СПЕКТРОМЕТР ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА PROFILER-2 – МОЩНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

М.Нехин, А.Кузнецов,
ЗАО "Найтек Инструментс", mnehin@nytek.ru
П.Шапон,
HORIBA Scientific, patrick.chapon@horiba.com

Авторы статьи провели сравнение различных методов элементного послойного анализа и рассказали о больших возможностях эффективного и многоцелевого спектрометра тлеющего разряда PROFILER-2 компании HORIBA Scientific, Франция, который занимает достойное место в широком спектре аналитических приборов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда (АЭС-ТР) используется для определения послойно вглубь образца практически всех химических элементов в твердых материалах, таких как металлы, сплавы, полупроводники, полимерные покрытия, стекла и др. [1, 2]. Используя данный метод, исследователь в кратчайшие сроки может получить ответы на следующие вопросы:

- Какие химические элементы присутствуют в образце?
- В каких концентрациях?
- Однороден ли образец по глубине?
- Применялась ли обработка поверхности образца?
- Какова толщина покрытий?
- Есть ли загрязнения на границах разделов слоев?
- Есть ли оксидирование образца?
- Наблюдается ли диффузия элементов между слоями?

На рис.1 приведен типичный результат применения спектрометра тлеющего разряда Profiler-2 компании HORIBA Scientific (Франция). Образец – электронная компонента из бронзы, покрытая сплавом NiP с тонким слоем Au на поверхности. Результат анализа – определение химического состава образца в зависимости от глубины. Время анализа составило 2 мин. Кратер диаметром 4 мм – результат ионного распыления образца.

Спектрометрия тлеющего разряда не является новым методом анализа. В конце 1960-х годов В.Гримм предложил свой первый прототип источ-

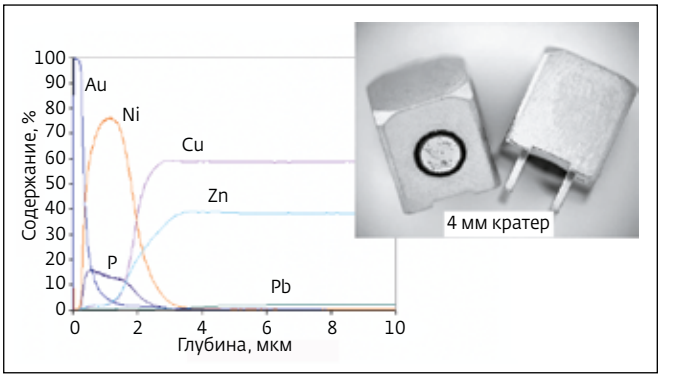

Рис.1. Послойный анализ электронной компоненты с помощью АЭС-ТР

ника тлеющего разряда. Основная цель была в объединении его со спектрометром для создания улучшенного анализатора медных сплавов. Позднее, в группе Р.Бернерона в IRSID (Франция), осознали новые возможности метода и использовали его в исследованиях пассивирующих пленок на сталях [2]. После этого в течение многих лет основным "двигателем" метода была металлургия, хотя удивительно то, что первые публикации о "послойных" возможностях касались исследований GaAs-пленок.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОМЕТРОВ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА ПРИМЕРЕ СПЕКТРОМЕТРА PROFILER-2

Источник тлеющего разряда

Источник тлеющего разряда, используемый в спектрометрах серии Profiler (рис.2) компании HORIBA Scientific, обладает геометрией, которая ненамного отличается от первоначального устройства В.Гримма. Схема типичной конструкции приведена на рис.3. Анод представляет собой медную трубку диаметром, как правило, 4 мм. Располагаемый перед анодом и отделенный от анода керамикой с кольцевым уплотнением образец является катодом. Образец устанавливается на источнике прикладыванием к кольцевому уплотнению. Пространство внутри анода и из

