_x pa emisijski izkoristek (število fotonov, emitiranih na en prispeli atom). V nadaljnji izpeljavi bomo privzeli, da je absorpcija zanemarljiva, torej $S_x=1$. Enačba (2) je dejansko sistem enačb za vsak element x , kjer predpostavimo, da je vsota koncentracij vseh elementov na dani globini enaka 100%, torej:

$$\sum_x c_x = 1 \quad (3)$$

kjer ima c_x enoto atomskega ali masnega deleža. Če obenem rešimo enačbi (2) in (3), dobimo informacijo o koncentraciji vsakega elementa v vzorcu na določeni globini ter tudi o hitrosti razprševanja:

$$c_x = \frac{1}{q} \frac{I_x - b_x}{k_x R_x S_x} \quad (4)$$

$$q = \sum_x \frac{I_x - b_x}{k_x R_x S_x} \quad (5)$$

Veliko člankov je že bilo objavljenih o tem, kako določiti parametre k_x , R_x in b_x z uporabo kalibracije /2/ ali razelektritvenih parametrov /3/. V nekaj člankih je pozornost posvečena tudi signalu ozadja.

Če določamo kemično sestavo masivnega vzorca, podatka o hitrosti razprševanja niti ne potrebujemo. Toda če nas zanima globinski profil kemične sestave, moramo pretvoriti čas razprševanja v globino vzorca, za kar pa potrebujemo hitrost razprševanja za vsako globino posebej. Globino h , ki ustreza času razprševanja t , lahko izračunamo iz:

$$h = \sum_t SR(t)\Delta t \quad (6)$$

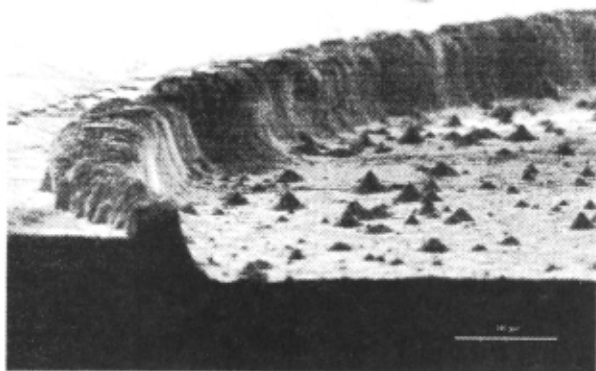
kjer je $SR(t)$ hitrost razprševanja v $\mu\text{m/s}$. Toda večinoma je hitrost razprševanja podana v $\mu\text{g/s}$, zato je treba predpostaviti še gostoto materiala, da lahko pretvorimo iz q z enoto $\mu\text{g/s}$ v SR z enoto $\mu\text{m/s}$. Problem pretvorbe časovne skale v globinsko se tako prevede na problem določitve gostote materiala, ki je seveda odvisna od kemične sestave. Obstaja nekaj semiempiričnih formul, katerih veljavnost pa je omejena le na določen tip materiala.

5 Globinska ločljivost in napake v kraterjih

Pri globinski analizi je pomembno, da v danem trenutku le atomi iz ene globine vstopajo v plazmo ter da je dno kraterja kar se da ravno. Toda razprševanje je naključni proces, tako da med bombardiranjem ioni delovnega plina dovajajo energijo atomom vzorca na nekem intervalu globin, zato so določena področja bolj erodirana od drugih.

Drug problem, ki je prav tako statistično odvisen, je preferenčno razprševanje. Površina realnega materiala vsebuje različne atome z različnimi vezavnimi energijami v kristalu. Če imajo elementi na površini zelo različne razpršitvene koeficiente, se na začetku pretežno razpršujejo atomi elementa z večjim razpršitvenim koeficientom, medtem ko ostanejo atomi elementa z manjšim razpršitvenim koeficientom praktično nedotaknjeni. Pri emisijskem signalu tako dobimo navidezno manjše intenzitete za elemente z nižjim in navidezno večje intenzitete za elemente z višjim razpršitvenim koeficientom. Pojav imenujemo nestehiometrično razprševanje, odvisno od razpršitvenih koeficientov in pogojev razelektritve, preide v običajen stehiometrični režim, ki ustreza kemični sestavi površine. V primeru anode Grimmovega tipa lahko pride do razlik vsega nekaj nanometrov.

Različne kristalne faze se prav tako lahko razpršujejo z različnimi hitrostmi. V tem primeru pa pride do stacionarnega stanja šele pri globini nekaj kristalnih zrn, tj. nekaj mikrometrov. Rezultat takih vplivov je popačenje globinskega profila kemične sestave, npr. v sivi litini /4/, kjer imajo grafitni delci manjšo hitrost razprševanja. Površina kovin je tudi pogosto prekrita s tanko plastjo oksida ali kako drugače kontaminirana, kar spet povzroči diferencialno razprševanje. Dodaten pojav je nastanek posebnih oblik na površini, podobnih stožcem (slika 3), ki rastejo zaradi prepovedanega ali omejenega razprševanja in posledične redepozicije na



Slika 3: Dno kraterja s stožci po razprševanju



Slika 4: Popačenje kraterja: (a) konkavna oblika, (b) konveksna oblika

neprevodnih oksidnih delcih z mnogo manjšimi hitrostmi razprševanja.