Рис.2. Спектрометр тлеющего разряда Profiler-2

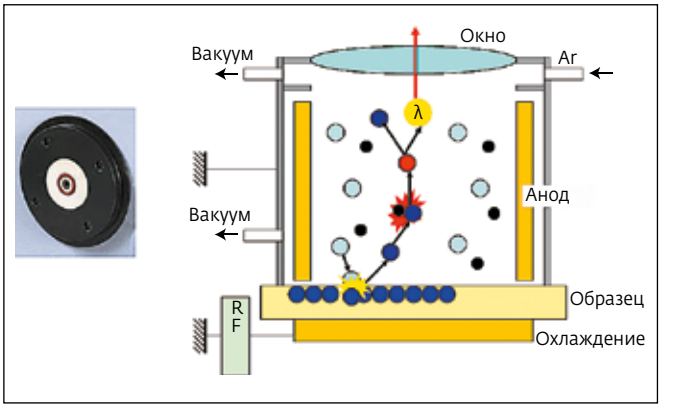

Рис.3. Устройство лампы тлеющего разряда

полости между образцом и керамикой вакуумируется, после чего в трубку поступает аргон. Под воздействием электрического поля ионы аргона ускоряются к образцу, обладая достаточной энергией для распыления поверхности образца. Распыленные частицы, в свою очередь, поступают в плазму и возбуждаются через соударения. Возникающая оптическая эмиссия характеризует элементный состав образца. Поскольку материал образца непрерывно распыляется, а распыленный материал постоянно удаляется вакуумным насосом, измеряемая оптическая эмиссия отражает изменение состава образца. Регистрация спектра осуществляется на оптическом спектрометре. Помимо 4-мм анода, возможно использование 2-мм для анализа небольших образцов. Аноды диаметром 7 и 10 мм используются для улучшения пределов обнаружения при анализе однородных образцов [1].

Для поддержания плазмы тлеющего разряда в спектрометре Profiler-2 используется радиочастотный генератор. Генератор работает на частоте 13,56 МГц и может функционировать в импульсном режиме, что дает возможность анализировать хрупкие и низкотеплопроводные образцы. В отличие от источников постоянного тока, радиочастотные источники имеют более широкий диапазон применений и могут использоваться как для металлов, так и для неэлектропроводных и смешанных образцов. Геометрия источника тлеющего разряда гарантирует, что распыляться будет только образец. Глубина распыления зависит от типа образцов и, как правило, лежит в диапазоне от нескольких нм до 150–200 мкм.

Камера для загрузки образца

Работа со спектрометром максимально упрощена, поскольку образец не надо помещать в

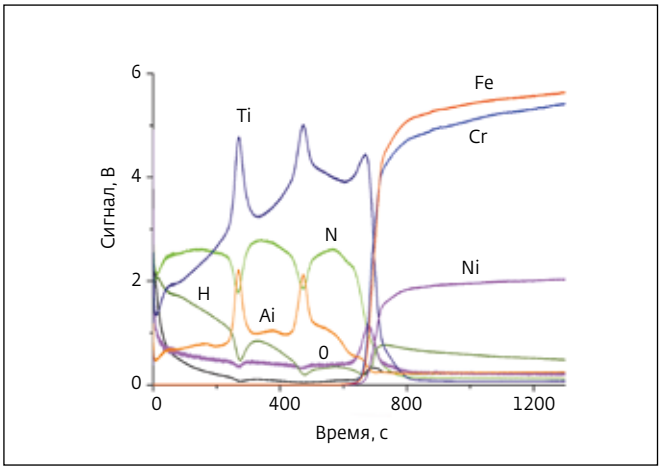

Рис.4. Качественный профиль

высоковакуумную камеру. Кроме того, можно спокойно работать с образцами большого размера. Правда, эта простота не защищает от необходимости бережного обращения с образцом (для предотвращения загрязнения), особенно если требуется анализ поверхности. Идеальные образцы для анализа должны быть плоские и перекрывать кольцевое уплотнение, так как образец одновременно становится одним из электродов и обеспечивает закрытие плазменной камеры. Образцы меньшего размера, чем кольцевое уплотнение, могут быть проанализированы с помощью специального держателя малоразмерных образцов. С этим приспособлением герметизация обеспечивается самим держателем, т.е. образцу нужно только перекрыть анодный диаметр, а не диаметр кольцевой прокладки. Хрупкие и гибкие образцы устанавливаются на жесткую подложку. Существуют также приспособления для анализа неплоских образцов. Общее требование – обеспечение вакуумного уплотнения и сохранение соответствующего расстояния между образцом и анодом. Это достигается изготовлением керамики соответствующей формы.

Спектрометр

Функция спектрометра – постоянное наблюдение изменений состава образца путем анализа оптического излучения, создаваемого плазмой. Если образец однороден по глубине, то спектр остается постоянным; если образец многослойный, изменения излучаемого света отражают изменения состава образца в зависимости от глубины. Так как плазма тлеющего разряда не является высокотемпературной, спектр образца не так богат линиями по сравнению с высокотемпературными спектрами индуктивно-связанной или искровой плазмы. Выбор линии для анализа достаточно очевиден и в большинстве случаев измерения одной линии на элемент достаточно.

В спектрометре Profiler-2 используется полихроматор высокого разрешения Пашена-Рунге. Полихроматоры обладают по-настоящему современной системой регистрации спектра и позволяют отслеживать изменения всех интересующих нас элементов в зависимости от глубины. Спектральный диапазон спектрометра Profiler-2 достаточно широк – 120–766 нм. Такой диапазон необходим, так как в УФ-области находятся наиболее чувствительные линии газов, что критично для анализа покрытий – H (121 нм), O (130 нм), Cl (134 нм), N (149 нм), C (156 нм). В ИК-области излучают щелочные металлы – Li (670 нм), K (766 нм). В приборах исследовательских конфигураций в дополнение к полихроматору устанавливается дополнительный монохроматор. Монохроматор настраивается на любую спектральную линию, что дает возможность измерения элементов, не вошедших в аналитическую программу.

Детекторы

В процессе анализа вглубь неоднородного образца нередка ситуация, когда измеряемый элемент содержится на следовом уровне в одном слое и является основным в другом слое. Из-за высокой скорости распыления невозможно остановить измерение между слоями и отрегулировать коэффициент усиления детекторов, поэтому должно использоваться предустановленное значение. Если оптический сигнал мал, устанавливается высокое значение. Если сигнал сильный, то предпочтительнее будет более низкое значение. Но как быть, когда концентрация элемента изменяется от слоя к слою? Ответом является применение специальных запатентованных детекторов на основе фотоэлектронных умножителей. Конструкция данных детекторов позволяет автоматически перенастраивать их усиление в процессе анализа. Такая конструкция получила название HDD (High Dynamic Detection). Это дает возможность увеличить реальный динамический диапазон детекторов до 10^9 для всех аналитических линий. Таким образом, при работе со спектрометром нет необходимости в предварительной настройке прибора перед анализом неизвестных образцов.

Калибровка

Как и все относительные методы анализа АЭС-ТР требует калибровки для установления зависимости концентрации от глубины на основании зависимости измеренных интенсивностей от времени. На рис.4 и 5 представлены результаты одного и того же анализа. Качественный профиль – зависимость интенсивности излучения от времени; количественный профиль – зависимость концентраций элементов от глубины.

Если прибор откалиброван, то программное обеспечение преобразует качественный профиль в количественный за доли секунды. Принципы калибровки просты и основаны на той уникальной особенности, что в плазме тлеющего разряда распыление и возбуждение физически разделены и могут рассматриваться независимо. Эффективность распыления зависит от материала образца, а также от настроек прибора. Интенсивность же спектральных линий, регистрируемая спектрометром, зависит только от содержания того или иного элемента в плазме, но никак не зависит от типа образца и настроек прибора. Это дает нам возможность добавить в калибровочное уравнение так называемую скорость распыления (Sputtering Rate), которая определяется массой материала, распыляемой в единицу времени. Скорости распыления сильно отличаются для разных материалов. Например, при одинаковых рабочих условиях, образец цинка будет распылен быстрее, чем медный. В среднем металлы распыляются со скоростью 1–5 мкм/мин, и, например, качество термообработки образца стали, при которой элементы диффундируют до глубины 50 мкм, может быть проверено примерно за 10 мин. На практике в калибровочное уравнение добавляется нормированный безразмерный коэффициент, представляющий собой отношение скорости распыления материала к скорости распыления чистой стали. Использование данного коэффициента удобнее, так как он не зависит от рабочих настроек прибора.

Учитывая данный коэффициент q в калибровочном уравнении

$$C_i q = k_i I_i ,$$

где C_i – концентрация i-го элемента; k_i – тангенс угла наклона калибровочной прямой i-го элемента; I_i – интенсивность излучения i-го элемента; q – коэффициент распыления, мы сможем использовать образцы совершенно разной природы для построения калибровочной кривой.