Pri vseh vrstah diferencialnega razprševanja se povečuje hrapavost dna kraterja, ki narašča z globino. Neravnine na dnu kraterja poslabšajo globinsko ločljivost, še posebej ko merimo prehod med podlago in prevleko. Namesto ostre meje tako izmerimo širok, difuzen prehod, na kar je treba biti pozoren pri interpretaciji. Hrapavost dna kraterja je tudi odvisna od začetnega stanja površine.

Še večji vpliv na globinsko ločljivost pa ima oblika kraterja kot celote. V idealnem primeru bi moral krater imeti ravno dno in navpične stene. V praksi pa se med razprševanjem dno ukrivi in nastala oblika je bodisi konkavna (globlja na straneh; slika 4a) ali konveksna (zaobljena na straneh; slika 4b). Opazili so, da na obliko kraterja vplivata dva poveljavna dejavnika: redepozicija razpršenega materiala in oblika napetostne porazdelitve v katodnem temnem prostoru. Pri danem materialu lahko najdemo primerne pogoje razelektritve za idealno obliko kraterja.

6 Uporaba

6.1 Masivni materiali

Razelektrivna optična spektroskopija je ena najbolj natančnih metod za karakterizacijo kovinskih in zlitinskih materialov, za katere obstajajo dobri standardni referenčni materiali, tako da je značilna napaka okoli 2-3%. V zadnjih letih poteka razvoj v smeri karakterizacije neprevodnih materialov z rf-generatorjem. Treba je dodati, da so to šele začetki, toda prvi rezultati so spodbudni.

GDOES se uspešno uporablja v analizi prahov /5/. Prah, ki ga želimo analizirati, pomešamo s ponavadi bakrenim kovinskim prahom v razmerju prah 5-10%, kovinski prah 95-90% in stisnemo v ploščice. Na ta način dosežemo, da je vzorec dovolj kompakten in ne razpade v vakuumu ter dovolj prevoden za razelektritev.

6.2 Inženirstvo površin

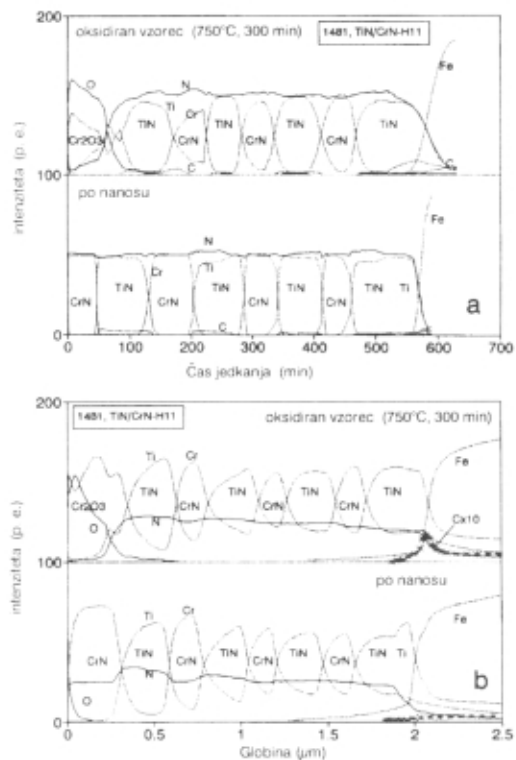
Naslednja možnost uporabe GDOES je analiza površin kovin po toplotni ali mehanski obdelavi, npr. razogljčenje jekla, nitriranje, cementiranje in nitrocementiranje jekla, obogatitev površin z manganom, kromom, silicijem ali aluminijem, nitriranim aluminijem in druge neželezne površine.