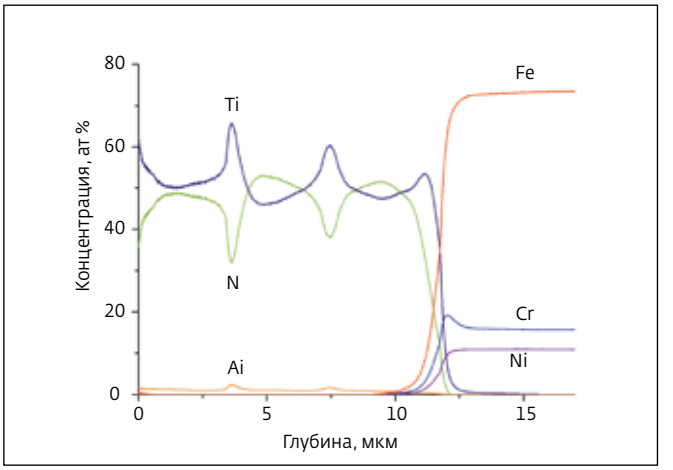

Рис.5. Количественный профиль

Например, карбиды могут быть использованы для калибровки высоких содержаний углерода, слои оксида алюминия – для калибровки кислорода, стеклянные образцы – для кальция и натрия, различные полимеры – для водорода и т.д.

В процессе анализа в любой момент времени производится запись всех интенсивностей, поэтому все значения $k_i I_i$ рассчитываются. Сумма этих значений равна величине коэффициента распыления, т.е. $q=\Sigma k_i I_i$, так как $\Sigma C_i=1$. Далее мы можем вычислить концентрации каждого элемента в любой момент времени как $C_i=k_i I_i/q$. Зная концентрацию каждого элемента в любой момент времени и распыленную массу, мы сможем через плотность материала определить глубину.

СРАВНЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С МЕТОДАМИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Традиционные методы прямого элементного анализа однородных образцов – это атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым возбуждением, рентгенофлуоресцентная спектрометрия и масс-спектрометрия тлеющего разряда.

Искровая спектрометрия (АЭС)

С точки зрения эффективности АЭС-ТР и искровая спектрометрия сопоставимы. Естественно, АЭС-ТР предпочтительнее, когда надо исследовать и поверхность, и объемное содержание образца. Но у АЭС-ТР есть и другие преимущества, связанные с особенностью метода. При искровом разряде атомизация материала и излучение происходят единовременно. Поверхность образца при этом подвергается локальному переплаву, а материал образца испаряется. В плазме тлеющего

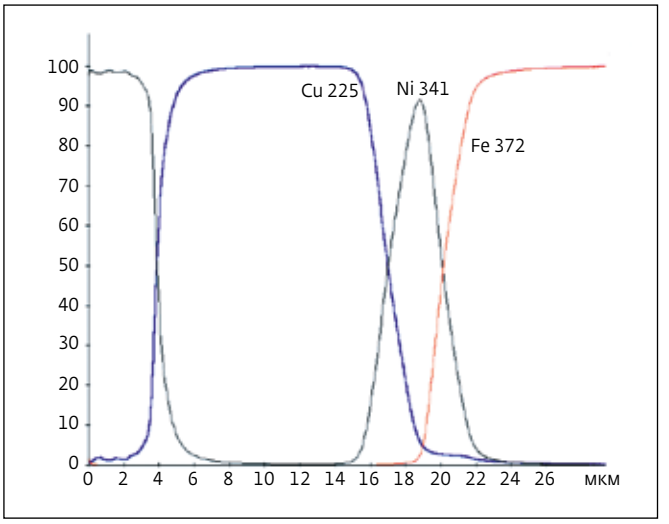

Рис.6. Анализ монеты со структурой Ni-Cu-Ni-Fe на спектрометре Profiler-2

разряда зоны атомизации и возбуждения разделены, т.е. атомы образца возбуждаются вдали от поверхности образца. В отличие от искровой спектрометрии матричный эффект не является проблемой в АЭС-ТР. В этом преимущество АЭС-ТР при изучении сложных сплавов, для которых недоступны сертифицированные стандартные образцы. Эмиссионные линии при искровом разряде подвержены существенному самопоглощению, что приводит к калибровочным кривым второго порядка и, как следствие, к необходимости выбора различных аналитических линий для одного и того же элемента, чтобы перекрыть требуемый диапазон концентраций. Тлеющий разряд – это низкотемпературная плазма, которая обеспечивает линейность калибровочных кривых в диапазоне нескольких порядков. На практике одной аналитической линии на один элемент достаточно, что приводит к удешевлению конфигурации прибора и экономии на стандартных образцах.

Таким образом, помимо уникальных возможностей по изучению состава покрытий, спектрометрия тлеющего разряда предлагает больше возможностей для некоторых приложений, таких как анализ драгоценных металлов, сложных сплавов, серого чугуна и сплавов с низкой точкой плавления.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

РФА и АЭС-ТР редко сравнивают между собой. Отметим, что у АЭС-ТР нет проблем с определением легких элементов. С другой стороны, РФА быстрее и дает лучшую чувствительность при использовании рентгеновских спектрометров с волновой дисперсией. В последнее время ряд рентгенофлуоресцентных спектрометров успешно используется для послойного элементного анализа по глубине. В зависимости от мощности трубки рентгеновское излучение проникает вглубь материала и, если известна последовательность слоев, может быть решена задача по определению их толщин. Это работает только тогда, когда один и тот же элемент не содержится в двух исследуемых слоях. Последовательные слои Au/Ni/Cu/стекло могут быть измерены, тогда как структура Au/Ni/Cu/Ni/стекло – нет. Такого ограничения не существует для АЭС-ТР, что показано на примере анализа многослойной монеты структуры Ni/Cu/Ni/Fe на рис.6

Масс-спектрометрия тлеющего разряда высокого разрешения (МСТР)

Масс-спектрометры тлеющего разряда высокого разрешения сделаны на основе магнитных масс-анализаторов и источника тлеющего разряда постоянного тока. Пределы обнаружения таких спектрометров очень низкие (ppb и ниже), благодаря чему их применяют для анализа высокочистых материалов. Что касается возможностей послойного анализа, то они ограничены, так как детектирование различных элементов происходит последовательно.

Пределы обнаружения спектрометров тлеющего разряда

Пределы обнаружения спектрометра тлеющего разряда Profiler-2 лежат в диапазоне 1–10 ppm для большинства элементов для однородных образцов. Как и в любом эмиссионном спектрометре, в спектрометре тлеющего разряда пределы обнаружения зависят от чувствительности эмиссионной линии, выбранной для элемента. Другие факторы, влияющие на пределы обнаружения – это тип материала и рабочие настройки прибора. Например, если один и тот же материал измеряется при приложенной мощности 60 Вт по сравнению с 30 Вт, скорость распыления удваивается и в плазму поступает удвоенное количество материала, что приводит к удвоению интенсивности и улучшению пределов обнаружения. Увеличение размера анода также имеет значение. Если размер образцов позволяет нам использовать анод большего диаметра, то пределы обнаружения будут, конечно, лучше. Проблема в том, что не для всех исследуемых материалов можно увеличить мощность. Напротив, низкая температура