6.3 Prevleke

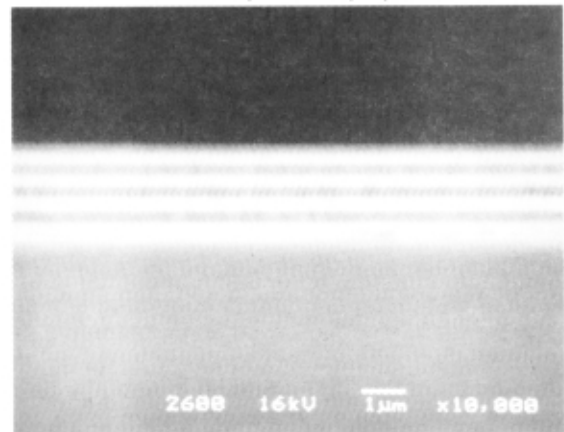
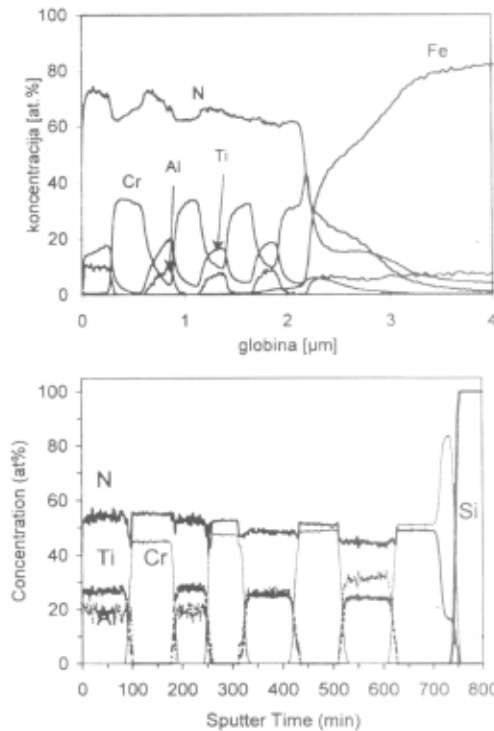
GDOES se pogosto uporablja pri analizi materialov, prekritih s prevlekami. Prevleke na osnovi nitridov in karbidov titana, kroma, aluminija in drugih elementov ter kombinacij teh elementov se široko uporabljajo. Problem pa je, da nimamo na razpolago primerne referenčne materiale za kalibracijo. Zato potrebujemo pomožne referenčne materiale, katerih kemično sestavo smo določili z drugimi analitskimi tehnikami. Ne glede na to pa je GDOES primerna metoda za globinsko profilno analizo sistemov podlaga-prevleka.

7 Sklepi

Opisana metoda je relativno nova, toda se v industriji uporablja že dalj časa. Precej dela je še treba vložiti, da



Slika 5: Primerjava GDOES in AES globinskih profilov TiN/CrN večplastne strukture po nanosu in po oksidaciji (pri 750°C, 300 min) [9]



Slika 6: GDOES (zgoraj) in AES (v sredini) globinska profila TiAlN/CrN večplastne strukture. Na sliki spodaj pa je posnetek prereza iste strukture, narejen z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Vzorci so bili narejeni na Institutu »Jožef Stefan« v Ljubljani, AES globinski profil pa na Institutu za tehnologijo površin in optoelektroniko

bi to metodo vpeljali med druge dobro poznane analitične tehnike. Teoretično lahko z GDOES določimo vse elemente periodnega sistema, v praksi pa je glavna ovira dostopnost referenčnih materialov. Posebno pozornost je treba posvetiti plinskim elementom (kisik, dušik, vodik), ker le-ti močno vplivajo na pogoje razelektritve. Med drugimi prednostmi omenimo relativno veliko hitrost določanja kemične sestave in možnost zmanjšanja statistične napake zaradi velike površine analize (12,56 mm² za anodo premera 4 mm). Slabost pa je slabša globinska ločljivost, ki pa jo lahko izboljšamo z nekaterimi matematičnimi popravki. Osnovne karakteristike so podane v tabeli 1 [6].

Nadaljnji razvoj GDOES lahko opišemo z besedami delovne skupine 'EC Thematic Network on Glow Discharge Spectroscopy for Spectrochemical Analysis' [7], ki je postavila več raziskovalnih smernic. Prvič, treba je postaviti nove referenčne materiale in jih stan-

dardizirati. Ti novi referenčni materiali bodo namenjeni tako novim prevlekam kot tudi določanju slednih elementov. Poleg tega je treba vložiti več navora v razvoj novih instrumentov, še posebej z rf-izviri, kakor tudi v optimizacijo obstoječih naprav. In nenazadnje je pomemben tudi študij mehanizmov razelektritve.

Tabela 1. Osnovne karakteristike za razelektritveno optično spektroskopijo (GDOES) v primerjavi z masno spektroskopijo (MS)

vrednost	GDOES	MS
spodnja meja detekcije [ppm]	1-100	0,01-10
minimalno število detektiranih atomov [atomov/cm ²]	10 ¹³ -10 ¹⁵	10 ¹¹ -10 ¹⁴
minimalna globina informacije	1 nm	1 nm
relativna globinska ločljivost instrumenta	10%	10%
hitrost jedkanja	1-100 nm/s	0,1-10 nm/s

Literatura

/1/ W. Grimm, Spectrochim. Acta, Part B 23 (1986), 433
 /2/ Z. Weiss, J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995), 891
 /3/ A. Bengtson, J. Anal. At. Spectrom. 5 (1990), 563
 /4/ Z. Weiss, Spectrochim. Acta, Part B 51 (1996), 863
 /5/ R. Payling, Materials Forum 18 (1994), 195
 /6/ A. Bengtson, Spectrochim. Acta, Part B 49 (1994), 411
 /7/ <http://homepages.unl.ac.uk/~rogresi/gdsnet>
 /8/ A. Bogaerts, R. Gijbels, Spectrochim. Acta, Part B53(1998), 1
 /9/ P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, Z. Zalar, J. Vlcek, Surf. Coat. Technol. 98 (1998), 1497-1502