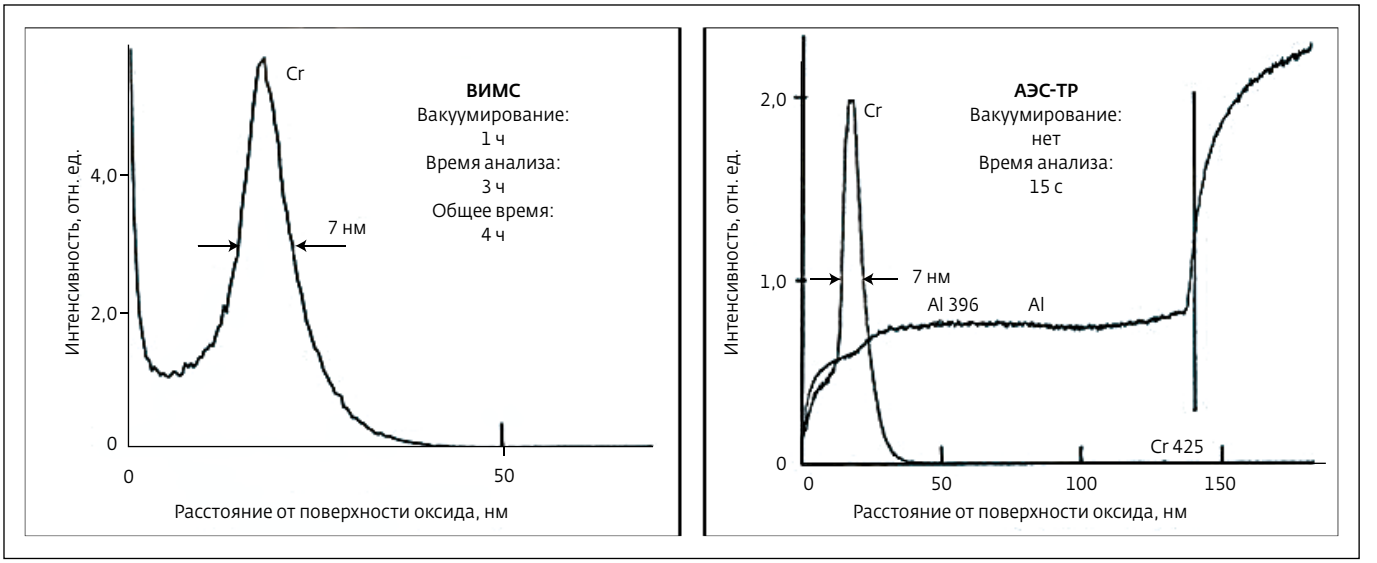

Рис.7. Сравнение АЭС-ТР и ВИМС в задаче определения глубины маркера Cr

плавления сплавов или хрупкость образцов требуют применения "мягких" условий анализа. Это также верно для покрытий, так как, если акцент делается на разрешении по глубине, требуются очень "мягкие" условия анализа.

СРАВНЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА

Традиционными методами для послойного анализа являются масс-спектрометрия вторичных ионов, просвечивающая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом, а также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС)

Наиболее удивительным в методе АЭС-ТР для пользователей ВИМС и других методов послойного анализа является тот факт, что АЭС-ТР – быстрый метод, не требующий ультравысокого вакуума. На рис.7 представлены результаты решения задачи определения глубины 7-нм хромового слоя в 150-нм пленке Al_2O_3, нанесенной на Al анодным оксидированием. Получены сходные результаты, но при этом время, затраченное на решение данного вопроса методом АЭС-ТР, в сотни раз меньше, чем на ВИМС. Очевидно, что при выборе прибора для послойного анализа, один из критериев, которым руководствуется исследователь, – это глубина образца, которую можно достичь за разумное время анализа. Такое практическое ограничение для ВИМС составляет единицы микрон, при этом АЭС-ТР прекрасно пригоден и для быстрого распыления до глубины 100–150 мкм. Более того, у АЭС-ТР нет проблем и с очень тонкими пленками толщиной 1–10 нм, так как оптические сигналы записываются намного быстрее, чем скорость распыления материала. Пример высокого разрешения по глубине АЭС-ТР Profiler-2 показан на рис.8. Образец представляет собой зеркало для рентгеновских лучей и имеет 60 блоков, каждый из них многослойный Si-B_4C-Mo. Каждый слой – менее 1 нм толщины!

Метод ВИМС основан на высокоэнергетическом (2–5 кэВ) распылении образца ионным пучком в высоком вакууме (<10^{-7} Торр) и масс-спектрометрическом анализе тех частиц, которые распыляются в виде заряженных частиц (ионов). Сочетание медленной эрозии и высокой эффективности детектирования приводит к пределам обнаружения порядка ppb для большинства элементов

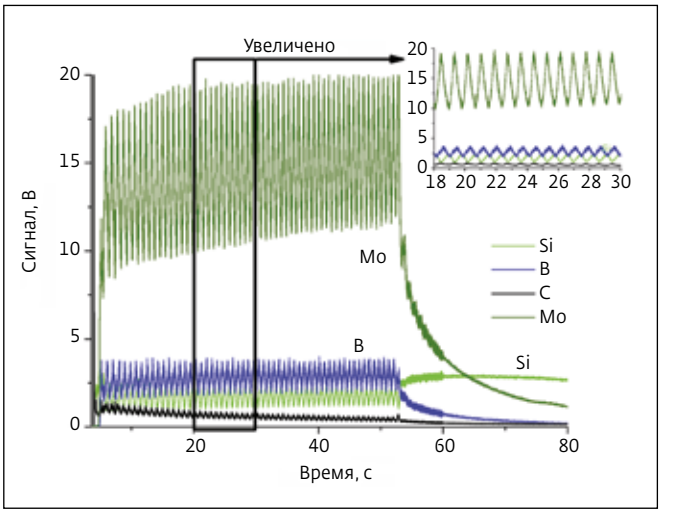

Рис.8. Анализ сэндвичей Si-B_4C-Mo.

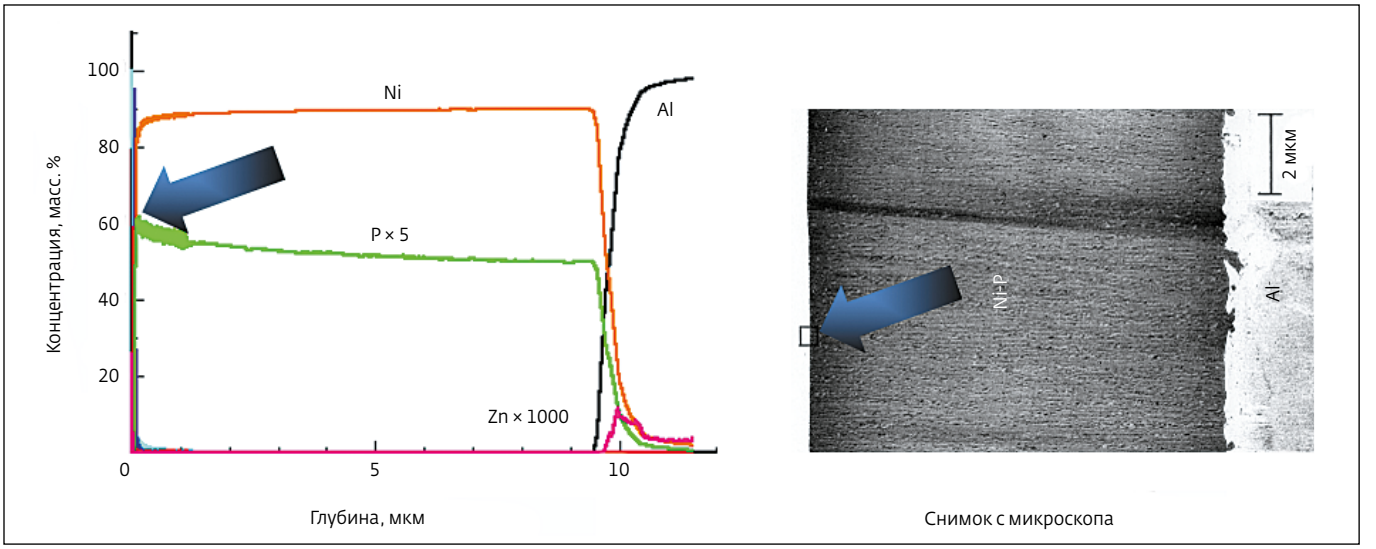

Рис.9. Сравнение анализа жесткого диска на РЭМ-РМ и АЭС-ТР

таблицы Менделеева, что на несколько порядков лучше, чем для АЭС-ТР. При этом помимо меньшей чувствительности с помощью АЭС-ТР невозможно построить карту распределения элементов по поверхности образца, так как метод является разрушающим с диаметром кратера не менее 2 мм. На практике пользователи ВИМС могут заинтересоваться АЭС-ТР для областей применений, в которых скорость и простота работы, присущая АЭС-ТР, будет значительным преимуществом. При этом ВИМС можно использовать для тех исследовательских задач, где он будет единственно возможным.

Растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом (РЭМ-РМ)

Большое время анализа характерно также для РЭМ-РМ. Неэффективно приобретать дорогой микроскоп, если он будут использоваться только для анализа покрытий. Рис.9 показывает профиль жесткого диска по глубине (снимок РЭМ представлен для сравнения). На рис.10 приведено увеличенное изображение того же самого образца, показывающее поверхностные слои до 100 нм. И в данном приборе скорость анализа на АЭС-ТР намного выше скорости на РЭМ-РМ при схожих результатах.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – метод изучения строения вещества, основанный на анализе энергетических спектров электронов, полученных в результате фотоэффекта. Другое название метода – электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА). РФЭС – наиболее популярный метод исследования поверхности, он описан в тысячах публикаций. При этом метод используется как для анализа химического состава на поверхности, так и для анализа вглубь образца. Достигаемое разрешение по глубине – менее 1 нм.

В Японии более 60% пользователей спектрометров тлеющего разряда также являются пользователями РФЭС, используя эти два метода дополнительно в своих лабораториях. Как РФЭС и АЭС-ТР могут дополнить друг друга? РФЭС измеряет элементы периодической таблицы Менделеева от Li. Профилирование выполняется сочетанием работы РФЭС с распылительной ионной пушкой – в каждый момент времени, когда слой материала распыляется, РФЭС определяет, что остается на поверхности. Напомним, что в АЭС-ТР анализируется непосредственно распыленный материал. Распыление в РФЭС медленное, и максимально достижимая на практике глубина анализа лежит в пределах 500 нм. Очевидно, что когда исследователю нужно посмотреть границу раздела двух соседних слоев с высоким разрешением, то для достижения границы раздела слоев лучше использовать АЭС-ТР со своей высокой скоростью распыления, тем более, что распыление на АЭС-ТР может быть остановлено непосредственно перед достижением границы раздела (что можно осуществить, так как сигнал отображается в реальном времени), а сама граница раздела остается нетронутой. Далее образец может быть перемещен в камеру РФЭС для более детального изучения границы раздела.

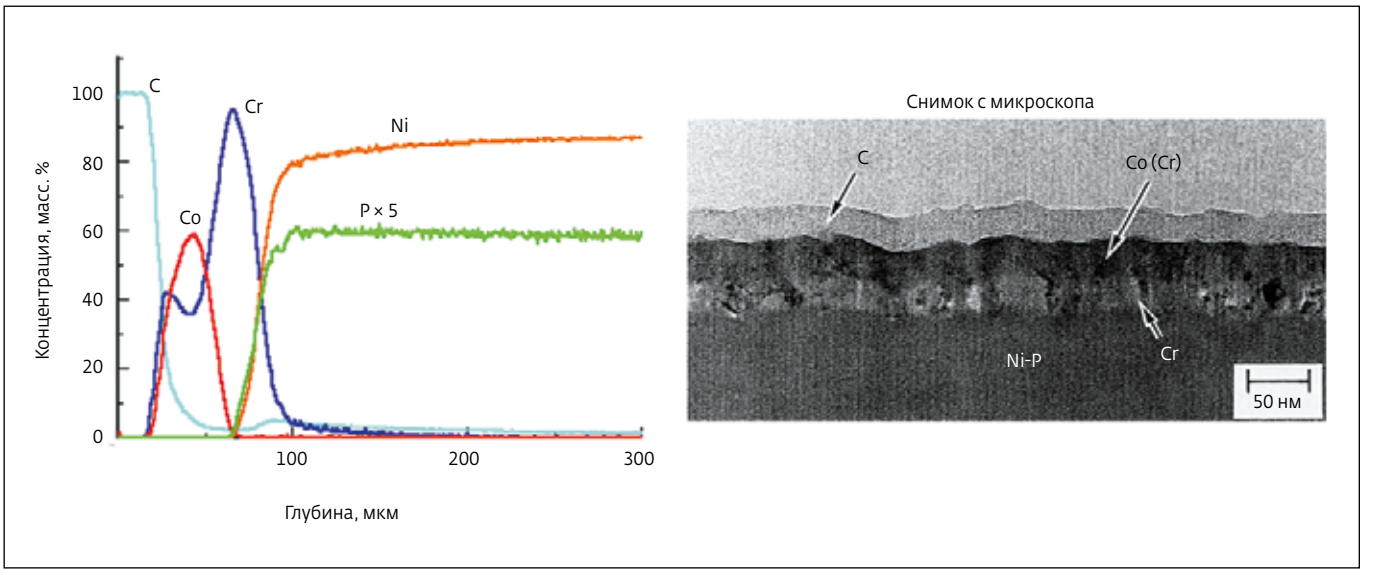

Рис.10. Сравнение анализа жесткого диска на РЭМ-РМ и АЭС-ТР. Поверхностные слои

ВЫВОДЫ

Спектрометры тлеющего разряда – это простой и удобный способ определения распределения химических элементов в приповерхностных слоях различных однородных материалов, а также распределения химических элементов в многослойных образцах различной природы. Спектрометры тлеющего разряда находят все большее применение в задачах анализа покрытий. В промышленности спектрометры тлеющего разряда Profiler-2 производства HORIBA Scientific могут применяться вместо или в дополнение к оптическим и рентгенофлуоресцентным спектрометрам для решения задач определения элементного состава материалов и покрытий. В научных исследованиях спектрометры тлеющего разряда могут найти применение в лабораториях, которые занимаются вопросами анализа тонких покрытий. При этом приборы могут использоваться независимо или дополнить уже имеющееся оборудование.

ЛИТЕРАТУРА

1. **K. Marcus, J. Broekaert.** Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy. – Wiley, 2003.
2. **T. Nelis, R. Payling.** Practical Guide to Glow Discharge Optical Emission Spectrometry. RSC, 2004.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сычев К.С.

Техносфера, 2010. – 272 с., ISBN 978-5-94836-238-0

Книга написана как практическое руководство, основная задача которого состоит в поэтапном тренинге начинающего специалиста как в области конкретно жидкостной хроматографии, так и в областях аналитической и физической химии в целом. Автор надеется, что руководство поможет специалисту с любым стартовым уровнем специальной подготовки пройти путь до квалифицированного аналитика и исследователя, способного разрабатывать методики самой высокой сложности.

Цена: 475 р.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?
✉ 125319 Москва, а/я 594; 🖷 (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru