

Konferenzen



Analytische Glimmentladungs- Spektroskopie

Jülich, 25. und 26. April 1990

Tagungsbericht

herausgegeben von
J. Rottmann

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Reaktorwerkstoffe

3. Anwendertreffen

Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie

Jülich, 25. und 26. April 1990

herausgegeben von
J. Rottmann

Das 3. Anwendertreffen „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“ wurde vom Forschungszentrum Jülich GmbH und dem Deutschen Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie (DASp) in der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) gemeinsam veranstaltet.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	5
Vorträge + Poster:	
Anregungsmechanismus in einer Glimmentladungslampe mit und ohne Mikrowellenentladung E.B.M. Steers, F. Leis	7
A Newly Devised Microwave-Boosted Low Pressure Source in Atomic Emission Spectrometry R. Tomellini, M Cilia, O. Senoforte, G. Guanter, M.G. Dei Monte Tamba, S. Caroli	8
Recent Developments in Quantitative Depth Profile Analysis with GD-OES A. Bengtson	17
Analytical Glow Discharge Mass Spektrometry R. Gijbels, M. van Straaten, A. Vertes, K. Swenters	24
Anwendung des Glimmentladungsmassenspektrometers VG 9000 in der Spurenanalyse von Aluminium V. Collisi	40
Vergleichende Untersuchungen zur Analyse kompakter und pulverförmiger Proben mittels Glimmentladungs-Massenspektroskopie (GD-MS) V. Hoffmann, N. Jakubowski, U. Stahberg, D. Stüwer	51
Glow Discharge Mass Spektrometry Using a Quadrupole Mass Analyser D.M.P. Milton, P.M. Charalambous	65
Analyse von nicht leitenden Materialien mit Hilfe der Glimmentladungs-Spektroskopie (GDMS) U. Greb	70
Schichtanalyse an technischen Werkstoffen mittels Glimmentladungsspektroskopie R. Jährling	83
Quantifizierung dünner Schichten mit GDOS D. Grunenberg, D. Sommer, K.H. Koch	100
Einfluß des Oberflächenzustandes auf das Diffusionsschweißen hochfester Aluminium-Legierungen - Untersuchungen mit Auger und GDS M. Wittmann, H.M. Tensi.	107
Möglichkeiten der Quantifizierung der GDOS-Tiefenprofilanalyse von TiN_x - und $Ti(C,N)$ -Hartstoffschichten auf Stahl E. Rose, P. Mayr	119
Beitrag zur Quantifizierung von Tiefenprofilen bei der Analyse von Korrosionsschichten an Ni-Basislegierungen A. Naoumidis, D.S. Guntur, M. Mazurkiewicz, H. Nickel, W. Fischer	138
Tiefenprofilanalyse mit der Glimmentladungslampe M. Analytis	154

Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff in Stahl mit GDS-OES O. Förster	161
Anwendung der GDOS-Tiefenprofilanalyse zur Qualitätsbeurteilung von Verschleiß- schuttschichten W. Burger	174
Spektrochemische Analyse von Zink, Zinklegierungen, Blei, Bleilegierungen, Cadmium und Aluminium mit der Glimmentladungslampe J. Brits	189
Vorgänge bei der Untersuchung pulverförmiger Proben als Kupferpreßlinge in einer Glimmentladung und ihre analytischen Konsequenzen H. Scholze, H. Mai	217
Untersuchung von Feinstpulvern mit Hilfe der Glimmentladung U. Stahlberg, V. Hoffmann, G. Ehrlich	235
Atomemissionsspektrometrie mit Hilfe einer Glimmentladungslampe nach Grimm - Rauschuntersuchungen und Einsatz der Fourier Transformationsspektroskopie J.A.C. Broekaert, F. Leis	249
Selection of Internal References for Bulk Analysis of Alloys by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) P. Hunault, Y. Bailly, J. Brenner	256
Effect of Cathode Material on Spectral Characteristics of the Hollow Cathod Discharge J. Mierzwa, W. Zyrnicki	266
Einsatz der Glimmentladungstechnik zur Untersuchung von keramischen Hoch-T _c - Supraleitermaterialien D. Schiel	274
Spektrographisches Verfahren zur chemischen Multielementanalyse D. Schiel, A. Ülgen, Y.S. Kim	283
Betriebserfahrungen mit einem GDL-Spektrometer G. Staats, V. Tröbs	291
Schlußwort	301
Liste von empfohlenen Bezeichnungen zur Atomspektalanalyse K. Laqua	303

Vorwort

Am 25. und 26. April 1990 fand im Forschungszentrum Jülich GmbH das 3. Anwendertreffen "Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie" unter dem Vorsitz von Prof. Dr. H. Nickel, Direktor des Instituts für Reaktorwerkstoffe, statt. Diese von Prof. Dr. K. Laqua, früher Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund, ins Leben gerufene Tagungsreihe fand erstmalig im Jahre 1986 anlässlich der 16. Spektrometertagung in Baden-Baden statt und erlebte im Jahre 1988 im Rahmen der Hundertjahrfeier der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) Braunschweig eine zweite Auflage.

Da der Anwenderkreis der Glimmentladungs-Spektroskopie ständig anwächst, war das Interesse für ein weiteres Anwendertreffen so groß, daß es dieses Mal nicht im Rahmen einer anderen spektroskopischen Veranstaltung stattfinden sollte. Die gegenüber früheren Tagungen gestiegene Anzahl der Teilnehmer (80 Teilnehmer aus 11 Ländern) sowie der Beiträge (20 Vorträge und 6 Poster) hat dies voll bestätigt.

Der vorliegende Bericht enthält eine ausführliche, schriftliche Fassung der Vorträge und Poster. Allein auf die Langfassung des Beitrages "Anregungsmechanismus in einer Glimmentladungslampe mit und ohne Mikrowellenentladung" von E.B.M. Steers und F. Leis wurde verzichtet, da er in Kürze innerhalb eines Sonderheftes der Zeitschrift *Spektrochimica Acta Part B* veröffentlicht wird. Statt dessen wurde auf die zu Tagungsbeginn vorliegende Kurzfassung zurückgegriffen. Im Anhang erscheint eine begrüßenswerte Zusammenstellung von Begriffen, die häufig nicht korrekt benutzt werden und daher in Erinnerung gebracht werden sollen.

Jülich, August 1990

J. Rottmann

ANREGUNGSMECHANISMUS IN EINER GLIMMENTLADUNGSLAMPE
MIT UND OHNE MIKROWELLENENTLADUNG

E.B.M. Steers*, F. Leis**

* The Polytechnic of North London,
Holloway Road, London N7 8DB, UK

** Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Postfach 10 13 52, D - 4600 Dortmund 1

Mit Hilfe einer zusätzlichen Mikrowellenentladung können die Nachweisgrenzen, die mit einer Glimmentladungslampe (GDL) nach Grimm erhalten werden, stark verbessert werden (1). Die Prozesse, die die geänderte Spektralverteilung erzeugen, sind allerdings noch nicht völlig aufgeklärt. Wir haben die Arbeit, über die wir auf dem zweiten GDL-Anwendertreffen 1988 in Braunschweig berichtet haben, fortgesetzt und weitere Erkenntnisse gewonnen, die zum Verständnis der Anregungsprozesse in der Glimmlampe mit und ohne Mikrowellenplasma beitragen.

Bei den Untersuchungen wurden die Intensitäten ausgewählter Spektrallinien mit und ohne Mikrowellenanregung miteinander verglichen. Einige dieser Linien sind für spektrochemische Analysen nicht geeignet, geben aber Auskunft über die Anregungsprozesse. Von einigen Linien wurden die Profile mit Hilfe eines Fourier-transform-Spektrometers (Chelsea Instruments FTS 500) aufgezeichnet. Daraus lassen sich Schlüsse über die Besetzung der Grundzustände ziehen.

Die zusätzliche Mikrowellenanregung bewirkt folgendes: Die Übergänge aus niedrigliegenden Energiezuständen aber auch aus Zuständen in der Nähe der Ionisierungsgrenze werden in hohem Masse verstärkt (etwa Faktor 50). Atomare Übergänge der Trägergasatome, Übergänge aus atomaren Zuständen von Probenatomen mit hoher Hauptquantenzahl sowie Übergänge aus ionischen Zuständen der Probenatome, die nicht durch Ladungsaustausch mit Trägergasionen angeregt wurden, werden nur wenig verstärkt (etwa Faktor 5). Die Linienintensitäten der Trägergasionen und der Ionen des Kathodenmaterials werden abgeschwächt (Faktor 0.2).

Auf dem letzten GDL-Anwendertreffen haben wir berichtet, daß die Ergebnisse, die mit Kupferkathoden und Argon als Trägergas erhalten wurden, dem soeben skizzierten Modell folgen (2). Später erhielten wir ähnliche Ergebnisse für das System Kupfer-Neon (3). Wir werden zeigen, daß auch die Ergebnisse, die anhand von Aluminium und Eisenkathoden mit Argon oder Neon als Trägergas gewonnen wurden, demselben allgemeinen Modell folgen; allerdings gibt es Modifizierungen, die auf den verschiedenen Energieschemata beruhen. Es zeigt sich, daß die Erklärung, die wir für das System Kupfer-Argon gegeben haben, auch für die anderen Systeme gilt.

(1) Leis, F., Broekaert, J.A.C & Laqua, K., 1987, Spectrochim. Acta, 42B, 1169

(2) Steers, E.B.M. and Leis, F., J. Anal. At. Spectrom., 1989, 4, 199

(3) Steers, E.B.M. and Leis, F., XIX Int. Conf. Phenom. Ionized Gases, Belgrade, July 1989, Contrib. papers 2 (ISBN 0 9511848 06), 286

A NEWLY DEvised MICROWAVE-BOOSTED LOW PRESSURE SOURCE IN
ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

R. Tomellini*, M. Cilia*, O. Senofonte**, G. Guanter****,
M.G. Del Monte Tamba*, S. Caroli**

- (*) Centro Sviluppo Materiali,
via Castel Romano 100/102, 00129 Roma, Italia
- (**) Istituto Superiore di Sanità,
viale Regina Elena 299, 00161 Roma, Italia
- (***) via di Torre Gaia 17A, 00133 Roma, Italia

The work was performed with partial financial support from the ECSC under the contract N. 7210-GD/404

SUMMARY

The characteristics of low pressure sources, hollow cathode and glow discharge lamp, attract more and more the interest of spectroscopists for their wide applicability in many fields of material analysis.

Low-pressure lamps can be used as ion sources in mass and atomic absorption spectrometry, and as ion and excitation sources in atomic fluorescence and atomic emission spectrometry.

They are also suitable to be coupled with supplementary excitation types, such as radiofrequencies, microwaves or laser, in order to improve the detection power, this being keenly needed for further utilization of these sources in multielemental trace analysis.

In this framework, coupling with a microwave field has proved itself to be particularly rewarding in that the emission output signal turns out to be considerably enhanced, whilst the background intensity is reduced and signal stability is increased.

A new version of low-pressure source for atomic emission spectrometry is presented, in which the lamp and a new type of microwave generator are assembled to set up a device which displays unique features.

This source follows the general schema of a hollow cathode lamp interfaced to a cavity which is combined in situ with the magnetron.

The aim of this tube is to obtain a robust microwave field focused on the low-pressure plasma produced in the lamp and consequently an enhancement in the emission intensity of the analytes.

INTRODUCTION

Various types of low-pressure discharges (LPD) have been used for a long time as radiation sources in atomic emission spectroscopy. They always prompted the interest of spectroscopists for their ability to generate atomic spectra as well as for the unique characteristics of the volatilisation processes involved. Sample volatilisation is mainly due to cathodic sputtering for the impact of positive ions and neutrals, which may release cathode material through the transfer of mechanic momentum. Excitation and ionisation are mainly due to electron impact.

As already stated, the interest in LPD is due to their suitability for multielemental determinations in in-depth profiles and in surface and bulk analysis. The performance characteristics of the glow discharge lamp (GDL) and those of the hollow cathode lamp (HCL) are quite similar as regards stability and reproducibility of the emission, sharpness of spectral lines and virtual negligibility of auto-absorption as well as of Stark and Doppler phenomena, and low entity of matrix effect.

In order for LPD to be a more viable option for the rapid determination of very low concentrations of analytes, boosting with a supplementary excitation source has been the subject of experimentation in recent years (1).

Microwave (MW) lamps are well known amongst spectroscopists. They are widely and successfully applied as radiation sources in atomic absorption spectrometry. It was thought therefore to apply a MW field to the plasma generated by the LPD, with the aim of ensuring further excitation of plasma itself and of increasing its analytical sensitivity.

However, these sources do not, as yet, provide the analyst with adequate detection power for all elements. If this could be achieved, the low-pressure sources would greatly improve their importance in the determination of trace elements because of the ease of sample preparation and the low cost in comparison with that of other commonly-used analytical techniques.

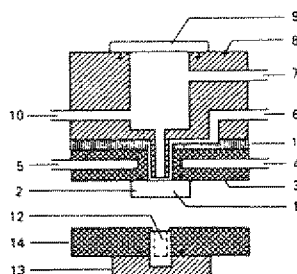
Hollow cathode lamps have long been important in spectrochemical analysis as very peculiar emission sources, owing to the high residence time of analytes in the excitation zone, this resulting from the cathode geometries.

Hence boosting this type of source with a supplementary MW generator produces an enhancement of the atomic emission and improves significantly the detection power of the technique.

STATE OF THE ART

In atomic emission spectrometry, GDL and HCL devices attracted, in the form of glow discharge, the main interest of spectrochemists, even if other types are also taken into consideration as, for example, in GDL coupled with a mass spectrometer (GD-MS): the pin, the disc or the HC plume discharge (2).

A schematic diagram of a Grimm lamp is given in Fig. 1, where both devices, GDL and HCL, are represented.



Representation of the Grimm GD lamp. 1, Specimen; 2, O-ring; 3, cathodic block; 4, coolant inlet; 5, coolant outlet; 6, pumping port; 7, carrier gas inlet; 8, anodic block; 9, quartz window; 10, pumping port; 11, PTFE insulating disc; 12, hollow cathode; 13, vacuum-tight lid; and 14, auxiliary cathodic block.

Fig. 1 - A schematic diagram of the Grimm lamp for both glow discharge and hollow cathode analysis (3)

In the HC conditions, under cooling, a GDL could be described as consisting of two plane cathodes close together so that the negative glows overlap, enhancing plasma ionisation.

The negative glow, which occurs in the GD system in a thin zone near the electrode, is placed within the cavity and the energetic species have low probability of escaping from it, thus greatly enhancing the electron-producing efficiency.

The current intensity also increases whilst the voltage remains practically constant.

In contrast with the cooled HCL, where volatilisation takes place by cathodic sputtering only after the same mechanism which occurs in a GDL, in the hot HCL, the sample volatilisation is mainly due to thermal evaporation. As the temperature of the cathode is controlled, volatile elements can be evaporated reproducibly. The hot HCL is therefore being used, for instance, in analysing high-temperature alloys, which are put into a graphite cathode in form of chips.

Owing to the ability of hot HC devices to perform selective volatilisation of low-boiling elements from the matrix, spectral interferences can be circumvented and detection limits down to

the sub-ug/g level are obtained, so that the hot HC technique proved itself to provide the analyst with a high power of detection.

A comparative diagram of performance characteristics for the LPD sources this paper deals with, is shown in Table 1.

Table 1

A survey of performance characteristics of
GD-AES, cooled HC-AES and hot HC-AES techniques

	Ideal requisites	GD - AES	HC - AES cooled	HC - AES hot
detection power	single atom detection	10 - 1 ug/g	$\approx$ 1 ug/g	1 - 0.01 ug/g
sample analysed	any	any	any	any
non-destructive analysis	desirable	not possible	not possible	not possible
elements detected	all	all	all	volatile elements
time of analysis	real-time	rapid	rapid	slow
matrix effect	none	low	low	low
dynamic range	endless	10 ³ -10 ⁵	10 ³ -10 ⁵	unknown
interferences	none	few	few	circum- ventable
drift effect	none	low	low	low
stability and reproducibility	100%	high	high	high
manuality	easy	accetable	rather	complicated
sample preparation	none	none of polishing	none of polishing	none of polishing
cost	very cheap	depends on the number of elements to detect		rather low
automation suitability	complete and easy	possible	possible	possible

A promising device would be given by a lamp which enables a detection power at the ng/g level and requires simple manuality and easy sample preparation.

Hence, various devices have been the subject of experimentation by boosting LP sources with a supplementary excitation field, such as MW or radio-frequencies (RF), in order to enhance the radiation output and improve the detection power (Fig. 2).

A particular operation mode has been developed in furnace atomic non-thermal excitation spectrometry (FANES), where sample vaporisation and excitation processes are controlled independently of one another. This technique relies on sample volatilisation in a tubular vessel at high temperature, the graphite cylinder being kept at a negative potential and filled with a noble gas at reduced pressure. The material to be analysed is thus vaporised, whereas the excitation is essentially that of an HCD.

The ability of boosted sources to provide the analyst with a detection power which meets the analytical requirements, is evinced in Table 2. Although an improvement of about one order of magnitude is achieved, the detection limits, which have been calculated, do not, as yet, fully comply with the said request.

Table 2

Detection limits as reported
for an MW-boosted GDL (7) and an MW-boosted HCL (10)

Element	Line (nm)	GDL		HCL	
		without MW (ug/g)	with MW (ug/g)	without MW (ug/g)	with MW (ug/g)
Al I	396.2	0.4	0.1	0.2	0.05
Cu I	327.4	1.5	0.3	0.5	0.05
Si I	288.2	3	0.4	0.05	0.03
Ti I	364.3	3	0.6	0.16	0.09

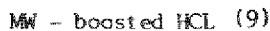
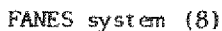
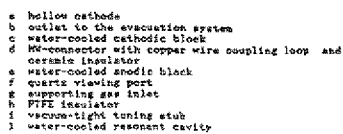
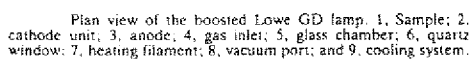
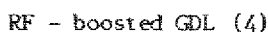


Fig. 2 - Proposed models of boosted low-pressure lamps for atomic emission spectrometry

NEW DEVICE PROPOSED

A new model of microwave-boostered hollow cathode lamp (MW-HCL) has been devised which is expected to give considerable improvement in the coupling efficiency of the two types of discharges (patent pending at Ufficio Provinciale di Industria, Commercio e Artigianato, n. 47883A90, 24th April 1990).

Previous experiences (9-10) proved the MW-HCL mode to lead to a significantly improvement of the signal-to-background ratio as well as to a sharper profile of the spectral lines and an enhancement of the discharge stability and, therefore, of measurement precision. However, the geometry of HCL itself and the transmission of the MW radiation into the lamp cavity, via coaxial cable, causes a loss of intensity in MW output of MW generator (magnetron) versus MW input into the HCL.

Both discharges, i.e. MW and HCD, generate rather similar plasmas as concerns the energy distribution of the electrons and this greatly facilitates their combination into a single operation mode so that the outcome results in a unique system.

For this to be achieved, the classical HCL schema has been redesigned and the discharge tube directly combined with the magnetron whereby a high MW power is produced within the lamp cavity. The MW frequency to be used is 2.45 GHz which corresponds to a wave-length of 12.2 cm according to the relation:

$$\text{frequency} = \text{velocity} / \text{wave-length}$$

when the light velocity in vacuum c is taken as velocity of the MW. However, this is not strictu sensu correct and the given value for the wave-length has to be considered a good estimation.

In the proposed model (Fig. 3), the HC lamp consists in a parallelepipedal cavity, internal dimensions of which are related to the wave-length (λ) of the MW radiation.

The larger dimension of the cavity is thus that of the wave-length, the intermediate dimension being 0.465λ and the shorter one $0.465 \lambda/2$.

The value of 0.465λ , 0.5 in air, has been experimentally determined and it is influenced by the depletion in wave velocity which occurs in the cavity metal.

Inside this cavity, is allocated the magnetron with its transmitting antenna on the middle axis of a larger face at a distance of $\lambda/3$ from a shorter face; the cathode is positioned nearby, aligned on the same axis, at a distance of 0.930λ from the edge taken as the reference.

The presence of the cathode in the cavity exerts an influence on the electromagnetic field and the value of 0.930λ for the cathode position was experimentally stated to correspond to a maximum of MW intensity.

The internal dimensions of the cavity can be modified in the same proportion on a rate of $n/4 \lambda$, where n is a whole number.

The MW output varies between 0 and 600 W in continuous mode and reaches peaks of some kW in the pulsed regime.
The cavity is water-cooled and can be opened for cleaning.

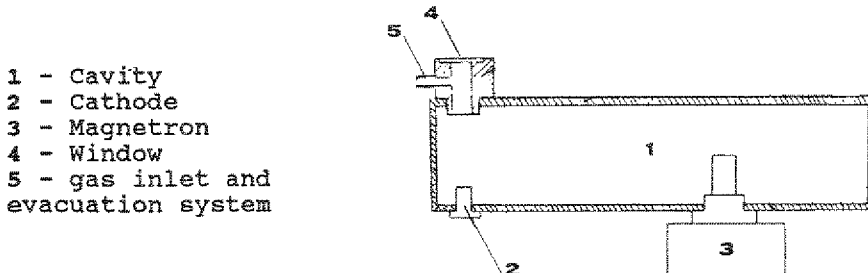


Fig. 3 - A sectional scheme of the new model proposed of microwave-boostered hollow cathode lamp

The ability of a material to transmit MW is given through a coefficient of transmission quality (Q) of the surface metal; Q is related to the energy stored by the material versus energy dissipated per cycle and is a function of the excitation frequency and the cavity shape. Q is high for silver and low for steel, brass offers a good performance (11).

The fields and currents produced in resonant MW cavities decrease exponentially with penetration into the cavity material, as shown through Maxwell's equations. The depth at which the field or current has decreased to $1/e$ of the value at the surface, called "skin depth" (12), is a parameter to measure the MW transmission by a given material.

Brass was chosen for constructing the lamp as it satisfies the need of ease of machinability and corrosion resistance as well as it provides a good MW transmission, which is required for carrying out preliminary tests.

In order to ensure better MW transmission, silver-plating of the cavity is considered.

The newly devised MW-HCL is thus expected to ameliorate the coupling efficiency of the two types of discharges so that the source can provide the analyst with a considerably improvement of emission output and signal-to-background ratio as well as with an enhancement of the discharge stability and, therefore, of measurement precision and detection power.

REFERENCES

- 1 - S. Caroli
J. Anal. Atom. Spectrom., October 1987, Vol. 2, 661-80
- 2 - W.W. Harrison, K.R. Hess, R.K. Marcus and F.L. King
Anal. Chem. Vol. 58, No. 2, February 1986, 341-56A
- 3 - W. Grimm
Spectrochim. Acta, Part B, 1968, 23, 443
- 4 - N.P. Ferreira, J.A. Strauss and H.G.C. Human
Spectrochim. Acta, Part B, 1983, 38, 899-911
- 5 - R.M. Lowe
Spectrochim. Acta, Part B, 1976, 31, 257
- 6 - D.S. Gough and J.V. Sullivan
Analyst, 1978, 103, 887
- 7 - F. Leis, J.A.C. Broekaert and K. Laqua
Spectrochim. Acta, Part B, 1987, 42, 1169-76
- 8 - H. Falk
in S. Caroli Editor: "Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy"
Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 74
- 9 - O. Senofonte, R. Tomellini, M. Cilia, M.G. Del Monte Tamba and S. Caroli
Acta Chemica Hungarica, in print
- 10 - R. Tomellini
Rapporto Tecnico n. 3
Convenzione CECA n. 7210 - GD/404 (E3.5/88)
(Confidential)
- 11 - R.G. Scott, K.W. Baughman
Appl. Spectrosc., 1984, 38, 755-63
- 12 - A.T. Zander, G.M. Hieftje
Appl. Spectrosc., 1981, 35, 357-70

RECENT DEVELOPMENTS IN QUANTITATIVE DEPTH PROFILE
ANALYSIS WITH GD-OES

Arne Bengtson
Swedish Institute for Metals Research
Drottning Kristinas väg 48
Stockholm, Sweden

Introduction

After some twenty years of continuous development, glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) has come of age as a surface analytical technique. Some of the merits of GD-OES - high sample throughput, multi-element capability, high elemental sensitivity, rapid penetration of surface layers - has rendered the technique very useful for industrial applications. In spite of this, development of techniques for quantitative evaluation of depth profiles has been rather slow. However, substantial progress in this field has been reported in recent years by French and Japanese researchers (1-3). At the Swedish Institute for Metals Research, the problem of quantitative depth profiling with GD-OES has been studied for several years (4-6), and software for fully quantitative depth profiling has recently been developed. Evaluation of the new technique is in progress, and some recent results are reported in this work.

Quantitative depth profiling - some basic considerations

Since GD-OES is a sputtering technique, the sample erosion rate varies substantially with the sample material used. In the absence of self-absorption, this means that the emission intensity of an element is proportional to the sputtering rate of the sample as well as the concentration of the element in the sample. In depth profiling work, the sample composition normally changes with depth, and the corresponding differences in sputtering rates must be handled in a quantification model. An

elegant solution to this problem is to prepare a calibration where where the integrated intensity is assumed to be proportional to the sputtered weight of the corresponding element (1-3). Mathematically this can be expressed

$$I_{nm} \cdot \Delta t = R_{nm} \cdot \Delta W_n \quad (1)$$

where I_{nm} is the intensity of spectral line m of element n ; Δt is the integration time; R_{nm} is the emission yield of spectral line m ; ΔW_n is the sputtered weight of element n during time interval Δt .

For a complete calibration, the constants R_{nm} must be determined for all the major elements present in the sample. The weight fraction of each element is easily calculated, and the total weight is used to calculate the corresponding depth. However, the accuracy in the depth calibration is limited by the fact that the density must be estimated from the elemental composition.

Effects of variations in voltage and current

In addition to the material dependent variations in sputtering rates, at least one of the discharge parameters (voltage or current) normally varies during a depth profiling analysis. The effects on the emission intensities of such variations have been closely investigated at the Swedish Institute for Metals Research (4-6). The most recent result of these investigations is the following empirical expression for the intensity I_{nm} of spectral line m of the element n (6):

$$I_{nm} = K_{nm} C_{nM} C_{QM} i_m^A f_m(U) \quad (2)$$

where K_{nm} is an atomic and instrumental constant; C_{nM} is the concentration of element n in sample M ; C_{QM} is a constant related to the sputtering rate of sample M , A_m is a constant characteristic of spectral line m ; $f_m(U)$ is a polynomial of degree 2 or 3 with coefficients characteristic of spectral line m .

The constants A_m have been found to vary from 1.1 to 2.3, but for the majority of the spectral lines investigated A_m is close to 2, indicating a near-quadratic current dependence on line intensity. Some examples of polynomials $f_m(U)$ are seen in fig. 1; for all lines investigated so far, the voltage dependence on intensity is less than linear. Also, the intensity appears to drop towards zero for a threshold voltage around 300V.

When relating eqn. (2) to the emission yield R_{nm} , it is found that R_{nm} increases with current and decreases with voltage. This observation agrees well with independent measurements performed by Ohtsubo et. al. (2).

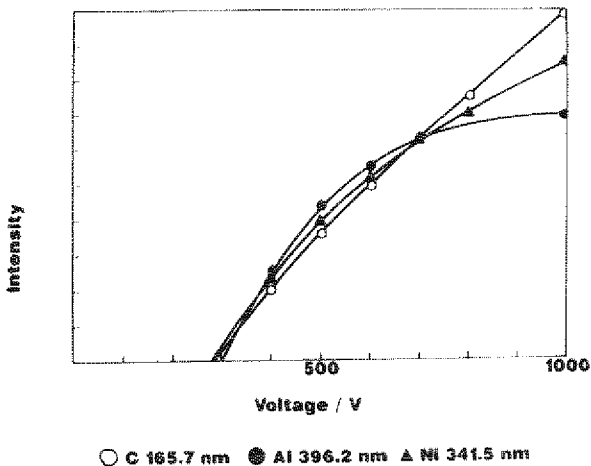


Fig. Line intensities vs. voltage, recorded at 60 mA.

Recent developments in quantitative depth profiling

At the Swedish Institute for Metals Research, software has been developed for fully quantitative evaluation of GD-OES depth profiles. Based on the emission yield technique, the software also compensates for variations in voltage and current with the aid of eqn (2). For this purpose, a database has been created with the necessary mathematical constants for more than 30 spectral lines. In practice, the measured intensities are normalised to reference levels of voltage and current prior to the quantitative

evaluation. In order to test the capability of the program to handle variations in the discharge parameters, a stainless steel standard (JK 8F) was run with the depth profiling program at two different settings of current and voltage. The results of the quantitative evaluation for the major elements are shown in Table 1. For comparison, the intensity levels in arbitrary units are also given, emphasizing the substantial difference between the two discharge conditions.

Table 1. Quantitative determinations in a stainless steel at different settings of the discharge parameters.

	60 mA Int.a.u.	650 V % found	120 mA Int. a.u.	800 V % found	% cert.
Mn	11	1.54	55	1.34	1.56
Cr	23	17.2	86	17.5	16.9
Ni	20	11.5	71	9.6	11.0
Mo	13	2.69	68	2.19	2.78
Fe	24	66.5	91	68.9	67.0

From the results in table 1, it is obvious that the compensation for varying discharge parameters still needs some improvement. However, taking the large variations in primary intensities into account, the results so far are quite satisfactory.

If the basic assumption in eqn. (1) is correct, the calibration should give correct concentrations irrespective of the sample matrix. To test this capability, four different reference samples were run with the quantitative depth profiling program, the discharge parameters being 60 mA and 700V. The sample types and results for a selection of elements are shown in Table 2.

Table 2. Quantitative determinations in different reference materials.

	JK 8F Stainless steel		NBS 1259 Al alloy 7075		21-2 Brass	
	% found	% cert	% found	% cert	% found	% cert
Si	0.41	0.42	0.17	0.18	0.64	0.57
Mn	1.54	1.55	0.035	0.079	0.002	0.001
Cr	17.2	16.9	0.16	0.17	0.001	0.002
Ni	11.5	11.0	0.029	0.063	0.022	0.032
Al	0.036	0.002	90.3	89.7	2.23	1.27
Cu	0.022	0.052	1.86	1.60	65.2	66.0
Zn	0.001	0.004	4.51	5.44	29.3	29.4
Fe	66.5	67.0	0.51	0.21	0.054	0.087

From table 2 it can be concluded that the emission yield technique works reasonably well for several elements down to concentration levels ~ 0.1%. The most notable exception here is the determination of Al in brass. The reason for this discrepancy is not yet known. Most likely, the accuracy can be improved in several cases by use of alternative analytical lines. For trace elements below 0.1%, the accuracy is generally poor. This is partly due to the lack of line interference corrections, which have not yet been incorporated in the software.

Graphical presentation of quantitative depth profiles

The software for quantitative depth profiling calculates the concentration and the sputtered depth for each integration period of the complete profile. In many cases, it is desirable to present major constituents together with elements in low concentrations in the same picture. In order to avoid too much confusion, the maximum deflection for individual elements can only be selected as 0.1, 1.0, 10 or 100%. For each element, this number is given in a box located in the top right section at the diagram. The depth scale can be selected at will, and the basic unit of length changes automatically from nm to microns for depths above 1000 nm.

As an example, a fully quantitative depth profile of a hot-rolled steel is shown in fig. 2.

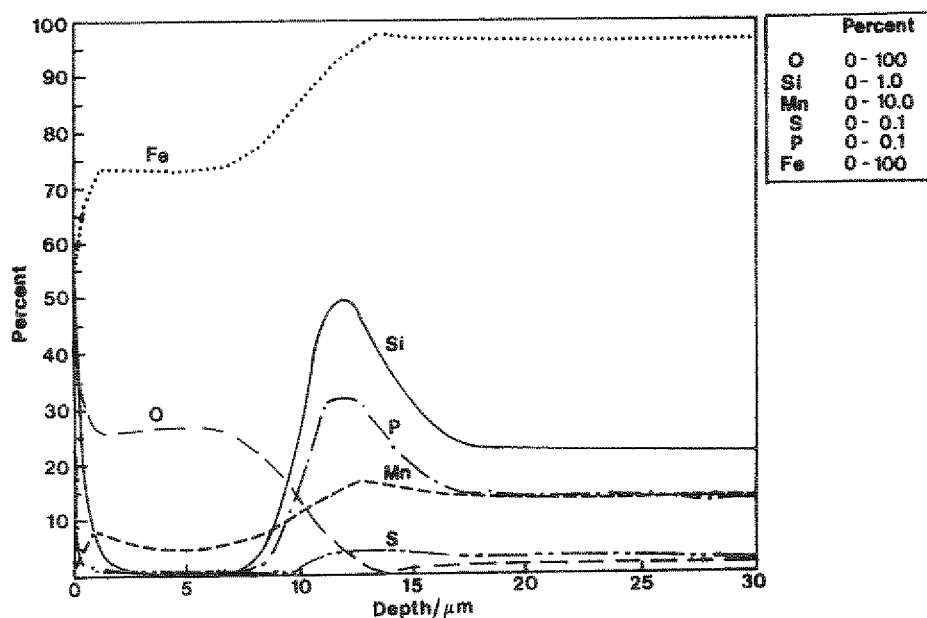


Fig. 2 In-depth profile of a hot-rolled steel, recorded at 120 mA and 800 V.

Discussion

With the techniques described in this work, an important step has been taken towards a generally applicable system for fully quantitative depth profile analysis in routine work. The incorporation of compensation for variations in discharge parameters improves the capability to analyse complex surface structures, i.e. oxides on top of metal coatings. However, more evaluation work and refinements of the calculation model is necessary before the technique can be considered completely reliable.

Acknowledgements

This work was supported by the Swedish board for technical development (STU) and Swedish steel and metalproducing companies.

References

1. PONS-CORBEAU, J., CAZET, J.P., MOREAU, J.P., BERNERON, R.
and CHARBONNIER, J.C., Surf. Interface Anal., 1986, 9, 21.
2. TAKIMOTO, K., NISHIZAKA, K., SUZUKI, K. and OHTSUBO, T.,
Nippon Steel Technical Report, 1987, 33, 28.
3. ISHIBASHI, Y. and YOSHIOKA, Y., Trans. Iron Steel Inst.
Japan, 1988, 28, 773.
4. BENGTON, A., Spectrochim. Acta, 1985, 40B, 631.
5. BENGTON, A. and LUNDHOLM, M., J. Anal. Atom Spectrom.,
1988, 3, 879.
6. BENGTON, A., EKLUND, A., LUNDHOLM, M., SARIC, A.,
Submitted to J. Anal. Atom. Spectrom.

ANALYTICAL GLOW DISCHARGE MASS SPECTROMETRY

R. Gijbels*, M. van Straaten*, A. Vertes*, K. Swenters**

*University of Antwerp (UIA), Department of Chemistry,
B-2610 Wilrijk, Belgium

**Metallurgie Hoboken-Overpelt n.v., A. Greinerstraat 14,
B-2710 Hoboken, Belgium

Introduction

Until recently, low pressure glow discharges have been useful to analytical chemistry mainly as a source of excited atoms. The successful application of the glow discharge in mass spectrometry has demonstrated that it is also an excellent source of ions for the analysis of solids [1].

In general, all GDMS sources utilize a noble gas plasma at about 1 Torr pressure and a few watts of discharge power. This range of operational parameters has not been found to be useful in other applications for glow discharges and has not been extensively studied. Glow discharges used for material deposition and etching operate at considerably lower plasma gas pressure (about 10^{-4} Torr) while glow discharge emission spectrometry uses a higher pressure and a higher power [2].

The performance of a glow discharge ion source is influenced by three important factors : sample sputtering by the discharge gas, ionization processes in the plasma and ion extraction at the exit slit of the cell. The performance of the analytical instrument is also determined by the characteristics of the mass spectrometer, such as its geometry, transmission and mass resolving power, and by the detection system. Some of these parameters will be discussed further on.

Sputtering process

The structure in the cathode fall region can be modeled in terms of a set of 1-dimensional Boltzmann equations describing the three main particle types : ions, neutrals and electrons [3]. Numerical solutions

of these equations provide, among others, the extent of the cathode fall region, the potential distribution, the ion and electron current density through the cell, the energy distributions of the components, and the etching rate of the target.

To check the validity of the model, we carried out stylus type profilometer measurements of etching rates on flat molybdenum samples with Ar as a discharge gas (pressure 0.50 - 1.00 millibar, power density 1-10 W/cm²). A satisfactory agreement could be obtained after fixing one adjustable parameter [4], see Fig. 1.

By way of example, we also show the calculated electric field in the cathode fall region for an argon plasma at 0.9 Torr, at a potential difference of 1 kV between anode and cathode (molybdenum) and a current density of 1 mA/cm². The data were obtained using the computer program Alacant, described by Abril [3].

Ionization in the glow discharge

The glow discharge sputtering can introduce into the plasma a representative population of cathode (sample) atoms. To permit use of this device as an analytical source for mass spectrometry, the discharge must then ionize a fraction of the sputtered atoms for elemental analysis. At the pressures used in glow discharges, collisional processes determine the observed excited and ionized states. Secondary electrons are released by noble gas ions striking the cathode. While some ionization undoubtedly occurs in the cathode dark space, the electrons undergo mostly collisions in the negative glow, exciting and ionizing both noble gas atoms and sputtered atoms, thereby creating electrons for further interaction [1].

A knowledge of ionization processes in the low and high pressure types of glow discharge plasmas mentioned above cannot be directly applied to the plasma in the GDMS source. Of the two possible ionization processes in the glow discharge, electron impact (EI) i.e.

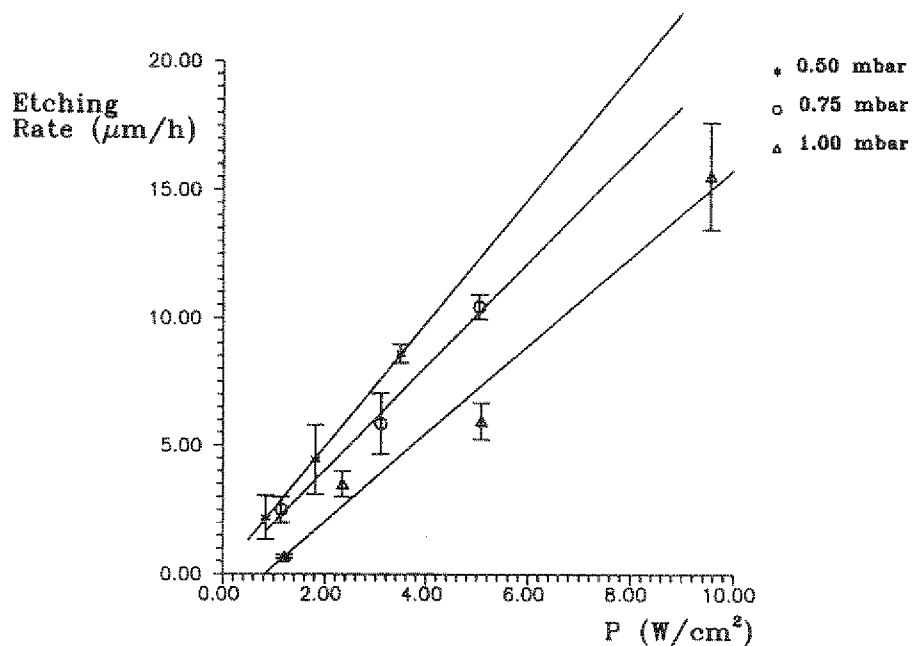
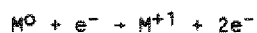
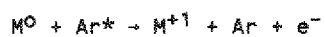


Fig. 1. Etching rate of a molybdenum cathode by an argon plasma at different pressures and power densities. The experimental data were obtained by stylus profilometric measurement of the craters. They agree with data calculated using the computer program Alacante (1-dimensional model) [3] after introducing one fitting parameter [4].

has been found to be dominant in a low pressure glow discharge (10^{-4} - 10^{-3} Torr), while Penning ionization (P.I.), i.e.



dominates in the higher pressure GD emission spectroscopy source.

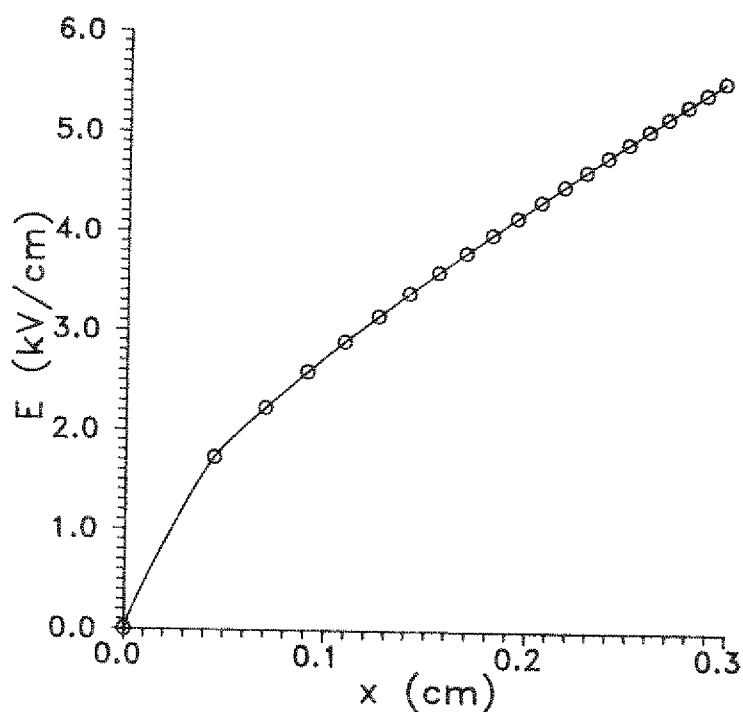


Fig. 2. Calculated electric field in the cathode dark space, in an argon plasma at 0.9 Torr, a molybdenum cathode (at position $x = 0.3$ cm), a potential difference of 1 kV and a current density of 1 mA/cm^2 [4].

In the GDMS source, PI is believed to play an important role mainly because of the similarity of the relative ion yields for the different elements with ionization energies lower than the metastable levels of the discharge gas. The remaining species appear to be ionized by secondary electrons, created as a result of the following reaction [5].



Apart from these primary ionization processes, one has to consider secondary ionization processes as well, e.g. various types of charge transfer reactions, associative ionization, photo ionization and cumulative ionization [1]. All the ionization processes combined still produce only a low net ionization in the discharge, estimated at 1 % or less [6].

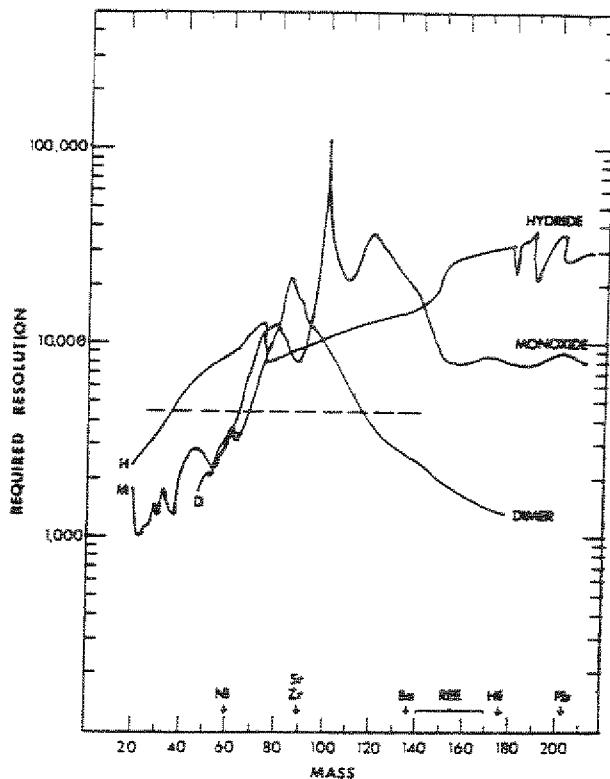


Fig. 3. Required mass resolution as a function of mass for monoxide, hydride and dimer, adapted from [17].

Sensitivity

As a result of the complex plasma chemistry, many different species (neutrals and ions) can be formed. Even if their abundance is often quite low, the presence of such species may be the limiting factor for trace analysis, if they cannot mass spectrometrically be resolved from the analyte signals of interest. Trace analysis is, of course, the main purpose of GDMS, in view of the inherent sensitivity of mass spectrometric detection. In the case of the commercial double focusing instrument VG 9000, sensitivities in the sub-ppb range have been reported, when no mass spectral interference occurs. For a commercial quadrupole instrument (Gloquad), sensitivities at the ppm level are quoted.

Mass spectral interferences

A number of different types of interfering ions observed in the mass spectra of pure materials are well known :

- (a) multiply-charged ions (M^{+n})
- (b) matrix cluster ions (M_n^+)
- (c) argides ($M_nAr_m^+$), oxides ($M_nO_m^+$), nitrides ($M_nN_m^+$) and hydrides ($M_nH_m^+$)
- (d) mixed cluster ions ($MArO^+$, etc.).

It is undoubtedly advantageous and even necessary in the case of trace and especially ultratrace analysis, to have a mass spectrometer with high mass resolving power, in order to detect and resolve mass spectral interferences. A number of examples can be found in the literature and in commercial technical notes :

(a) multiply-charged ions, especially doubly charged matrix ions : $^{56}Fe^{2+}$ will interfere with the measurement of $^{28}Si^+$ for the analysis of silicon in iron, unless high mass resolution is available. Other examples are Ni^+ in cadmium (Cd^{2+}), Cu^+ in tellurium (Te^{2+}), etc. The problem is, however, much less severe than in spark source mass spectro-

metry, where the ratio M^{2+}/M^+ is typically 0.3 ; in GDMS, M^{2+}/M^+ is about 10^{-5} - 10^{-6} only, see also the example of copper in tellurium below.

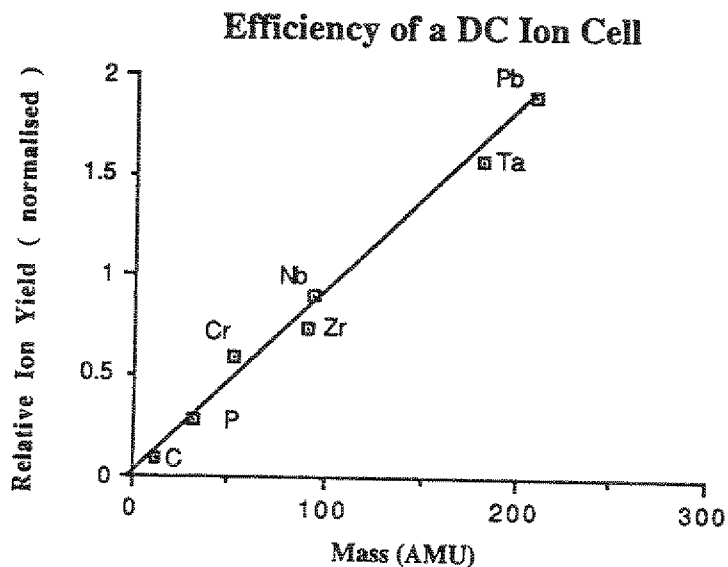


Fig. 4. Relative ion yields from a DC discharge cell plotted as a function of atomic mass [12].

(b) matrix cluster ions : when analyzing iron in silicon, $^{28}\text{Si}_2^+$ will interfere with $^{56}\text{Fe}^+$, unless the mass resolution $m/\Delta m \geq \text{ca. } 3000$ (Fig. 3). If the analyte of interest has $70 < (m/z) < 110$, the mass resolution required to separate it from the (matrix) dimer becomes prohibitively high (Fig. 3) ; even if the spectrometer is able to achieve $m/\Delta m > 8000$, for instance, the transmission will necessarily decrease significantly.

(c) argides : this interference is typical for argon-based glow discharge (and ICP) ion sources. Collisi has found [7] that in order to avoid the interference from $^{27}\text{Al}^{36}\text{Ar}^+$ on $^{63}\text{Cu}^+$, when analyzing copper in aluminium, $m/\Delta m$ should exceed 6500, which again unfavourably influences the detection limit : ca. 150 ppb instead of ca. 1 ppb if working at $m/\Delta m \sim 4000-5000$ would have been possible. Some other examples are discussed below and at the end of this paper.

Vieth et al. [8] have measured relative ion currents for singly-charged argide clusters. Some data are shown in Table 1 (rounded to 1 significant figure).

Table 1 : Relative ion currents for singly-charged argide clusters [8].

Matrix (M^+)	$M \text{ Ar}_n^+ / M^+$			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Ar	3.10^{-2}	4.10^{-4}	$<4.10^{-11}$	$<8.10^{-11}$
Al	8.10^{-3}	3.10^{-5}	5.10^{-9}	$<3.10^{-10}$
Si	3.10^{-3}	5.10^{-6}	$<3.10^{-9}$	$<2.10^{-9}$
Ti	1.10^{-3}	5.10^{-6}	$<8.10^{-10}$	$<7.10^{-10}$
Co	4.10^{-3}	1.10^{-4}	2.10^{-6}	2.10^{-9}
Ni	4.10^{-3}	1.10^{-4}	2.10^{-6}	8.10^{-10}
Cu	1.10^{-2}	1.10^{-4}	5.10^{-8}	4.10^{-9}
Pd	3.10^{-3}	4.10^{-5}	1.10^{-7}	
In	8.10^{-4}	1.10^{-7}	2.10^{-9}	
Ta	3.10^{-4}			
Pb	1.10^{-3}			

During the analysis of Rh in platinum, we found that $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ became an interference, even if the matrix contained only 10 ppm Cu ; the $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ interference amounted to ca. 1 ppm Rh (which is higher than expected from Table 1). However, with a double-focusing instrument, peak separation could be achieved ($m/\Delta m \sim 8000$) ; moreover, the rhodium

content in platinum usually exceeds the ppm level. The MAr_n^+/M^+ ratios decrease for increasing current through the GD cell [9]. The occurrence of argides can, of course, be completely eliminated by using another discharge gas, such as neon [10].

Fig. 3 also shows the required mass resolutions for monoxides and hydrides. When analyzing silicon in aluminium, one can relatively easily separate the $^{28}Si^+$ signal from $^{27}AlH^+$, and at $m/\Delta m \sim 4000$, the detection limit is at the ppb level [7].

When analyzing iridium in platinum, both $^{191}Ir^+$ and $^{193}Ir^+$ are subject to interference from $^{190}PtH^+$ and $^{192}PtH^+$ (required resolution to separate those species is 23000 and 33000 respectively, cfr. Fig. 3). The interference can be decreased by about two orders of magnitude, to the equivalent of 1-2 ppm Ir, by cryocooling of the GD cell. Final correction is possible by measuring the $^{198}PtH^+/^{198}Pt^+$ ratio, and applying this factor to the case of $^{190}PtH^+/^{190}Pt^+$ and $^{192}PtH^+/^{192}Pt^+$. Cryocooling is generally useful to decrease interference from components in the gas (hydrides, oxides, oxygen, nitrogen and related clusters). Clearly it is also of importance to reduce the background level of oxygen, water, nitrogen..., by attention to gas purification and to the discharge cell materials and environment.

Vieth et al. [8] have observed that GDMS spectra from high-purity metals and semiconductors contained also doubly-charged argide clusters (MAr_n^{++}), which were not described previously, and which possibly result from the collision of doubly-charged matrix ions (M^{++}) through collisions with argon atoms. Detection limits for sulphur ($^{32}S^+$) in silicon depend on the level of $^{28}Si^{36}Ar^{++}$, which is at the same position in the spectrum (but well resolved from $^{16}O_2^+$, when working at high mass resolving power). In the same way $^{28}Si^{40}Ar^{++}$ determines the detection limit of $^{34}S^+$, which is the second most abundant isotope of S.

Other examples : the observed peak at mass 98 in pure germanium can be interpreted as $^{98}\text{Mo}^+$, but in fact it is the signal from the $^{76}\text{Ge}^{40}\text{Ar}_3^{++}$ molecular ion. The identification of GeAr_3^{++} ions can be verified by measuring the signal of $^{73}\text{Ge}^{40}\text{Ar}_3^{++}$ at $m/z = 96.5$.

Relative ion yields and their relation to ion extraction

Relative ion yields

$$\text{RIY} = (Z^+/M^+) / (Z/M)$$

have been determined for the VG 9000 GDMS by various authors using a large number of standards [11] ; here Z^+/M^+ is the ion beam ratio (IBR) obtained from the measured ion beam intensities corresponding to the element Z and the matrix M, and M/Z is the certified concentration by weight. When normalizing the data to the value for Fe = 1, one observed a low matrix dependency (e.g. NBS steel, NBS nickel alloy, NBS aluminium, molybdenum, tantalum, gallium, uranium oxide). The RIYs vary from ca. 0.2 (for Cu, Zn, C, P, S) to 2-3 (Ti, Zr, Nb) : this range is similar to that known for other mass spectrometric methods such as spark source mass spectrometry (SSMS) and sputtered neutral mass spectrometry (SSMS).

Quantitation

Therefore, if no standardisation is carried out, the results (usually reported as IBR) will be accurate generally to within a factor 3 of the true ppm wt values.

When correcting on the base of published RIY, and assuming no matrix effect, results should be accurate generally to within $\pm 30\%$.

For better accuracy, it is necessary to run appropriate standards under similar operating conditions [11].

The efficiency of ion extraction from a DC glow discharge ion cell has thus empirically been found to bear a close correlation to atomic mass, since the IBR yields directly % wt or ppm wt, for instance. Ronan et

al. [12] have calculated that, while ions are extracted from the cell by a penetrating electric field, the transport mechanism to the region influenced by the extraction electrode is dominated by gas flow and is therefore dependent on atomic mass.

Practical application and comparison with other techniques

GDMS is gradually replacing SSMS as a sensitive multielement analysis technique ; at this moment no spark source mass spectrometer is commercially available anymore. In the authors' laboratory, both types of instruments are in operation : a VG 9000 GDMS with inverse Nier-Johnson geometry (magnetic field/electrostatic sector, with sequential electrical detection), and a Jeol JMS 01 BM 2 SSMS with Mattauch-Herzog geometry (electrostatic sector / magnetic field, with simultaneous photoplate detection).

Both techniques have been compared for the multielement trace analysis of tellurium, which may be, however, a non-typical application as discussed below.

Sample preparation is not critical for SSMS : it is sufficient to hammer 2 pieces of ca. 1 cm length from the glassy matrix, which can easily be mounted ; only the top should be small enough for good ion transmission. For GDMS this random hammering operation does not easily produce an acceptable "pin-type" electrode (length ~ 2 cm ; diameter ~ $2 \times 2 \text{ mm}^2$) ; spark erosion cutting is now being considered as an alternative [13].

Sparking of Te electrodes is more unstable than for conventional matrices, but the spark parameters can be adjusted to alleviate this problem in SSMS. In the case of GDMS the choice of parameters is limited (maximum current 0.2 mA), because of intense evaporation of Te, which can lead to shortcuts in the cell and obstruction of the slits. Low current means non-optimal sensitivity. Furthermore, liquid nitrogen cooling is necessary to reduce evaporation, this leads to longer analysis times : in the case of a shortcut because of Te evaporation and deposition on the insulator between cathode and anode, one has to open

up the GD cell chamber, but only after a warming-up time of more than 2 hours.

Both instruments have high mass resolving power (typically $m/\Delta m \sim 5000$), but the interesting element copper cannot be analyzed by SSMS because of the strong interference by Te^{2+} (ratio $\text{Te}^{2+}/\text{Te}^+ \sim 0.3$) ; magnesium and phosphorus (Mg^+ and P^+) are subject to interference from Te^{5+} and Te^{4+} , and are therefore estimated from their multiply (doubly charged) ions, e.g. $^{31}\text{P}^{2+}$, at $m/z = 15.5$. This type of interference is more easily dealt with in GDMS. Argides, however, can increase GDMS detection limits, e.g. for Ge^+ , As^+ , Se^+ (Ar_2^+ , Ar_2H^+), Cd^+ , Sn^+ (Ar_3^+), whereas this interference does not occur in the vacuum spark, of course.

The analysis time is difficult to compare exactly, but an attempt will be made. One complete analysis (16 mass spectrographic exposures on photoplate) takes 6-9 hours in the case of SSMS.

In GDMS it depends on the number of selected elements and the integration times, which determine the detection limits. Cooling takes 20 min., mass spectrometer adjustment and mass mark 15-20 min., the measurement of 77 elements (1 isotope/element ; 200 ms/channel or 40s/peak and normalization to the Te matrix ions) 53 min. Calculation of concentration or detection limits requires about 30 min. Therefore the total is ca. 2 hours. However, if one deals with unknown samples, this time will increase by a factor of 2-3, depending on the number of isotopes per element (to check for mass spectral interferences), and because of the necessity to perform replicate analysis to check the sample homogeneity. These figures are more related to the type of mass spectrometer than to the type of ion source : the Mattauch-Herzog geometry of the SSMS allows for simultaneous (parallel) element and isotope detection, whereas the inverse Nier-Johnson geometry implies sequential single mass measurements. The photoplate is an integrating recorder : all masses are recorded at any time during the different exposures (up to 100-200 nanocoulomb), which are carried out because of the limited dynamic range of the ion-sensitive emulsion. Another point is the time, necessary to reach steady state readings of ion intensities, which may be 30-40 minutes, or more than an hour in GDMS.

This is a complex matter, which is not very well understood at this moment and which requires further study. Is it surface contamination? Is it due to selective sputtering (change in surface composition, build-up of an altered layer due to sputtering [15]) combined with significant redeposition on the cathode, and/or slow equilibration in the plasma? Is it related to length and shape of the electrode? Can it be influenced by a certain presputter treatment?

The calculation of SSMS results is relatively quick for high-purity samples (relatively simple mass spectra) provided one has access to a computerized microdensitometer. For impure samples, the calculation is more time-consuming, and depends on the concentration of the elements of interest. The calculation on the VG 9000 is relatively simple for an experienced operator, and the same time is needed for pure and impure samples (ca. 1/2 hour).

Detailed analytical results for homogenized, impure Te powder (analyzed by SSMS, GDMS and AAS) and for high-purity massive Te (analyzed by SSMS and GDMS) will be published later, but some information was already given by Swenters et al. [14]. Some data are shown in Table 2.

Concluding remarks

As Harrison [1] has stated, it is hazardous to attempt to summarize aspects of any rapidly developing technique. Nevertheless, one can now state that GDMS offers broad general applicability to metals and alloys; (sub) ppb sensitivities have been demonstrated in metal analysis. The stability of the glow discharge itself is quite good, but there are still questions concerning equilibration time (see above). Relative sensitivities are quite similar: within one order of magnitude for most elements. Mass spectral interferences exist, but many (not all) can be resolved at high mass resolution ($m/\Delta m > 4000-5000$). No real matrix effect data have been reported. Rapid qualitative analysis appears to be easier with a quadrupole instrument than with a double focusing mass spectrometer (VG 9000). Data for quantitative analysis are being accumulated by various laboratories for a variety of applications.

Table 2 : GDMS analysis of high-purity Te, comparison with SSMS.

Conditions :

GDMS : Regacel, Voltage 1kV, current 0.2 mA, cryocooling, integration time 200 ms, average of 4 measurements

SSMS : Anode voltage 4 kV, Rep. freq. 1 kHz, pulse duration 40 μ s, no cooling, exposure 200 nC, 1 measurement

Element	GDMS	SSMS
Be	<0.0005	<0.0001
B	<0.0006	0.0002
C	5	0.007
N	13	0.001
O	1.3	0.050
Na	0.048	0.032
Mg	<0.0015	<0.01
Al	0.020	0.010
Si	<0.01-0.037	0.0054-0.020
P	<0.002	<0.0015
S	0.034	<0.02
Cl	0.017-0.13	0.0037-0.031
K	<0.2	0.061
Ca	<0.5	<0.2
V	<0.002	<0.001
Cr	<0.003	0.002
Mn	<0.003	0.0014
Fe	0.022	0.029
Co	<0.003	<0.002
Ni	<0.01	0.0023
Cu	<0.02	1
Zn	<0.01	0.007
Ga	<0.006	0.009 (C)
Ge	<3 (Ar_2^+)	<0.008
As	<0.2 (Ar_2^+)	0.019
Se	<3.6 (Ar_2H_n^+)	0.19
Mo	<0.02	<0.01
Ru	<0.03	<0.01
Rh	<0.005	<0.004
Pd	<0.02	<0.01
Ag	<0.01	<0.008
Cd	<0.02	<0.015
In	<0.006	<0.005
Sn	<0.02	<0.02
Sb	<0.04	<0.02
Ir	<0.1	<0.03
Pt	<0.2	<0.03
Au	<0.09	<0.008
Pb	<0.2	<0.02
Bi	<0.03	<0.01

Most new instrumental techniques must pass through a significant gestation period before they become accepted by the analytical community. Only through continued research, application to real-world problems, and dissemination of these results to the prospective practitioners can a technique hope to gain acceptance [1]. Furthermore, without commercially available equipment (preferably at an affordable cost !), any technique is destined to remain less than fully developed, since relatively few analytical laboratories would be willing or able to design, build and evaluate their own equipment [1].

If we witness now the gradual replacement of SSMS by GDMS, this does not necessarily mean that the latter technique is always better (in fact, the techniques often complement each other), but it reflects rather manufacturers' policies. It is not sufficient for a technique to be nurtured in a research laboratory and to be proven in numerous research publications over several years. If it is not picked up by instrument manufacturers, it will not really get launched in practice [16].

Without commercial development and its attendant design, engineering, publicity and other resources, GDMS would not have become introduced as it is now already. At this moment, more than one company is showing interest, and this may also be in the analyst's interest.

Acknowledgements

This work was partly sponsored by the Belgian State (Prime Minister's Office - Science Policy Planning) and by the Belgian National Science Foundation (NFWO).

- [1] W.W. Harrison, "Glow discharge mass spectrometry", Chapter 3 in F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken (editors) "Inorganic Mass Spectrometry" J. Wiley, New York (1988)
- [2] B. Chapman, "Glow discharge processes", J. Wiley, New York (1980)
- [3] I. Abril, Comp. Phys. Comm., 51, 413 (1988)
- [4] M. van Straaten, A. Vertes, R. Gijbels : unpublished results
- [5] W. Vieth, J.C. Huneke, Spectrochim. Acta B, submitted
- [6] W.D. Westwood, Prog. Surf Sci., 7, 71 (1976)
- [7] U. Collisi, VAW Kolloquium Zukunftweisende Analytik für hochreine Metalle, Neuss am Rhein, 27 March 1990
- [8] W. Vieth, J.C. Huneke, N. McKinnon, SIMS VII, Monterey, California, 4-8 September 1989
- [9] M. van Straaten, unpublished results (1989)
- [10] N. Jakubowski, D. Stüwer, Fres. Z. Anal. Chem. 335, 680 (1989)
- [11] N.E. Sanderson, E. Hall, J. Clark, P. Charalambous, D. Hall, Mikrochim. Acta [Wien] 1987I, 275
- [12] G. Ronan, J. Clark, N. Ketchell, VG Microtrace Ltd, Winsford UK and Dept. of Physics, UMIST, Manchester, UK : unpublished results
- [13] F.G. Melchers, private communication (1990)
- [14] K. Swenters, J. Verlinden, R. Gijbels : Fres. Z. Anal. Chem. 335, 900 (1989)
- [15] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner, "Secondary ion mass spectrometry", J. Wiley, New York (1987) p. 845
- [16] W.W. Harrison, K.R. Hess, R.K. Marcus, F.L. King, Anal. Chem. 58, 341A (1986)
- [17] N. Shimizu, S.R. Hart, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 10, 483 (1982)

ANWENDUNG DES GLIMMENTLADUNGSMASSENSPEKTROMETERS VG 9000 IN DER SPURENANALYSE VON ALUMINIUM

U. Collisi

Vereinigte Aluminium Werke AG, Erftwerk

Aluminiumstr. 2, 4048 Grevenbroich

1. Einleitung

Die Halbleiterindustrie benötigt für die Fertigung hochintegrierter Schaltungen Ausgangsstoffe mit immer höheren Reinheitsgraden. Immer reinere Materialien verlangen jedoch zu ihrer Charakterisierung Analysenmethoden mit immer kleineren Bestimmungsgrenzen. Eine Methode zur Lösung dieser Aufgabe ist die Glimmentladungsmassenspektrometrie, die weltweit zur Spurenanalyse der verschiedensten Matrices eingesetzt wird. Im folgenden soll die Anwendung des Massenspektrometers VG 9000 in der Aluminiumanalyse beschrieben werden.

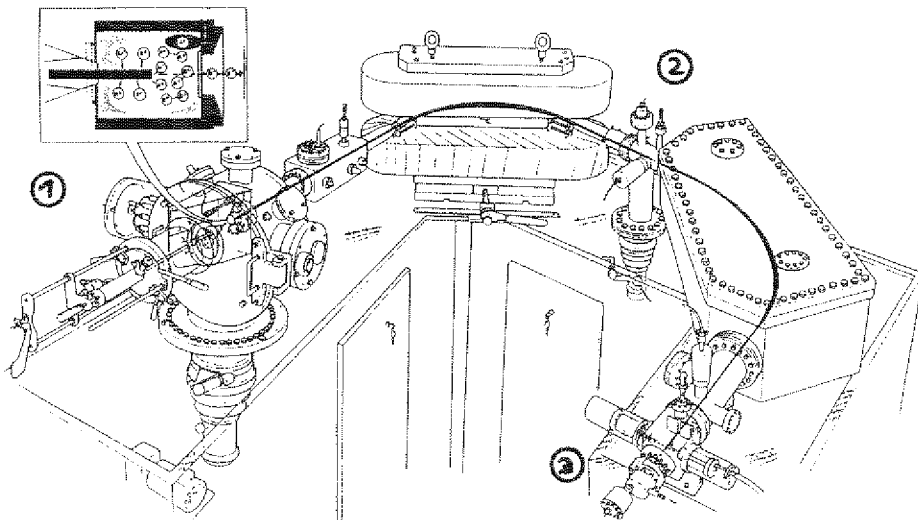


Abb. 1: Gesamtansicht des Massenspektrometers VG 9000

2. Das Spektrometer

2.1. Kurzbeschreibung der Funktionsweise

Bei dem Gerät handelt es sich um die Kombination eines doppelt fokussierenden Massenspektrometers in reverser Nier-Johnson-Aufstellung und einer Glimmentladungszelle als Ionenquelle. Daher resultiert der Name "glow discharge mass spectrometer (GDMS)". Es ist eine kryo-/diffusionsgepumpte Hochvakuumanlage mit einem Basisdruck von ca. 10^{-8} mbar.

In der Abb. 1 ist die Gesamtansicht des Spektrometers VG 9000 zu sehen. Man erkennt die drei Hauptteile der Maschine:

1. Ionenquelle
2. Massenseparationssystem
3. Detektorsystem

Die Ionenquelle besteht hauptsächlich aus einer Glimmentladungszelle aus Tantal, in die die zu messende Probe hineinragt (Abb. 2).

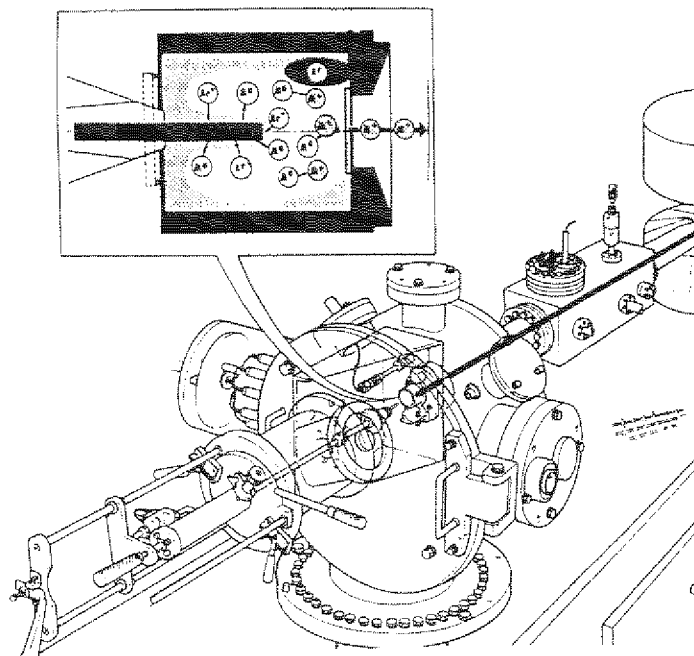


Abb. 2: Glimmentladungszelle des Spektrometers

Durch einen Einlaßkanal in der Zelle wird hochreines Argon (99.9999%) mit einem Druck von etwa 1 mbar eingelassen, und zwischen Probe und Zelle legt man eine Gleichspannung von -1100 V an. Bei diesen Bedingungen zündet selbständig eine Glimmentladung, es entsteht ein Plasma in der Zelle. Da die Probe als Kathode geschaltet ist, werden die positiv geladenen Ar-Ionen auf die Probe beschleunigt und schlagen dabei hauptsächlich neutrale Atome aus der zu messenden Substanz heraus (Sputterprozeß). Diese gelangen in das Plasma und werden dort ionisiert.

Durch eine außerhalb der Zelle angelegte Extraktionsspannung von ca. -7000 V gegen die Zelle wird ein Teil der positiven Ionen des Plasmas durch den Austrittsspalt der Zelle beschleunigt und so in den Analysatorteil des Spektrometers befördert.

Darauf erfolgt die Massenseparation, d.h. die Auftrennung der einzelnen Isotope nach ihrer Masse im doppelt fokussierenden System aus Elektromagnet und elektrostatischem Analysator. Dieses System fokussiert jeweils eine Ionensorte auf den Austrittsspalt des Gerätes. Diese Ionen gelangen dann in den Teil des Detektorsystems, das in Abb. 3 dargestellt ist.

Das Detektorsystem besteht aus zwei Einzeldetektoren:

1. Faraday-Detektor

Er besteht aus einem Metallbecher, der gegen Masse geschaltet ist. Der durch die auftreffenden Ionen fließende Strom im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-14} A kann über einen empfindlichen Verstärker direkt gemessen werden. Der Detektor wird zur Bestimmung des Matrixstroms und zur Messung der Konzentration der Legierungsbestandteile bis in den Bereich von 0.1% benutzt.

2. Daly-Detektor

Der mit Aluminium beschichtete, sogenannte Daly-Knopf wird auf eine Spannung von -20000 V gelegt. Dadurch werden praktisch alle im Detektorsystem ankommenden Ionen von diesem Knopf elektrostatisch angezogen. Beim Aufprall lösen diese Ionen Sekundärelektronen aus dem Knopfmateriäl heraus. Diese werden mittels einer positiven Spannung auf einen Szintillatorkris-

tall beschleunigt und bewirken beim Auftreffen Lichtblitze, die einem Photomultiplier registriert werden und deren Anzahl von einem Zählsystem gezählt wird. Die resultierende Zählrate ist proportional zur Konzentration des jeweiligen Isotops.

Schematic Diagram of Daly Detector System

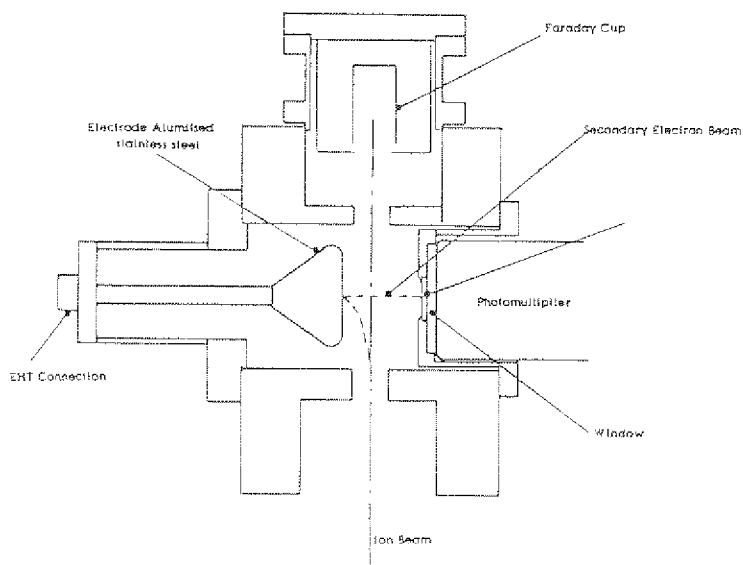


Abb. 3: Detektorsystem des Spektrometers

2.2. Hochauflösung

Durch die Kombination von magnetischem und elektrostatischem Analysator verfügt das Gerät über die sogenannte Hochauflösung, d.h. die Fähigkeit noch Ionen mit sehr kleinen Massendifferenzen von einander getrennt zu bestimmen.

Die Auflösung kann praktisch am Austrittsspalt des Spektrometers mittels einer Mikrometerschraube eingestellt werden. In Abb. 4a erkennt man die steigende Auflösung von $m/\Delta m = 1500$ bis ca. 9000 mit kleiner werdendem Spalt (Die x-Achse gibt die Einstellung der Mikrometerschraube wieder und ist

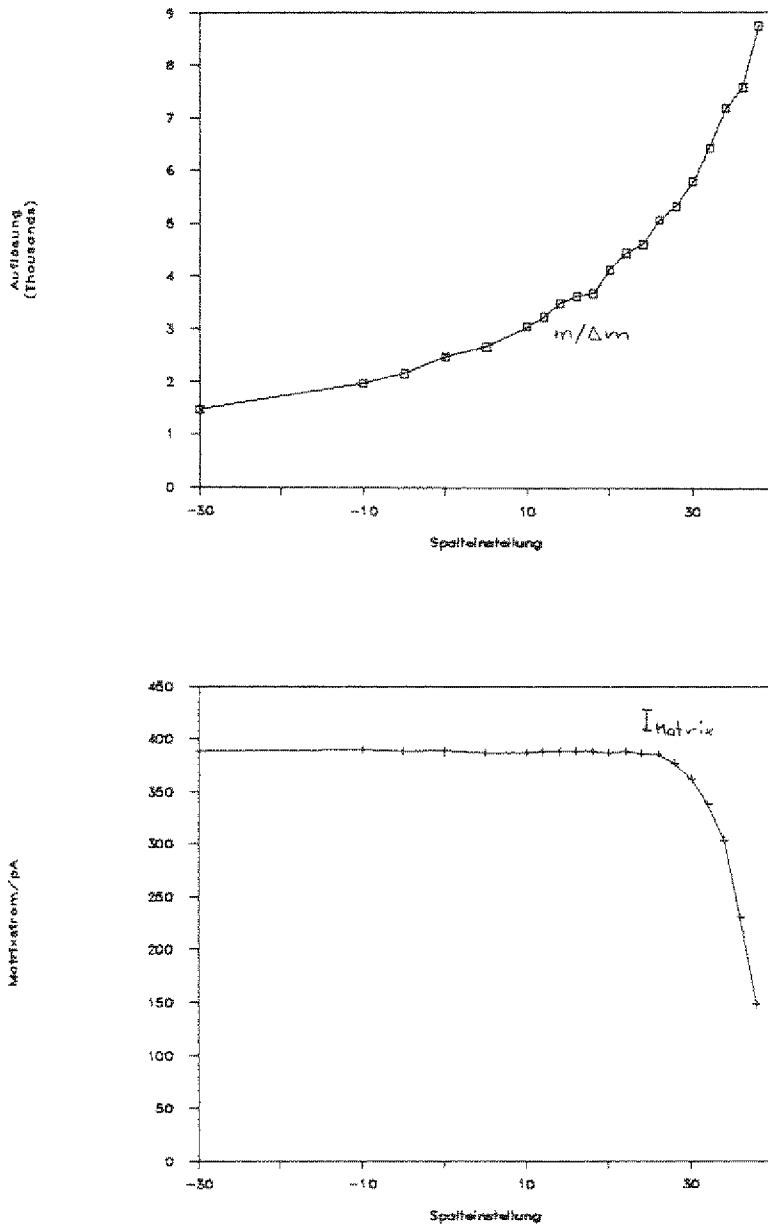
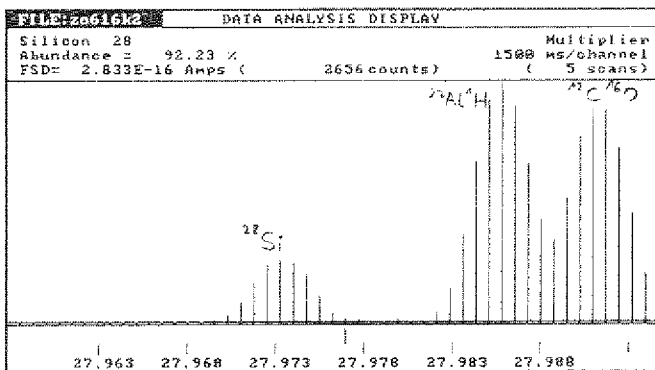


Abb. 4 a) Auflösung und b) Signalintensität in Abhängigkeit von der Spaltbreite (von links nach rechts abnehmend)

proportional zur Spaltbreite). Die Steigerung der Auflösung geht jedoch mit einer Verringerung des Meßsignals (Matrixstroms) einher, wie in Abb. 4b) deutlich wird.

Die Auswirkung der Hochauflösung soll an zwei Beispielen näher erläutert werden:

In Abb. 5 erkennt man das Meßsignal von 0.3 ppm Si in Aluminium. Daneben, und zwar mit der selben nominellen Masse von 28 liegen die Signale von $(^{27}\text{Al}^1\text{H})^+$ und von $(^{12}\text{C}^{16}\text{O})^+$. Der Unterschied in der Lage auf der Massenskala kommt durch den verschiedenen Massendefekt der beteiligten Atome zustande und kann im VG 9000 aufgetrennt werden. Die benötigte Auflösung beträgt in diesem Fall $m/\Delta m = 4000$.

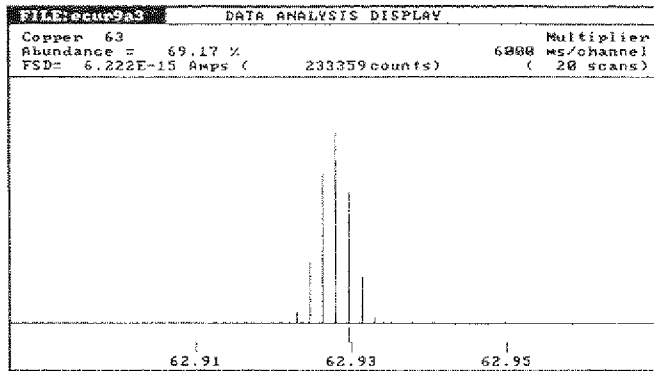


$$m/\Delta m = 4000$$

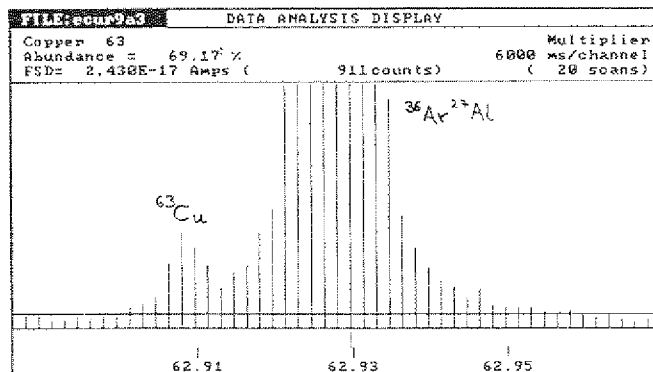
335 ppb Si in Al

Abb. 5 ^{28}Si neben AlH und CO

Das zweite Beispiel (Abb. 6) zeigt 0.35 ppm Cu in Aluminium. Hier liegt eine starke Interferenz mit $(^{36}\text{Ar}^{27}\text{Al})^+$ vor und man bedarf einer Auflösung von $m/\Delta m = 6500$ um das Cu-Signal vom rund 500 mal so großen Störsignal zu trennen.



Vergrößerungsfaktor 256



$$m/\Delta m = 6500$$

350 ppb Cu in Al

Abb. 6: ⁶³Cu neben ³⁶Ar+²⁷Al

2.3. Quantifizierung der Methode

Die Quantifizierung der Meßmethode erfolgt über Standardproben und soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Es wird zunächst eine relative Größe für die Zählrate für jedes einzelne Element gebildet, das sogenannte Ionenstrahlverhältnis (ion beam ratio, IBR). Man erhält es, indem man die Zählrate in den entsprechenden Strom umrechnet und diesen durch den Matrixstrom dividiert.

$$IBR_x = \frac{I_x}{I_{Matrix}}$$

Das gemessene Ionenstrahlverhältnis wird dann für verschiedene Standardproben gegen den zertifizierten Wert aufgetragen.

Aus der reziproken Steigung der Geraden ergibt sich der relative Empfindlichkeitsfaktor (relative sensitivity factor, RSF).

$$RSF = \frac{c_{zert.}}{IBR}$$

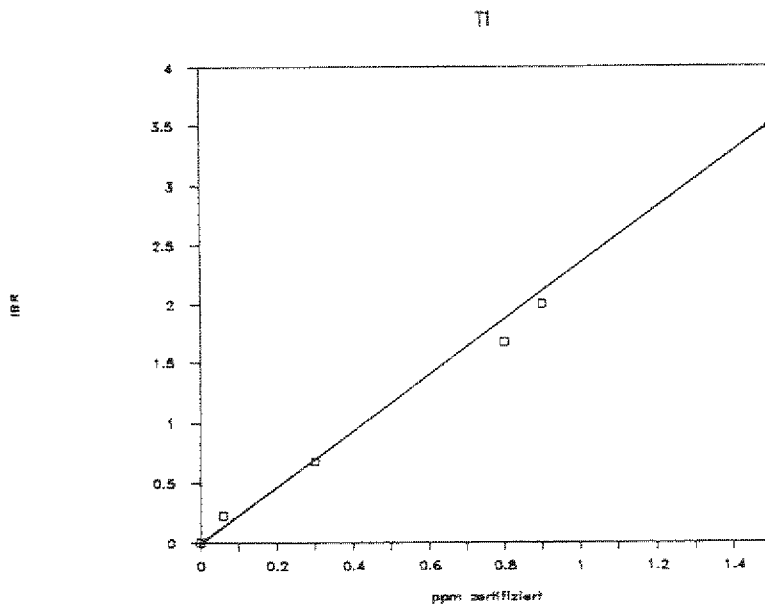


Abb. 7: Bestimmung des RSF-Wertes von Ti

3. Anwendung in der Aluminiumanalyse

3.1. Elementpalette

Im Laufe des letzten Jahres wurden in der Matrix Aluminium RSF-Werte für 39 Elemente bestimmt. Diese sind in Tabelle 1 alphabetisch zusammen mit ihren RSF's und Nachweisgrenzen DL aufgeführt.

Tab. 1: Elemente, deren Eichfaktoren und Nachweisgrenzen, die zur Zeit bei VAW mit GDMS bestimmt werden können (Erläuterungen zu den Nachweisgrenzen s. Text)

Element	RSF	DL/ppb	Element	RSF	DL/ppb
Ag	3.63	7.4	Mo	0.88	3.7
As	3.41	3.4	Na	1.58	1.6
B	0.87	1.0	Nd	0.43	1.6
Ba	0.54	0.8	Ni	1.13	1.7
Be	1.35	1.4	P	2.00	2.0
Bi	2.70	2.7	Pb	1.71	3.3
Ca	0.52	24	Sb	1.94	3.4
Cd	4.90	17	Sc	0.75	0.8
Ce	0.54	0.6	Si	1.36	1.5
Co	0.92	0.9	Sm	1.19	4.5
Cr	1.90	2.3	Sn	1.65	6.9
Cu	6.45	9.3 theor.	Sr	0.51	0.6
Fe	0.98	1.1	Th	0.60	0.6
Ga	3.61	6.0	Ti	0.39	0.5
Hf	1.05	3.0	Tl	4.89	6.9
In	3.81	4.0	U	0.61	0.6
La	0.41	0.4	V	0.49	0.5
Li	1.63	1.8	Zn	4.82	9.9
Mg	1.21	1.5	Zr	0.54	1.0
Mn	1.39	1.4			

Die RSF-Werte liegen zwischen 0.39 und 6.45. Auffällig ist dabei, daß chemisch verwandte Elemente ähnlich große RSF-Werte aufweisen, wie folgende Beispiele zeigen:

Be	1.35	B	0.87	N	
Mg	1.21	Al	1 def.	P	2.00
Ca	0.52	Ga	3.61	As	3.41
Sr	0.51	In	3.81	Sb	1.94
Ba	0.54	Tl	4.89	Bi	2.70

3.2. Analytische Anforderungen

Die analytischen Anforderungen der VAW-Sparte "Reinstmetalle" an das GDMS sind momentan folgende:

-Hauptaufgaben

1. Chargenweise Analyse der im Betrieb anfallenden Reinstaluminiumproben auf U und Th
2. Vollanalysen (ca. 25 Elemente) von Aluminium höchster Reinheit (99.9999%)
3. Ofenproben, d.h. Bestimmung einzelner Elemente in Proben, wobei der Betrieb auf das Ergebnis zwecks Weiterverarbeitung des Materials wartet
4. Lohnanalysen (soweit Meßkapazität vorhanden)

-Weitere Anforderungen

- Regelmäßige Wartung bestimmter Gerätekompontenten
- Regelmäßige Durchführung von Stabilitätstests und Messung von Eichstandards unter dem Gesichtspunkt der statistischen Prozeßkontrolle (SPC)

Daraus ergaben sich folgende Betriebsbedingungen:

Betrieb des Gerätes in 3 Schichten seit März 1990

Bei der Messung von ca. 5 Proben pro Schicht ergibt sich damit ein Probendurchsatz von 3000 Proben pro Jahr.

3.3. Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze DL für ein Element in einer Matrix kann statistisch bestimmt werden nach $DL = 3 \cdot \sigma$, wobei σ die Standardabweichung der Untergrundzählraten ist.

Praktisch wird am GDMS die Nachweisgrenze so bestimmt, daß man festlegt, wann eine Zählratenkombination auf der eng gesteckten Massenskala noch als Meßsignal zu erkennen ist. Die Untergrundzählraten sind am VG 9000 nämlich nicht konstant und können von Messung zu Messung schwanken.

Geht man von diesen Tatsachen aus, so wird die Nachweisgrenze für ein bestimmtes Element von folgenden Faktoren abhängen:

1. Integrationszeit des Detektors
2. RSF-Wert des Elements
3. Anteil des gemessenen Isotops an der Elementzusammensetzung

Legt man eine Integrationszeit = Gesamtmeßzeit von 75 s pro Element und ein Detektionslimit von 2 ppb (weight) Phosphor bei diesen Bedingungen zugrunde, so ergeben sich durch Umrechnung auf RSF und %abundance die Nachweisgrenzen der anderen Elemente. Diese sind in Tabelle 1 mit eingetragen.

Diese Nachweisgrenzen lassen sich zu einem gewissen Grade durch Erhöhung der Integrationszeit verringern, z.B. auf 0.4 ppb bei U und Th bei einer Integrationszeit von 300 s.

4. Zusammenfassung

Das Glimmentladungsmassenspektrometer VG 9000 ist zur Spurenanalyse von Aluminium hervorragend geeignet.

Im VAW Erftwerk können zur Zeit 39 Elemente mit Nachweisgrenzen im ppb-Bereich, zum Teil darunter, in der Matrix Aluminium quantitativ bestimmt werden. Eine halbquantitative Messung weiterer 30 Elemente ist möglich, deren Quantifizierung ist geplant. Der Dreischichtbetrieb des Gerätes liefert ca. 3000 Analysen pro Jahr, darin sind Stabilitätstests und Messungen im Sinne der statistischen Prozeßkontrolle nicht eingeschlossen.

Zukünftige Aufgaben sind die Erweiterung der Elementpalette sowie die Erschließung neuer Matrices wie Reinst-Cu, -Si, -Mg mit dem GDMS.

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR ANALYSE
KOMPAKTER UND PULVERFÖRMIGER PROBEN MITTELS
GLIMMENTLADUNGS-MASSENSPEKTROSKOPIE (GD-MS)

V. Hoffmann**, N. Jakubowski*, U. Stahlberg**, D. Stüwer*

* Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Postfach 10 13 52, D-4600 Dortmund 1

** Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für
Festkörperphysik und Werkstofforschung,
Helmholtzstr. 20, DDR-8027 Dresden

1. Einleitung

Ansichts der Bedeutung der spektroskopischen Direktanalyse von pulverförmigen Substanzen (z.B. als Ausgangsmaterialien für keramische Werkstoffe) wurde die Eignung der GD-MS für diesen Zweck untersucht.

Für die Untersuchungen stand ein Eigenbau-Gerät des Institutes für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund mit Grimmscher Glimmlampe und Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung, das von Jakubowski, Stüwer und Vieth ausführlich beschrieben worden ist /3,4/.

Analog zur Glimmentladungsanregung von Pulvern in der optischen Emissionsspektroskopie (GD-OES) wurden die pulverförmigen Substanzen mit Kupferpulver vermischt und verpreßt.

Der Vergleich von Preßlingen aus Pulvergemischen mit chemisch ähnlichen Kompaktproben sollte die Interpretation der niedrig aufgelösten Massenspektren erleichtern und dadurch die Optimierung der Analysenbedingungen für die Pulverpreßlinge ermöglichen. Die bei diesen Versuchen gesammelten Erfahrungen wurden anschließend auf ihre Gültigkeit in der GD-OES geprüft.

2. Probenmaterial

Zur Kalibrierung wurden Kupfer-Spektrometer-Normalproben des ASMW der DDR eingesetzt. Sie enthalten die Elemente Bi, Cr, Au und Mn bis zu ca. 100 µg/g sowie Zn, Ni, Fe, Ag, Sn, Pb und Sb bis ca. 1000 µg/g. Die Konzentrationen ausgewählter Elemente in diesen Proben sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Konzentration ausgewählter Elemente in den verwendeten Normalproben in $\mu\text{g/g}$

Probe	c(Fe)	c(Zn)	c(Ag)
CuI	499	1091	981
CuII	205	548	475
CuIII	103	203	211
CuX	3.2	1.2	12

Diese Elemente wurden ausgewählt, weil die nachfolgend genannten Metallpulver hinreichender Feinheit für die Präparation von Pulverpreßlingen zur Verfügung standen:

- Fe-Pulver zur Analyse von Merck, Korndurchmesser $10\ \mu\text{m}$
- Zn-Pulver von Johnson Matthey, Korndurchmesser $7.1\ \mu\text{m}$
- Ag-Pulver von Heraeus, Korndurchmesser $0.7\text{--}1.2\ \mu\text{m}$
- Cu-Pulver zur Analyse von Merck, Korndurchmesser $63\ \mu\text{m}$.

In Tabelle 2 sind die Präparationsbedingungen für die Pulverproben zusammengestellt.

Tabelle 2: Präparation der Preßlinge

Masse	10 g
Homogenisieren	5 min im Handmörser
Preßdruck	$6\ \text{t/cm}^2$
Durchmesser	25 mm
Dichte	ca. $8\ \text{g/cm}^3$

Die Konzentrationen der zugemischten Verunreinigungen in den Preßlingen enthält Tabelle 3.

Tabelle 3: Konzentration der Verunreinigungen in den verwendeten Pulverpreßlingen in $\mu\text{g/g}$

Probe	c(Fe)	c(Zn)	c(Ag)
M1	386	1244	761
M2	799	546	1353
M3	1152	793	431

3. Optimierung der Analysenbedingungen

Wegen der geringen Massenauflösung des verwendeten Gerätes ($\Delta m = 1$) traten mit Argon als Entladungsgas bei mehreren Isotopen störende Interferenzen auf. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich für das Element Eisen.

Fe-54 = Ar-40 + N-14

Fe-56 = Ar-40 + O-16

Fe-57 = Ar-40 + OH-17

Fe-58 = Ni-58

Daher wurde für die weiteren Untersuchungen Neon als Entladungsgas verwendet /4/.

Die experimentellen Bedingungen sollten einen einfachen Vergleich von Kompaktproben und Pulverpreßlingen ermöglichen. Als günstig erwies sich eine Betriebsart mit konstantem Druck und konstanter Spannung, bei der sich die Stromstärke als freier Parameter einstellt und eine gute Kontrolle der Anregungsbedingungen möglich ist. Druck, Spannung und Analysator wurden so optimiert, daß die Empfindlichkeit über einen großen Massenbereich ($Z=24-83$) innerhalb einer Größenordnung liegt. Für diese Aufgabenstellung ist eine Betriebsweise mit hohem Druck des Entladungsgases geeignet /4/. Dadurch konnten alle zertifizierten Elemente der Normalproben quasisimultan mit der gleichen SEV-Empfindlichkeit gemessen werden. Das intensive Signal des Matrixelementes Kupfer mußte zur Verwendung als interner Standard durch einen Ablenk-kondensator geschwächt werden. (Intensitäten ca. 3-4 Größenordnungen höher als bei den Verunreinigungen.)

Die benutzten Parameter enthält Tabelle 4.

Tabelle 4: Experimentelle Bedingungen bei der GD-MS

Spannung (U)	1280 V (stabilisiert)
Strom (I)	5.4 mA (Mittelwert)
Leistung (P)	6.8 W (Mittelwert)
Druck (p)	1290 Pa
Glimmfleckdurchmesser:	6 mm
Vorglimmzeit:	20 min
Analysenzeit/Isotop:	ca. 5 s
Doppelbestimmungen	

Werden die Preßlinge wie vakuumdichte, kompakte Proben analysiert (übliche Arbeitsweise in der GD-OES), stellen sich zu den Kompaktproben ähnliche Entladungsparameter ein – die Zusammensetzung des Plasmas ändert sich jedoch stark. Im Massenspektrum steigt der Anteil an H^- , N^- , O^- , OH^- und H_2O^- -Ionen, während Entladungsgas- und Matrix-Ionenstrom gegenüber kompaktem Kupfer um ca. eine Größenordnung sinken. Trotz sorgfältiger Präparation sind die Preßlinge offenbar noch zu porös, um eine hinreichende Abdichtung des Entladungsraumes von der Umgebung zu gewährleisten. Deshalb wurde, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, die gesamte Probe in den Rezipienten einbezogen. Die Probe wird dazu rückseitig von einer Kappe umschlossen und mit einer Feder an die Kathodenplatte gedrückt. Die Vakuumdichtung übernimmt ein O-Ring zwischen Kappe und Kathodenplatte, der Dichtring zwischen Probe und Kathodenplatte entfällt. Die Preßlinge liegen damit direkt und reproduzierbar an der Kathodenplatte an.

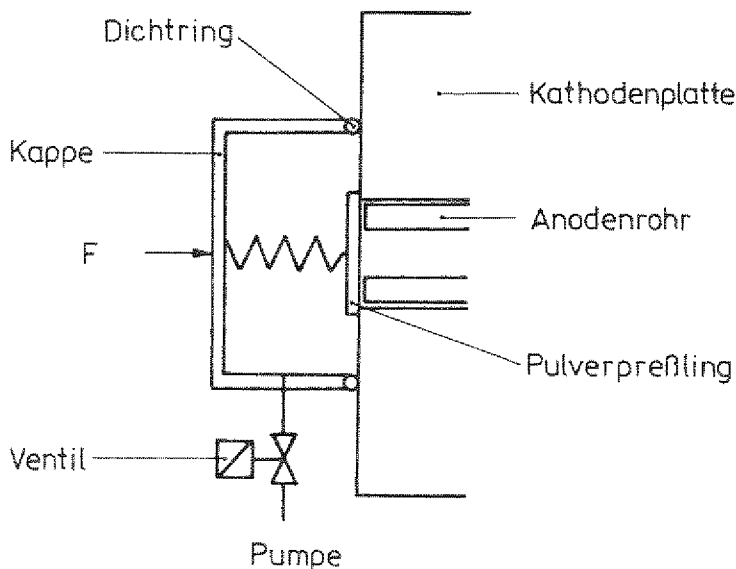


Abb.1: Vorrichtung zur Vakuumabdichtung von Pulverpreßlingen

Ein verschließbarer Ansatz-Stutzen ermöglicht in der Kappe wahlweise

- a) Vakuum (Anschluß an eine Pumpe),
- b) Überdruck des Entladungsgases (Anschluß an die Gasflasche) oder
- c) Druckausgleich mit dem Entladungsgas vor der Probe (zunächst Evakuieren und anschließend Absperren).

Bei Variante a) und b) strömt ständig Gas durch die Probe. Dieser Gasstrom ist schlecht meßbar sowie von der Dichtigkeit und Ebenheit der Proben abhängig. Daher erwies sich die Variante c) als optimal für den Vergleich von Preßlingen und Kompaktproben.

Bei der benutzten Vorrichtung wird auf die rückseitige Kühlung der Probe verzichtet. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß es bis zu einer Leistung von 90 W während der Analyse nicht zum Aufschmelzen der Probenoberfläche kommt.

Zur Beurteilung des Einglimmverhaltens wurde mit dem Massenspektrometer der zeitliche Verlauf der Intensitäten im Peakmaximum der interessierenden Isotope verfolgt. Die in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegebenen Einglimmkurven zeigen, daß sich im allgemeinen nach ca. 4 min konstante Ionenströme einstellen. Sicherheitshalber wurde die Vorglimmzeit auf 20 min festgelegt.

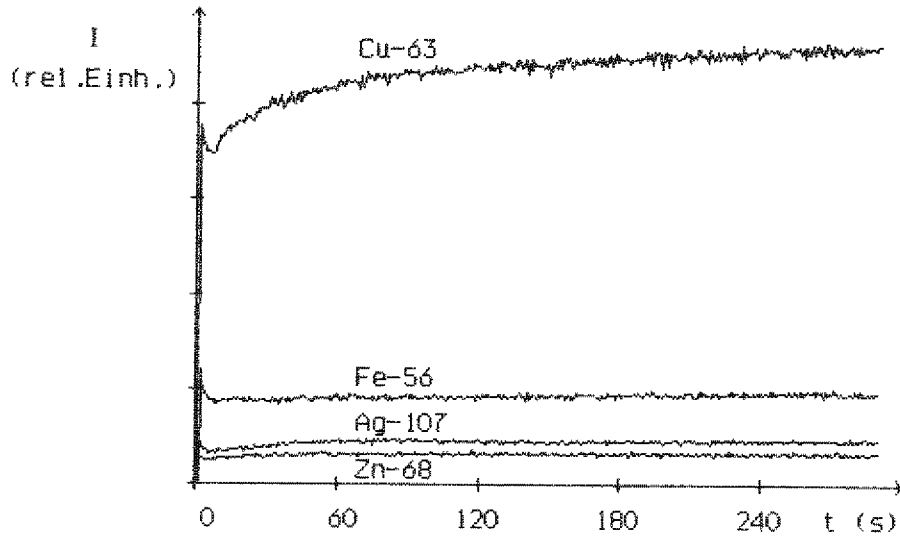


Abb.2: Einglimmkurve der kompakten Probe CuII

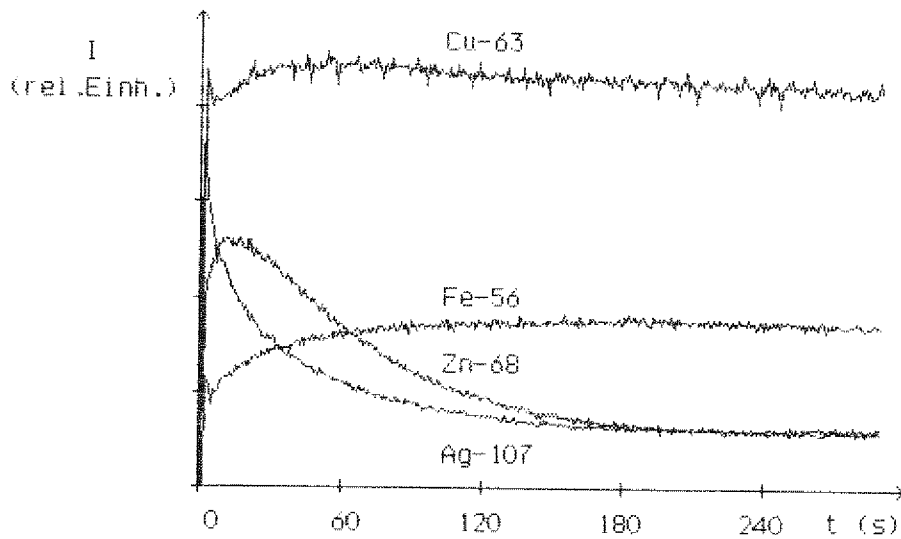


Abb.3: Einglimmkurve des Pulverpreßlings M2

4. Vergleich der Kalibrationskurven von Kompaktproben und Pulverpreßlingen

Unter den angegebenen experimentellen Bedingungen stimmen die Entladungsströme, die Matrixionenströme und die Sputterraten (3.4 µg/s) für die Kompaktproben und die Pulverpreßlinge innerhalb von ± 5 % überein.

Zur Aufstellung von Kalibrationskurven wurden alle Intensitäten untergrundkorregiert und auf den internen Standard bezogen. Die Meßergebnisse in der Massenspektroskopie sind nicht nur Funktionen der Teilchenkonzentration sondern auch der natürlichen Häufigkeit des verwendeten Isotopes. Da die Zertifikate der Normalproben und die Einwaagen der Pulverpreßlinge in Masseprozent vorliegen, erfolgte eine Umrechnung der gemessenen Intensitäten nach der Beziehung (1)

$$Y = \frac{I_{El} * a_{Ref} * M_{El}}{I_{Ref} * a_{El} * M_{Ref}} \quad (1)$$

- I - Intensität
- a - Isotopenhäufigkeit
- M - relative Atommasse
- El - zu bestimmendes Isotop/Element
- Ref - interner Standard Cu-63

Als Meßwert wird in die Kalibrationskurven jeweils der Mittelwert aus 2 Messungen zu je 5 Scans eingetragen.

Die Abbildungen 4,5 und 6 zeigen die Kalibrationskurven der Kompaktproben und Pulverpreßlinge für die Elemente Fe, Zn und Ag im linearen Maßstab. Aus den Meßwerten der Kompaktproben wurden Ausgleichsgeraden berechnet.

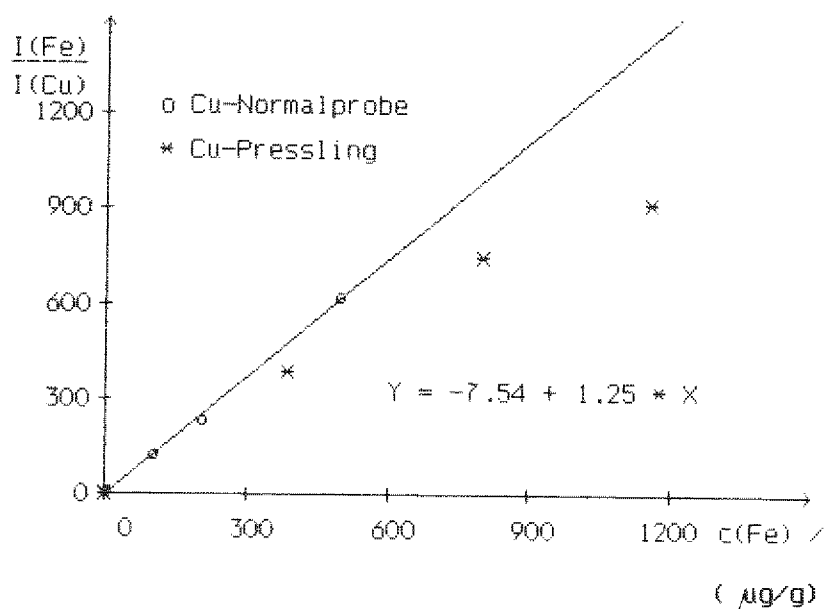


Abb. 4: GD-MS Kalibrationskurve für Fe

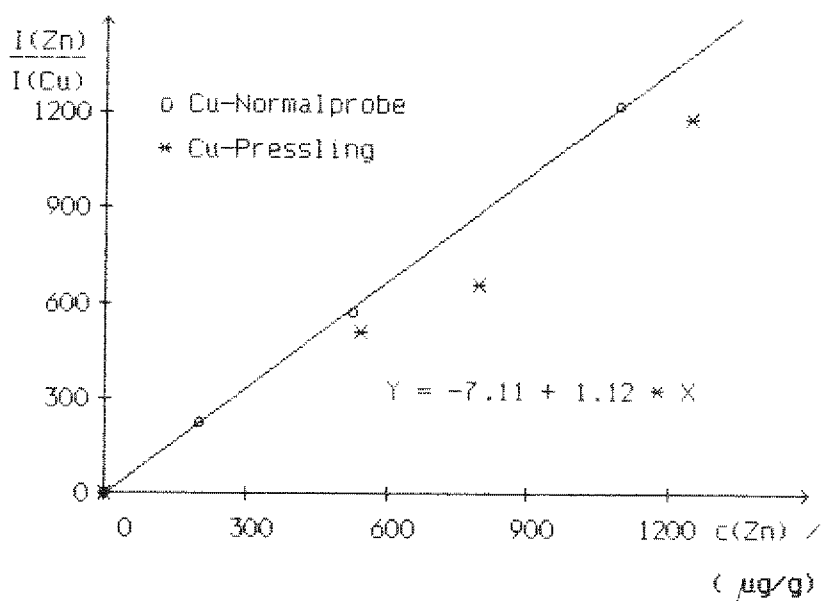


Abb. 5: GD-MS Kalibrationskurve für Zn

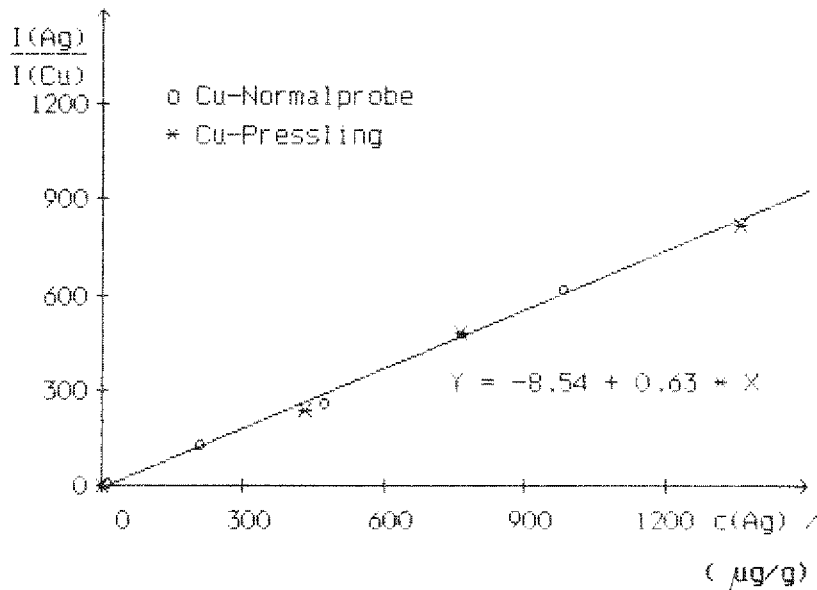


Abb. 6: GD-MS Kalibrationskurve für Ag

5. GD-OES

Die Pulver- (Tabelle 3) und Normalproben (analog Tabelle 1) wurden anschließend mit der GD-OES untersucht. Als Anregungsquelle diente eine vom ASMW der DDR in Kleinserie gefertigte Glimmentladungslichtquelle nach dem Grimmschen Prinzip. Der grundsätzlich gleiche Aufbau der Glimmlampen für die OES und die MS erlaubte es, die bei der Analyse von Pulverpreßlingen in der MS gewonnenen gerätetechnischen Veränderungen zu übernehmen (Abbildung 1).

Entsprechend unseren bisherigen Erfahrungen wurde leistungstabil mit Argon als Entladungsgas gearbeitet. Wegen der geringen Lichtintensität der Glimmentladung mußte der Argondruck nach der Intensität der Strahlung optimiert werden.

Tabelle 5 zeigt die verwendeten Parameter.

Tabelle 5: Experimentelle Bedingungen bei der GD-OES

	Kompaktproben	Pulverpreßlinge
P	90 W (stabilisiert)	90 W (stabilisiert)
U	530 V (Mittelwert)	585 V (Mittelwert)
I	171 mA (Mittelwert)	155 mA (Mittelwert)
p	1600 Pa Argon	1600 Pa Argon
Glimmfleckdurchmesser: 8 mm		
Vorglimmzeit: 3 min		
Analysenzeit 7 min		
Doppelbestimmungen, Direkt- oder Zwischenabbildung		

Für Kompaktproben und Pulverpreßlinge stellten sich unterschiedliche Entladungsbedingungen ein. Aufgrund der Leistungsstabilisierung reagierten darauf sowohl Spannung als auch Strom. Die Sputterraten ($22 \mu\text{g/s}$) stimmen trotzdem innerhalb von $\pm 5\%$ überein.

Die Spektren wurden mit dem Flangitterspektrograph PGS 2 (C. Zeiss Jena) aufgenommen. Zur Beurteilung der Homogenität des Plasmas wurden alle Aufnahmen sowohl mit Direkt- als auch mit Zwischenabbildung des Glimmflecks auf den Eintrittsspalt durchgeführt. Bei der Direktabbildung der Emissionsspektren trägt ähnlich wie bei dem verwendeten GD-MS-Gerät nur ein geringer Teil des gesamten Plasmas zum Analysensignal bei, während bei Zwischenabbildung die gesamte Fläche des Glimmfleckes ausgenutzt wird.

Zur Darstellung der Kalibrationskurven (Abb.7-9) wurden die Schwärzungen der Element- und Cu-Vergleichslinien mit der Kaiser-Transformation in Intensitätsverhältnisse umgerechnet und analog zur GD-MS linear über der Konzentration aufgetragen. Auf eine Korrektur des Untergrundes wurde verzichtet, da dieser in der GD-OES sehr gering ist und die Schwärzungs-Transformation in diesem Bereich versagt. Für die Meßpunkte der kompakten Proben wurden wiederum die Ausgleichsgeraden berechnet und eingezeichnet.

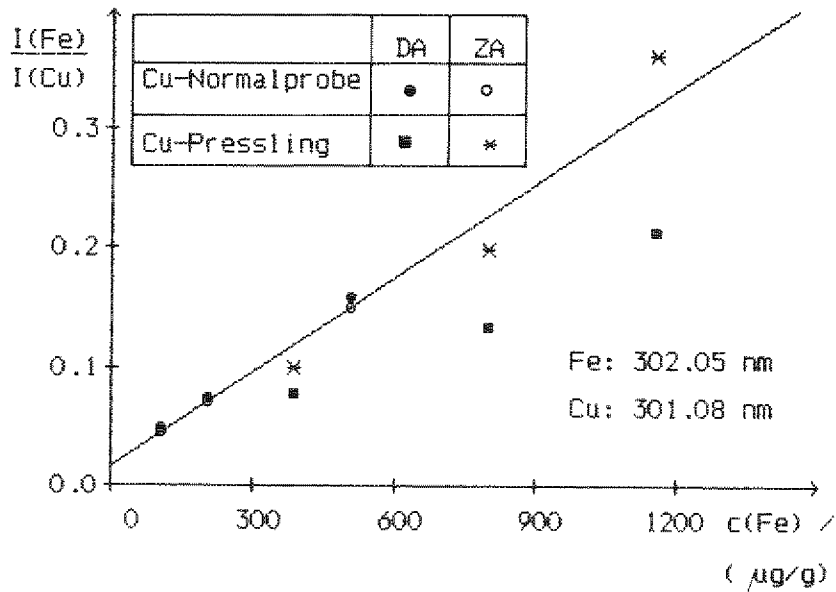


Abb.7: GD-OES Kalibrationskurve für Fe mit Direkt- und Zwischenabbildung der Spektren auf den Eintrittsspalt

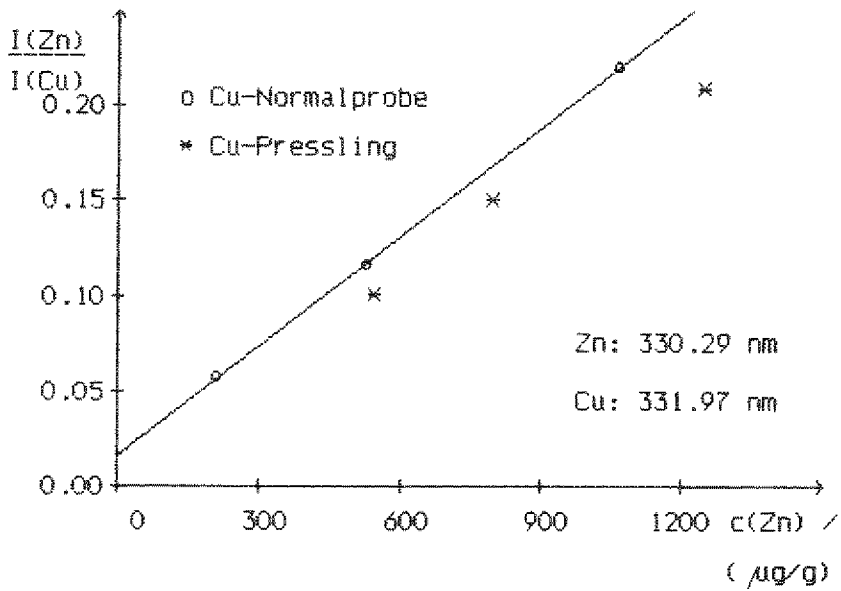


Abb.8: GD-OES Kalibrationskurve für Zn mit Zwischenabbildung

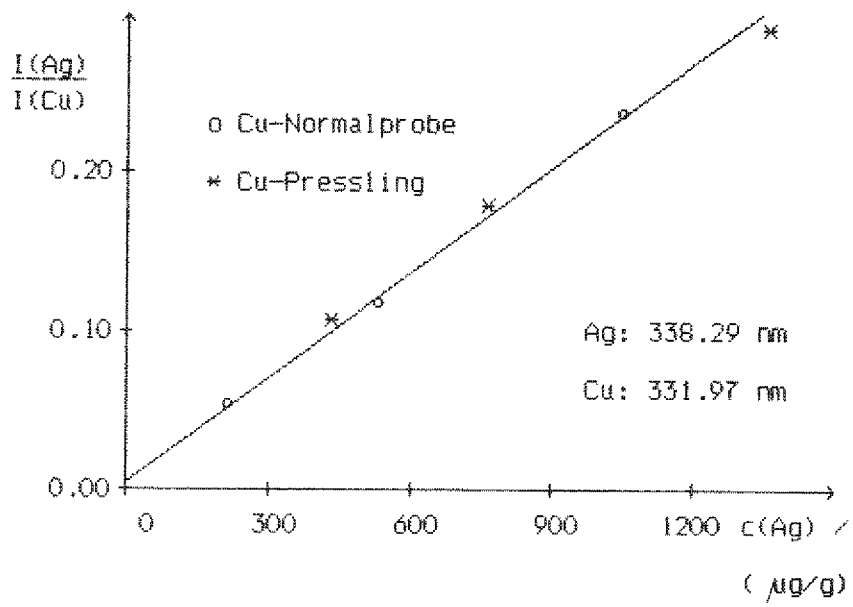


Abb.9: GD-OES Kalibrationskurve für Ag mit Zwischenabbildung

6. Schlußfolgerungen

Die Einbeziehung der gesamten Probe in den Rezipienten durch die in Abbildung 1 dargestellte Kappe beseitigt bei Pulverpreßlingen den unkontrollierten Einbruch von Luft in das Plasma. Dadurch verbesserte sich die Reproduzierbarkeit der Messungen /2/ und in den optischen Spektren traten keine Banden mehr auf.

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen werden in der GD-MS für die untersuchten Elemente Fe, Zn und Ag in Kompaktproben lineare Kalibrationskurven erhalten. Die Kalibrationskurven für Ag sind für Kompaktproben und Pulverpreßlinge identisch, und beide Probenarten können sich bei der Kalibration wechselseitig ersetzen. Die Analysenbedingungen sind in diesem Sinne optimal.

In den Kalibrationskurven von Fe und Zn liegen die Meßwerte der Pulverpreßlinge systematisch unter den Ausgleichsgeraden der Kompaktproben (Abb. 4 und 5).

Alle genannten Ergebnisse werden von der GD-OES bestätigt. Die Meßwerte von Fe und Zn in Pulverpreßlingen liegen bei der Direktabbildung wiederum systematisch unter den Ausgleichsgeraden der Kompaktproben. (In der Literatur wurden bei der GD-OES Analyse von Schichten und Pulverpreßlingen ebenfalls wesentliche Unterschiede festgestellt /5/.)

Zur Klärung der Ursachen für diese Unterschiede diente der Vergleich der OES-Ergebnisse bei Anwendung von Direkt- und Zwischenabbildung. Nur für Fe zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Abbildungsverfahrens (Abb.7). Bei der Zwischenabbildung werden die Abweichungen kleiner und streuen um die Ausgleichsgerade der Kompaktproben.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei Analytkorngrößen ab ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ die homogene Verteilung der Elemente im Plasma nicht mehr gegeben ist. Falls es die Intensität der Strahlung zuläßt, sollte man deshalb in der GD-OES von Pulverpreßlingen mit der etwas lichtschwächeren Zwischenabbildung arbeiten. In der GD-MS muß ein möglichst großer Teil des Plasmas zum Analysensignal beitragen. Unter dieser Voraussetzung lassen die Versuchsergebnisse erwarten, daß die GD-MS ebenso gut wie die GD-OES für die Analyse von Pulvern geeignet ist.

Weitere Ursachen für die insbesondere bei Zn in Pulverpreßlingen beobachteten systematischen Abweichungen vom linearen Verlauf der Kalibrationskurve können in unterschiedlicher Proben temperatur (bedingt durch das Fehlen der rückseitigen Probenkühlung bei den Pulverpreßlingen, durch unterschiedliche Probenform und Wärmeleitung) liegen. Auch Einflüsse der Probenpräparation (z.B. inhomogene Analytverteilung im Preßling) können nicht ausgeschlossen werden. Hierzu sind weitere Versuche erforderlich.

Der erstgenannte Autor dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie für die Ermöglichung eines Studienaufenthaltes.

Literatur

- /1/ H. Scholze Dissertation, ADW der DDR 1985
- /2/ U. Stahlberg, V. Hoffmann, G. Ehrlich, Konferenzband der KFA Jülich, im Druck
- /3/ N. Jakubowski, D. Stüwer, W. Vieth, Fresenius Z Anal Chem (1988) 331:145-149
- /4/ N. Jakubowski, D. Stüwer, Fresenius Z Anal Chem (1989) 335:680-686
- /5/ H. Grübmeier, E. Gyarmati, S. Mantl, M. Masurkiewicz, A. Naoumidis, X. Qui, Fresenius Z Anal Chem (1987) 329:385-389

GLOW DISCHARGE MASS SPECTROMETRY USING A QUADRUPOLE MASS ANALYSER

D.M.P. Milton, P.M. Charalambous,

VG MicroTrace Ltd, Ion Path,

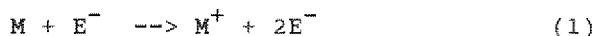
Road Three, Winsford, Cheshire. CW7 3BX. U.K.

Although glow discharge mass spectrometry (GDMS) has only recently gained attention as an analytical tool for trace analysis in solids, it is hardly a new technique. The pioneers in mass spectrometry (Thompson, Aston etc. used gas discharges as ion sources for their early mass spectrographs, and so GDMS can perhaps be said to be the oldest form of mass spectrometry.

In general terms, a glow discharge is a simple two-electrode device filled with a mobile gas such as argon in the pressure regime of 0.1 to 10 ton. A potential of a few hundred volts applied between the electrodes causes a breakdown of the gas, resulting in the formation of ions, electrons and existed atoms. Ions of the discharge gas are accelerated, by the electric field, and impinge upon the cathode, releasing a variety of secondary particles. One process which occurs is sputtering of atoms from the cathode surface, sputtering occurs when sufficient energy is transferred from the bombarding ion to the cathode lattice to overcome the surface binding energy and release a neutral atom into the discharge, and forms the basis of glow discharge analytical techniques.

Mass spectrometry relies on the analysis of ions, and so ionisation of the sputtered sample atoms is important.

The two major steps to ionisation appear to be electron impact (1) and Penning ionisation (2)



When Ar* represents an argon atom in an excited metastable state.

These ionisation processes lead to glow discharge mass spectra being relatively simple typically showing peaks due to ion of the discharge gas and sputtered atoms. At lower concentrations some diatomic ions are observed as are trace level impurities in the sample. Residual gases such as O_2 , N_2 , H_2O in the argon discharge gas can be reduced using cryo-cooling, enabling the analysis of light elements. This separation of atomisation and ionisation of the sample leads to similar elemental sensitivity and low matrix effects.

Two basic types of mass spectrometer can be used for GDMS. A double focusing magnetic sector instrument (such as the VG 9000 glow discharge mass spectrometer) offers very high sensitivity and high resolution. A quadrupole based instrument (such as the VG GloQuad) offers rapid scanning over the entire mass range. Despite possessing unit mass resolution, interferences can be avoided by choosing an alternative isotope.

Detection of ions is also an important consideration. Since in GDMS one requires to monitor ions at 100% abundance down to sub-ppm levels it is necessary to use a detector with a wide dynamic range (8 orders of magnitude or greater). The VG GloQuad is comprised of a glow discharge ion source used in over 40 VG 9000 instruments coupled to a quadrupole mass spectrometer as used in over 250 PlasmaQuad inductively-coupled plasma mass spectrometers. Ions are detected using a dual-mode detector system. A channeltron electron multiplier is used in an analogue mode to measure high ion currents and trace element ions are measured in a pulse counting mode. Calibration between the two modes is performed in the software which also drives the instrument permitting rapid analysis over the entire mass range.

Present application areas of the VG GloQuad are in the bulk analysis of solids, depth profile and thin film analysis. For bulk solids the GloQuad can offer rapid analysis over the whole mass range from Li to U from 100% to sub-ppm levels in minutes.

The analysis of troublesome light elements such as C, N, O, Si, P and S to ppm levels and below is made possible by the cryo-cooled glow discharge source which minimises possible interferences arising from atmospheric contamination. The low matrix effects associated with GDMS enable standardless semiquantitative analysis to be performed with high precision as highlighted in Table 1 below for a Ni alloy.

Table 1

Element	GloQuad Concentration	% RSD
Ni	61.36	0.2
Ti	11.85	0.5
Al	11.51	0.5
Co	7.23	0.3
Cr	5.14	0.5
Ta	0.55	1.2

Quantification with high accuracy requires the prior analysis of standard reference materials. This generates relative sensitivity factors (RSF's) for each certified element present. These RSF's can then be applied to the analysis of unknown samples to provide quantitative data, as illustrated in Table 2 below for Ni alloy standards B5967 and B5968.

Element	RSF	B5967		B5968	
		GloQuad	Certified	GloQuad	Certified
		%	%	%	%
Mg	0.30	0.04	0.04	0.05	0.06
Al	0.30	0.09	0.09	0.03	0.03
Si	0.38	0.44	0.45	0.22	0.22
Ti	1.33	0.26	0.28	0.09	0.11
Cr	0.76	15.78	16.05	15.89	16.05
Mn	0.70	0.22	0.23	0.12	0.12
Fe	0.80	7.15	7.18	7.99	8.05
Co	0.98	0.32	0.31	0.17	0.18
Ni	1.00	75.19	74.96	75.10	74.38
Cu	2.23	0.41	0.41	0.79	0.80

It is possible to obtain quantitative data at levels down to tens of ppm even for traditionally difficult elements such as boron in steel.

Many pure metals such as aluminium, copper and nickel have been successfully analysed using the VG GloQuad as have refractory metals such as tantalum and tungsten and precious metals such as gold, palladium, platinum and silver. The VG GloQuad provides full elemental coverage with very few interferences from 100% down to sub ppm levels. Samples can be accommodated as wires, rods, flat cut-offs, disks or powders.

The rapid, repetitive scanning of the quadrupole also provides advantages for depth profile and thin film analysis, enabling sub-micron depth resolution to be achieved. Quantitative analysis has been performed directly on metallic layers as thin as 50 nm on a Si substrate, shown in Table 3.

Table 3

Element	GloQuad %	Certified
Fe	47.2	44.2
Co	27.8	28.8
Gd	24.2	26.1
Tb	0.85	0.85

For such a thin metallic film, ions due to those elements are only present for 20 seconds even under the lightest of discharge conditions (which give a sputter rate of approximately 0.1 μm per minute) and so for such a study the rapid repeated scanning of the VG GloQuad is a major benefit. An added bonus is that the sputter rate can readily be increased by simply altering the discharge conditions. This enables the analysis of much thicker coatings such as those used for galvanised steels. Trace element analysis can be performed in both the coating and the substrate material.

In conclusion, the VG GloQuad, a quadrupole based glow discharge mass spectrometer, provides the analyst with full elemental coverage (including light elements) in the analysis of bulk materials. High levels of precision can be obtained (0.2% RSD for major elements, 1% RSD for minor elements and 5 - 10% for trace elements) and accurate quantitative analysis can be achieved with the prior analysis of certified standard samples. Depth profile and thin film analysis can be performed on layers down to 50nm in thickness.

Analyse von nicht-leitenden Materialien mit Hilfe von
Glimmentladungs-Spektroskopie ('GDMS')

Ulrich Greb,
VG MicroTrace Ltd., Ion Path,
Road Three, Winsford/Cheshire, CW7 3BX, U.K.

Die Ansprueche, die an moderne, technische Werkstoffe gestellt werden, z.B. in Bezug auf die mechanische Belastbarkeit auch bei hohen Temperaturen, werden immer groesser und bringen traditionelle Materialien, wie Metalle und Superlegierungen, an die Grenze der Beanspruchbarkeit.

Keramische Werkstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Temperaturbestaendigkeit und hohe chemische Resistenz aus, ihr Nachteil liegt in der Spruedigkeit dieser Werkstoffe. Die Werkstoff-Forschung versucht diese Nachteile zu mindern, indem durch die Einlagerung von Fasern in die Keramik eine Pseudoplastizitaet erzielt wird. Durch Verbundwerkstoffe koennen neue Eigenschaften bezueglich der thermischen und chemischen Belastbarkeit erzeugt werden, z.B. durch die Einlagerung keramischer Fasern in Metallen oder durch keramische Beschichtung metallischer Werkstoffe.

Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien koennen die mechanischen Eigenschaften der Materialien stark veraendern [1-4]. Die Ursachen hierfuer liegen im Auftreten von Fehlstellen im Gitter, einer generellen Veraenderung der Gittereigenschaften oder einer Anreicherung der Verunreinigungen an der Korngrenze. Eine gezielte Dotierung mit Fremdatomen wird vor allem in der Halbleiterindustrie und Elektrokeramik angewandt.

Eine Kontrolle der Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien

fuer die Keramikherstellung ist deshalb wuensenswert. Da sich die Zusammensetzung des Werkstoffes durch den Herstellungsprozess veraendern kann, ist eine Messung der Zusammensetzung des gesinterten Materials ebenfalls notwendig.

Glimmentladungs-Massenspektroskopie mit der VG 9000 hat sich auf dem Gebiet der Analyse von hochreinen Metallen und Halbleitern bewaehrt [5-8] und wird inzwischen weltweit, insbesondere in Japan, zur Qualitaetskontrolle und Werkstoff-Forschung. Mit der Entwicklung neuer Methoden kann die Glimmentladungs-Massenspektrometrie nun auch fuer nichtleitende Materialien eingesetzt werden.

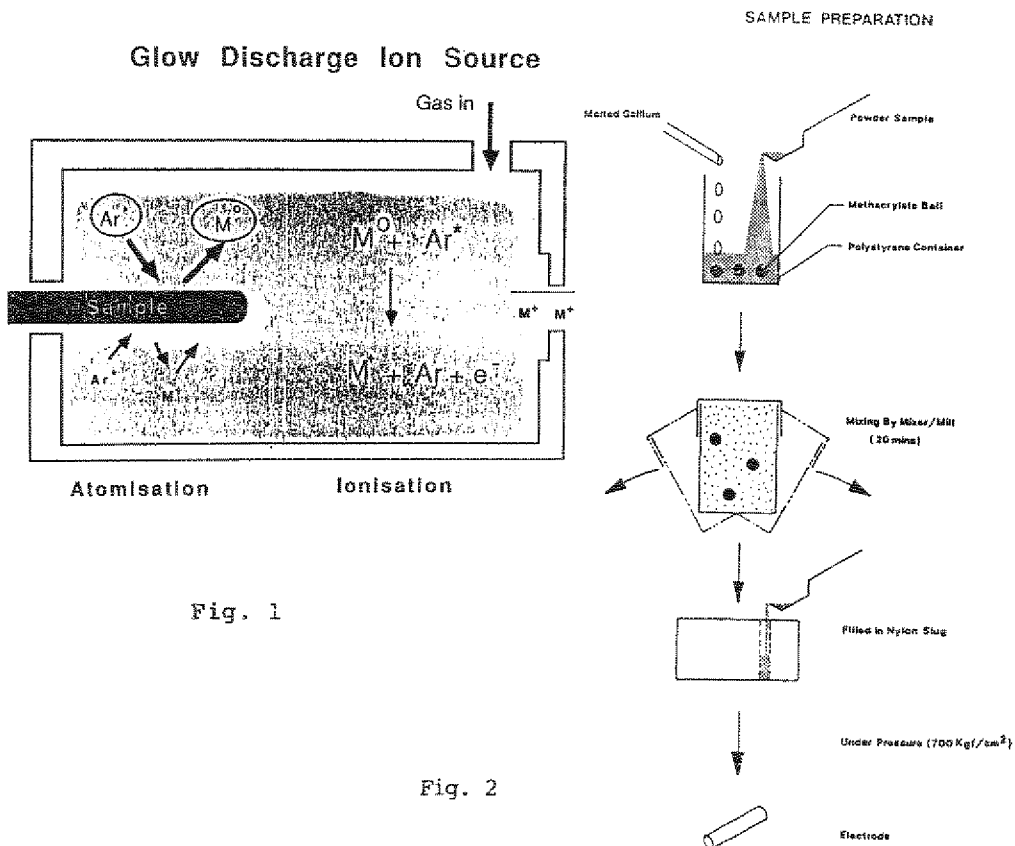
Das Instrument

Das VG 9000 ist ein hochaufloesendes Massenspektrometer mit magnetischem Sektor und elektrostatischem Analysator mit einer Massenaufloesung dM/M bis zu 10000. Die Ionenstroeme werden mit zwei gegeneinander kalibrierten Detektoren, einem Faraday-Becher fuer Elemente im Prozentbereich und einem Dalydetektor fuer Elemente bis in den ppt Bereich, gemessen. Die Detektoren sind ueber 11 Groessenordnungen linear. Zusammen mit den kleinen Matrixeffekten des GDMS erleichtert dies die Kalibrierung des Geraetes. Die Analyse kann saemtliche Elemente des periodischen Systems erfassen. Das Geraet eignet sich auch zur Tiefenprofilanalyse von beschichteten Proben, da die Oberflaeche gezielt abgetragen wird. Die Steuerung des Massenspektrometers, die Datenerfassung und Datenbearbeitung erfolgt ueber einen Computer.

Messungen

1. Nichtleitende Pulver

Bei der GDMS dient die Probe als Kathode einer Gasentladung (Fig. 1), aus der die Ionen extrahiert und nachgewiesen werden. Es ist daher notwendig, die Pulver in eine geeignete leitfähige Form zu bringen. Dies geschieht am besten durch Mischung mit einem geeigneten hochreinen metallischen Bindemittels, wie z.B. Ag Pulver oder flüssigem Ga (Fig. 2). Das Pulvergemisch wird dann mit Hilfe einer Presse in die Form eines Staebchens gebracht und kann sodann gemessen werden. Eventuelle Verunreinigungen des Bindemittels koennen von den erhaltenen Konzentrationen der Verunreinigungen abgezogen werden.



In der Messung wird der integrierte Strom fuer ein Element in Relation gesetzt mit dem integrierten Strom fuer die Matrix. Diese Verhaeltnisse ('IBR'= Ion Beam Ratio) sind die Rohdaten. Durch die niedrigen Matrixeffekte geben die Rohdaten die korrekten Konzentration bis auf einen Faktor drei richtig wieder. Fig. 3 zeigt die Reproduzierbarkeit der Messung von Verunreinigungen in Aluminiumoxyd. Es wird die Standardabweichung fuer eine Messreihe von 5 Messungen dargestellt. Der Grad der Verunreinigung in diesen Pulvern war relativ hoch, sodass Silber als Bindemittel benutzt werden konnte. Die Standardabweichung ist in den meisten Faellen besser als drei Prozent.

REPRODUCIBILITY OF MEASUREMENTS		
Impurities in Alumina		
ELEMENT	AVERAGE	REPRODUCIBILITY % Std Deviation (n-1)
Li	13	3.4
N	1	22.5
Na	2430	3.0
Si	51	1.6
S	30	3.5
Ca	56	1.2
Ti	71	1.1
V	44	0.9
Fe	175	1.4
Ga	30	1.8
n = 10		

Fig. 3

Zur Kalibrierung des Geraetes werden Referenzproben gemessen und die zertifizierten Konzentrationen gegen die gemessenen IBR aufgetragen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden erhaelt man Normierungsfaktoren ('RSF'=Relative Sensitivity Factor'). Figs. 4 bis 6 zeigen Kalibrierungskurven fuer Natrium, Titan und Schwefel in Aluminiumoxyd fuer eine Reihe von Referenzproben.

Isotopenverduennung kann benutzt werden um die Linearitaet des Nachweises bei geringen Konzentrationen zu ueberpruefen. Fig. 7 zeigt eine Kalibrierungskurve fuer Schwefel, bei der Schwefelisotope als getrennte Elemente behandelt werden und man so Kalibrierungspunkte bei niedrigen Konzentrationen bekommt. Die Linearitaet der Kurve zeigt sich so ueber mehrere Groessenordnungen.

Fig. 4 Na Concentration In Alumina

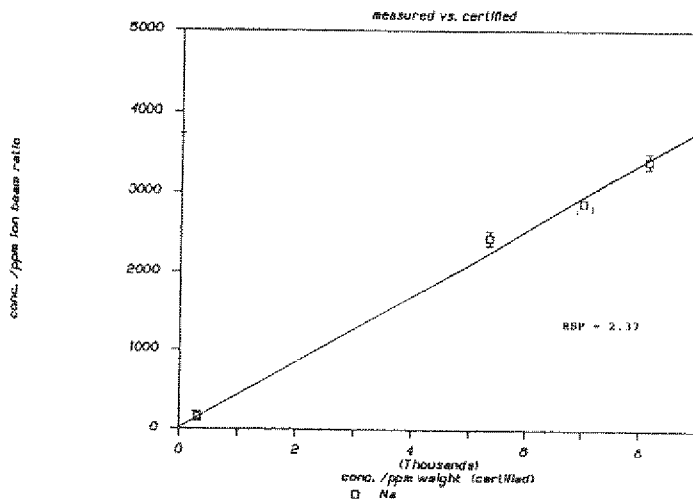
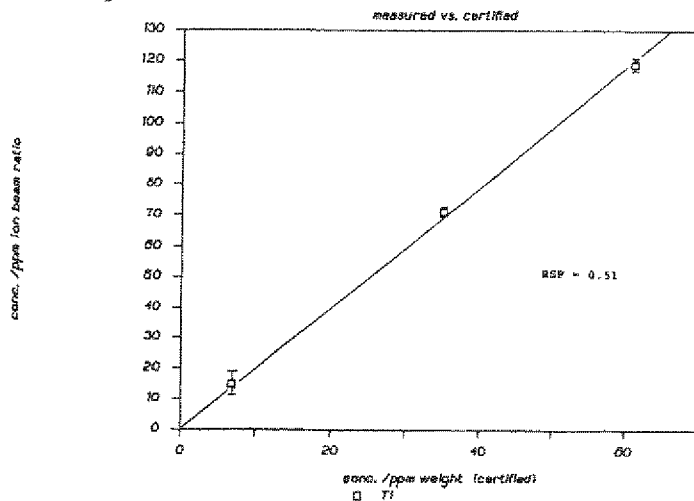


Fig. 5 TI Concentration In Alumina



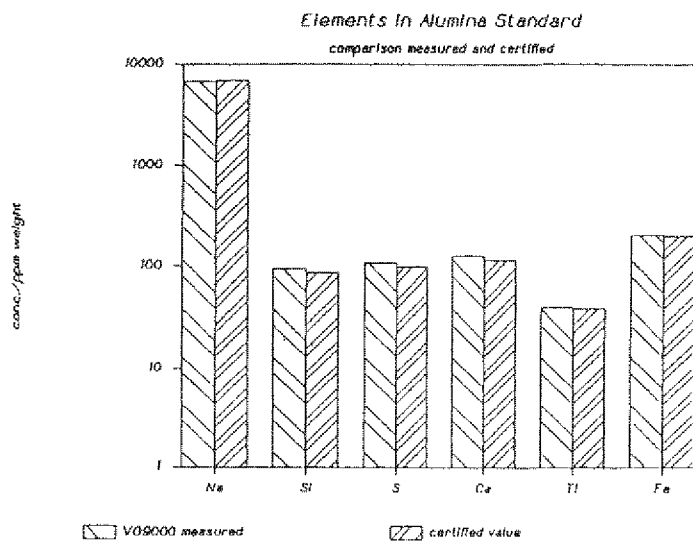


Fig. 8

Mit einer Integrationszeit von 30s pro Element sind die Detektionsgrenzen fuer eine Reihe von Elementen besser als 10ppb (Fig. 9). Wird die Integrationszeit auf 150s erhoehrt, sind die Grenzen besser als 5ppb (Fig. 10).

DETECTION LIMITS IN ALUMINA		DETECTION LIMITS IN ALUMINA	
ELEMENT	DETECTION LIMIT/ PPB WEIGHT	ELEMENT	DETECTION LIMIT/ PPB WEIGHT
Li	< 10	Li	< 1
Si	< 10	Si	< 5
S	< 13	S	< 5
Ti	< 10	Ti	< 5
V	< 5	V	< 1
Zn	< 10	Zn	< 2
Ga	< 5	Ga	< 2
Integration time per element - 30s		Integration time per element - 150s	
High impurity levels $\Rightarrow$ ultimate detection limits unnecessary.			
Fig. 9		Fig. 10	
VG 9000		VG 9000	

Fig. 6 S Concentration in Alumina

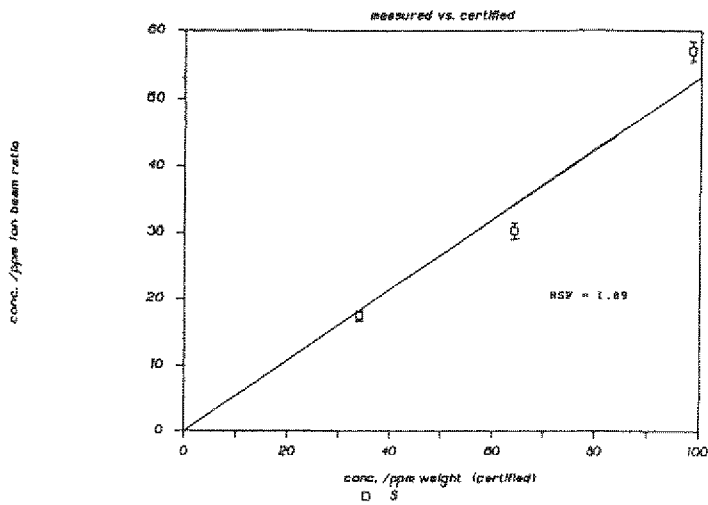
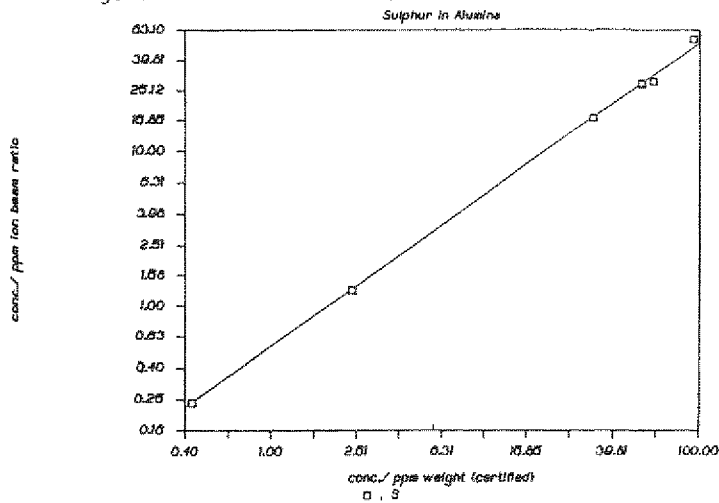


Fig. 7 Isotopic Calibration



Fuer Fig. 8. wurde eine weitere Referenzprobe gemessen und die Rohdaten mit den vorher bestimmten RSFs korrigiert. Die Ergebnisse werden mit den zertifizierten Werten verglichen. Wie zu erkennen ist, stimmen die gemessenen Werte sehr gut mit den zertifizierten Konzentrationen ueberein.

Auch der Sauerstoffanteil in Aluminiumoxyd kann akkurat bestimmt werden. Die IBR fuer Sauerstoff bei drei verschiedenen Pulverproben kann mit der stoechiometrische ermittelten Konzentration verglichen werden und erhaelt daraus einen RSF (Fig. 11). Werden die Rohdaten der Messung auf diese Weise normiert, ergibt sich ein Sauerstoffanteil, der mit dem stoechiometrisch ermittelten sehr gut uebereinstimmt.

Fig. 11

RSF FOR OXYGEN IN ALUMINA POWDER
RSF derived from 3 standards = 36.3 Contents of elements in alumina: Al = 52.9% by weight O = 47.1% by weight Apply RSF to 'unknown': Al = 52.4% by weight O = 47.6% by weight Accuracy 2.2% VG 9000

Diese Methode ist natuerlich auch fuer andere nichtleitende Materialien anwendbar, wie z.B. hochreines Phosphor, das in der Halbleiterindustrie Anwendung findet. Fig. 12 zeigt eine Analyse von Phosphor fuer eine Reihe von Elementen, von Li ueber S und Cl bis zu U.

Fig. 12

**THE ANALYSIS OF PHOSPHORUS
USING THE VG 9000**

ELEMENT	5N5 PHOSPHORUS CONCENTRATION PPBA
Li	<7
Na	<12
Mg	10
S	170
Cl	<70
Fe	<26
Cu	<8
Se	<30
Te	<3
Hg	<3
U	<0.1

2. Keramikkoerper

Nichtleitende Keramikkoerper koennen durch zwei Methoden analysiert werden. Einerseits koennen sie zu einem Pulver gemahlen werden, was jedoch die Gefahr der Kontaminierung mit sich bringt. Andererseits koennen sie mit der hier vorgestellten Methode der Sekundaerkathode analysiert werden. Fig. 13 zeigt die Anordnung. Die Probe wird mit einer Maske, die aus einer Metallscheibe mit einem Loch besteht, belegt und in eine Haltevorrichtung gebracht. Diese Anordnung wird dann gegen die Flachzelle gepresst. Die Entladung findet zwischen der Maske bzw. Sekundaerkathode und der Wand der Zelle als Anode statt. Durch das Loch in der Maske, das sich in der Mitte der Entladung befindet, wird zusaetzlich zum Material der leitenden Maske auch Material von der nichtleitenden Probe gesputtered und in der Entladung ionisiert.

Insulator Analysis

Secondary cathode method

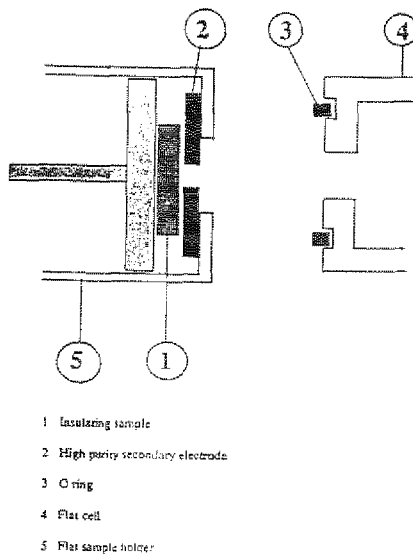


Fig. 13

Fig. 14 zeigt die Rohdaten einer Analyse von Glas verglichen mit der chemischen Zusammensetzung. Es ist zu erkennen, dass die IBR gut mit den zertifizierten Werten uebereinstimmt, d.h. die RSFs weichen nur geringfuegig von eins ab.

Fig. 15 zeigt eine Spurenanalyse von Glas. Die Rohdaten stimmen wiederum gut mit den zertifizierten Werten ueberein.

ANALYSIS OF GLASS

Element	VG 9090 ppm IBR	Certified Value ppm weight
B	88	<130
Na	350000	361000
Mg	99000	70600
Al	14000	10100
S	2300	2800
K	6000	8700
Ca	230000	212000
Ti	770	720
G	17	<7.3
Mn	92	92
Fe	1900	<1701
Ba	9.2	<960

Fig. 14

DIRECT ANALYSIS OF
SRM 612 GLASS

Minors

ELEMENT	CERT ANALYSIS	GDMS ANALYSIS
Rb	57.3	44.4
Sr	143	137.3
Ag	40.1	12.7
Pb	70.3	32.3
Th	68.9	40.1
U	68.2	40.4

Fig. 15

Zusammenfassung

Die Spurenanalyse von Materialien mit Hilfe von VG9000 GDMS ist erfolgreich auf nichtleitende Materialien ausgedehnt worden.

Die Ausgangsmaterialien fuer die Keramikherstellung koennen mit Hilfe von metallischen Bindern auf die Zusammensetzung und auf Spurenelemente untersucht werden.

Die Untersuchung von Aluminiumoxyd ergab gute Reproduzierbarkeit und hervorragende Uebereinstimmung mit zertifizierten Werten.

Wie bei Metallen und Halbleitern sind die Kalibrierungskurven linear.

Die Sauerstoffkonzentration konnte stoechiometrisch richtig wiedergegeben werde.

Die Detektionsgrenzen sind besser als 1 ppb.

Nichtleitende Keramikkoerper koennen direkt mit Hilfe der Sekundaerelektroden-Methode untersucht werden.

Die Rohdaten fuer Verunreinigungen in Glaesern weichen nur geringfuegig von den Verunreinigungskonzentrationen ab.

Detektionsgrenzen von 10 ppb sind erreichbar.

Weitere Anwendungsmoeglichkeiten sind die Tiefenprofilanalyse von geschichteten Keramiken oder Oxydschichten auf Metalloberflaechen.

Wir moechten uns bei VAW/ Bonn fuer die Bereitstellung von Aluminiumoxyd-Referenzproben und bei A. Mykytuik, NRC, fuer die Bereitstellung eines Teils der angefuehrten Daten bedanken.

Literatur

1. R. Stevens, 'Zirconia and Zirconia Ceramics', Publ.: Magnesium Elektron Ltd.
2. J.P. Sing (1988), Advances Ceramics Materials, 3.1
3. N. Claussen (1982), Z. Werkstofftechn. 13, 185-196
4. W. Kroenert, E. Steinmetz (1988), Vortragsveroeffentlichungen, Haus der Technik e.V. Essen, Heft 440
5. N.E. Sanderson, E.Hall, J. Clark, P. Charalambous and D. Hall (1987), Mikrochem. Acta I, 275-290
6. G. Kudermann (1988), Fresenius Z. Anal. Chem., 331:697-706
7. M. Grasserbauer (1987), Mikrochem. Acta, I, 291-319
8. J. Clark, A. Walsh and D. Wheeler, (zur Veroeffentlichung eingereicht), "The Analysis of Steels by Glow Discharge Mass Spectrometry"

SCHICHTANALYSE AN TECHNISCHEN WERKSTOFFEN MITTELS GLIMMENTLADUNGSSPEKTROSKOPIE

R. Jährling

Amt für Standardisierung, Meßwesen und Warenprüfung
Fachgebiet Metallurgische Normalproben
PSF 233, DDR - 3010 Magdeburg

1. Einführung

In der DDR werden vom Amt für Standardisierung, Meßwesen und Warenprüfung (ASMW) eine ganze Reihe verschiedener Normalproben (zertifizierte Referenzmaterialien) für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete bereitgestellt /1/:

- Metallurgische Normalproben für die chemische Analyse
- Normalproben zur Bestimmung von Gasen in Metallen
- Metallurgische Normalproben für die spektrographische und spektrometrische Analyse
- Normalproben für Gesteine und Minerale
- Normalproben für die spektrometrische Ölanalyse
- Normalproben für Ionenaktivitäten und die Maßanalyse
- Normalproben für wärmephysikalische Parameter
- Normalproben für Dichte und Viskosität
- Radioaktive Normalproben
- Normalproben für elektrische und magnetische Stoffparameter

Die Entwicklung metallurgischer Normalproben erfolgt im Rahmen der metrologischen Forschung seit mehr als drei Jahrzehnten in enger Zusammenarbeit zwischen dem ASMW und den chemischen und spektrochemischen Laboratorien der Industrie in der DDR und den Ländern Osteuropas /2/.

Die zur Zertifizierung metallurgischer Normalproben erforderlichen Ringanalysen werden nach wie vor im wesentlichen mit klassischen naßchemischen Analysenverfahren realisiert. Sie gewährleisten im hohen Maß die Richtigkeit der Ergebnisse, sind aber sehr zeit-, material- und personalintensiv. Schon heute ist es unumgänglich, diese Verfahren verstärkt durch rationelle atomspektroskopische Methoden sowohl der Flüssigkeits- als auch der Festkörperanalytik zu ergänzen. Insbesondere muß auf solche Methoden zurückgegriffen werden, die präzise und richtige Analysenwerte liefern und - im Hinblick auf die umfangreichen analytischen Voruntersuchungen des Normalprobenausgangsmaterials wie Homogenitätsprüfungen und Tiefenprofilanalysen - eine schnelle Durchführung von Verteilungsanalysen gestatten.

Auf Grund des besonderen Anregungsmechanismus bietet die Probenanregung mittels Glimmentladung gute Voraussetzungen für eine Anwendung in der Normalprobenanalytik.

2. Gerätesystem Glimmentladung

Die Anwendbarkeit der anomalen Glimmentladung für die optische Spektralanalyse sowie erste Konstruktionen einer derartigen Lichtquelle gehen auf GRIMM /3/ zurück. Nachfolgend wird ein Gerätesystem für die anomale Glimmentladung vorgestellt, das gemeinsam vom ASMW und vom Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle Freiberg unter Mitwirkung des Zentralinstitutes für Festkörperphysik und Werkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften Dresden entwickelt und von zehn weiteren Betrieben, Hochschulen und Akademieinstituten in der DDR gefertigt wurde /4/.

Das Gerätesystem besteht aus Lampenteil, Versorgungseinheit und Anregungsgerät.

Lampenteil

Kernstück des Lampenteiles ist der Anodenkörper. Dieser nimmt das Anodenrohr auf, in dem sich die Glimmentladung ausbildet. Die dem Anodenkörper elektrisch isoliert aufgesetzte, wasser-gekühlte Kathodenplatte bildet die Probenunterlage. Die Probe selbst, die elektrisch leitend sein muß, und ihr Kühlkörper werden von einem Stempel gehalten. Den rückseitigen Abschluß des Anodenkörpers bildet ein Quarzfenster, durch das die Strahlung austreten und spektral zerlegt werden kann. Die rohrförmige Anode steht der ebenen Kathode so nahe gegenüber, daß der Abstand zwischen beiden kleiner ist als die mittlere freie Weglänge eines Elektrons bei dem betreffenden Druck. Auf diese Weise wird die Entladung an der Stirnfläche unterdrückt und auf ein Gebiet auf der Kathode begrenzt, das dem inneren Querschnitt des Anodenrohres entspricht. Der zur Entladung im Anodenkörper nötige Unterdruck wird mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe erreicht, als Arbeitsgas dient Argon. Die selbständige, anomale Glimmentladung verlangt definierte und reproduzierbare Druckverhältnisse im Entladungsraum und Ringspalt. Diese werden über eine mit Magnetventilen untersetzte Saugführung realisiert.

Versorgungseinheit

Die Versorgung des Entladungskörpers mit Argon, Kühlwasser und Preßluft übernimmt eine separate Geräteeinheit. Im unteren Teil des Versorgungsschranks befindet sich die zweistufige Drehschieber-Vakuumpumpe. Die Kontrolle des umlaufenden Kühlwassers übernimmt ein Wasserwächter, der sich im Ablaufstrang befindet. Zu- bzw. Abschaltung der Hilfsmedien erfolgen durch Magnetventile.

Anregungsgerät

Das Anregungsgerät ist für zwei Arbeitsbereiche, die obere Grenzwerte von 1 kV und 1 A bzw. 2 kV und 0,5 A zulassen, ausgelegt und kann im Dauer- oder Impulsbetrieb gefahren werden. In den Gestelleinschüben - Steuer- und Reglereinschub, Netzbedienfeld, Ventilsteuerung, Wechselspannungsregler, Hochspannungseinschub - des EGS-Typengehäuses sind die für den Betrieb der Glimmentladung nötigen Baugruppen einschließlich der Sicherheitskreise und Anzeige- wie Überwachungsschaltungen untergebracht.

Der Digitalteil des Steuer- und Regeleinschubs steuert den Arbeitsablauf - Bereitschaft, Vorglimmphase, Belichtungsphase - und stellt die für den Impulsbetrieb erforderlichen Signale bereit. Für Dauer- oder Impulsbetrieb wird der Programmablauf durch Zeitvorwahl bzw. Impulsvorwahl bestimmt. Der Analogteil gestattet die wahlweise Einstellung der Regelungsarten "Spannungsregelung", "Stromregelung" oder "Leistungsregelung". Der Sollwert für Vorglimm- und Belichtungsphase ist durch zwei Wendelpotentiometer vorgebar.

Die Steuerlogik ist im Einschub Ventilsteuerung untergebracht. Den Schaltvorgang für die Magnetventile übernehmen Thyristoren, die über eine Graetz-Gleichrichtung den Ventilen vorgeschaltet sind. Die logische Verknüpfung der Funktionsgruppen erfolgt nach einem Programmablaufplan.

Der Wechselspannungsregler dient zur Stabilisierung der Heizspannung der im Hochspannungseinschub als Regelstrecke eingesetzten Sendetetroden.

Der Hochspannungseinschub enthält das Stellglied des Regelkreises der Stromversorgung für die Glimmentladung, den Drehstrom-Hochspannungstransformator, die Bewertungs- und Entladeschaltungen, die Sicherheitskreise, den Anpassungsverstärker, die Lüfter und alle zum Betrieb der Regelstrecke notwendigen Spannungsquellen.

Bei Erfüllung der durch die Sicherheitskreise vorgegebenen Bedingungen wird die Hochspannungsverriegelung freigegeben,

die Entladungsstrecke kann gezündet werden. Ein vierstelliges Zifferntableau zeigt bei der Betriebsart "Dauer" die abgelaufene Zeit in Sekunden bzw. bei der Betriebsart "Impuls" die Anzahl der abgelaufenen Perioden an. Nebenentladungen im Entladungsraum und/oder elektrische Durchbrüche im Ringspalt lassen sich mit einem Oszilloskop sichtbar machen. Weitere technische Daten des Gerätesystems sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:

Technische Parameter des Gerätesystems Glimmentladung

Lampenteil:

- Quarzaustrittsfenster,
- wassergekühlte Probenauflagefläche,
- druckluftbetriebene Anpressvorrichtung,
- auf 0,01 kPa einstellbarer Arbeitsgasdruck,
- auswechselbares Anodenrohr,
- variierbarer Elektrodenabstand

Anregungsgerät:

- EGS - Gehäuse,
- Spannung und Stromstärke stufenlos regelbar bis 1 kV; 1 A oder 2 kV; 0,5 A,
- Strom-, Spannungs- und Leistungsstabilisierung,
- Dauer- und Impulsbetrieb,
- Vorglimmphase bis 990 s oder 990 Impulse, programmierbar in 10-s-Schritten oder 10 Impulsschritten,
- Glimmphase bis 9990 s oder 9990 Impulse, programmierbar in 10-s-Schritten oder 10 Impulsschritten,
- Tastverhältnis Puls/Pause von 100 ms bis 1000 ms getrennt einstellbar in 100-ms-Schritten,
- Anzeige des Betriebsablaufes durch vierstelliges LED-Display in Sekunden bzw. Impulsen

Versorgungseinheit:

- EGS - Gehäuse
- Einpumpenabsaugsystem mit zweistufiger Drehschieberpumpe, Förderleistung: 15 m³/h,
- Signalisierung der Schaltschritte im Ventilsteuerkreis,
- Wasserströmungswächter,
- Anschluß an Argon, Preßluft und Kühlwasser über Ermeto-Verschraubungen

3. Schichtanalyse im technologischen Prozeß

Bei vielen technologischen Prozessen besitzen Oberflächenreaktionen einen besonderen Stellenwert, da sie beträchtlich die Weiterbearbeitung von Erzeugnissen beeinflussen können. Kenntnisse über die Vorgänge an Metalloberflächen sind unerlässlich, um Oberflächen vor Zerstörung (Korrosion) zu schützen, Oberflächen zwecks Vergüten zu behandeln oder sie für technische Prozesse (z.B. Katalyse) einzusetzen. Für den Werkstofftechniker ist es daher wichtig, die chemische Zusammensetzung von Oberflächen bzw. aufgetragenen Schichten in jeder Phase eines technologischen Prozesses bis hin zum Finalzustand verfolgen zu können (Tabelle 2). Die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) stellt dazu eine in den Fertigungsprozeß integrierbare Analysenmethode dar, die schnell und zuverlässig Aussagen zur Qualitätskontrolle liefert. Die GDOES ist ein atomspektroskopisches Verfahren, durch das es möglich ist, Oberflächen und oberflächennahe Schichten elektrisch leitender Proben im Bereich von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ zu untersuchen und so die Zusammensetzung der Probe in Abhängigkeit von der Schichttiefe zu ermitteln. Die Glimmentladungsspektroskopie bildet ein wichtiges Bindeglied zwischen den oberflächenempfindlichen Methoden (Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Auger-Elektronen-Spektroskopie, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie und Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse), wo nur Schichten von einigen Nanometern bis wenige Mikrometer analysiert werden können, und den Verfahren, die wesentlich mehr Material abtragen (z.B. mechanischer Abtrag).

Tabelle 2

Anwendungsmöglichkeiten der GDOES auf technologische Prozesse

Material	Schicht	Analysierte Elemente	Aussage
Stahl	Ti(C,N) PVD-TiN	Fe, C, N, Ti	Schichtdicke Zusammensetzung
Stahl- blech	Zn, Ni SiO ₂	Fe, Cr, Si, Na, Zn	Schichtdicken bei Beschichtungen
Stahl- blech	Oxid- schich- ten	Mn, Al, P, O, Cr, Si	Entstehung von Oxid- schichten beim Glüh- prozeß
Stahl- blech	Anreiche- rung von Mn, Cr	Mn, Cr, Fe	Anreicherung von Mn und Cr durch Wärme- behandlung
Al-Blech	Oxid- schicht	Al, Mn, Cu, Mg, O	Oxidschicht auf Al Mg-Anreicherung
Stahl	Anodische Korrosion	Fe, Cr, Mo	Änderung der Zusam- mensetzung durch anodische Oxidation
Stahl	Entkohlungs- schicht	C, Fe	Messung der Ent- kohlungstiefe
Stahl- blech	C	C, Fe	Dicke von prozeßbe- dingten C-Schichten auf Stahlblech
Stahl	Mn-Anreiche- rung	Mn, Fe	Mn-Anreicherung durch mechanische und ther- mische Behandlung von Stahl

Die GDOES wurde bisher fast ausschließlich für qualitative sowie quantitative Analysen homogener Metallproben eingesetzt. Die Quantifizierung von Konzentrations-Tiefenprofilen ist dagegen noch mit Schwierigkeiten verbunden und wirft eine Reihe von Fragen auf, die bis jetzt kaum beantwortet wurden. Dazu zählen z.B. die Symmetrie der Glimmentladung, die Einbeziehung des Rauigkeitsprofils in die Korrektur sowie die Berücksichtigung unterschiedlicher Eindringraten bei der Analyse von Metall-Schicht-Systemen.

4. Experimentelle Untersuchungen

In Zusammenarbeit mit dem Bereich Werkstofftechnik der TU Magdeburg erfolgte die Versuchsplanung in Richtung folgender Problemstellungen /5, 6/:

- Beeinflussung des Sputterprozesses durch Werkstoffart und Gefügezustand
- Selektiver Abtrag der Probenoberfläche, selektive Redeposition
- Informationstiefe
- Übergangsverhalten Schicht - Matrix
- Grenzen des Verfahrens

Neben dem bereits beschriebenen Gerätesystem Glimmentladung kam als Empfängersystem ein Emissionsspektrometer ARL 33 000 C zum Einsatz, dessen Funkenstativ durch die Glimmentladungsanregung ersetzt wurde. Die technischen Parameter des Spektrometers gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3:

Technische Parameter des Emissionsspektrometers

Typ:	ARL 33 000 C, Vakuumversion
Optik:	Konkavgitter-Spektrometer in PASCHEN-RUNGE-Aufstellung, Gitterkrümmungsradius: 1 m, Gitterteilung: 2160 Furchen pro mm, reziproke Dispersion: 0,463 nm/mm nutzbarer Spektralbereich: 170 nm bis 407 nm
	Primärspaltbreite: 20 μm Sekundärspaltbreiten: 50 μm und 75 μm
Empfängersystem:	1 Bezugs-SEV für 4 Referenzlinien, 1 Meß-SEV für 38 Analysenlinien, Integrationszeiten: 5 s, 10 s, 15 s, 20 s
Vakuumsystem:	zweistufige Drehschieberpumpe, Förderleistung: 5,1 m ³ /h
Rechner:	PDP 11/04 mit Kassetteneinheit

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Analysenbedingungen.

Tabelle 4: Analysenbedingungen

Anodenrohrinnendurchmesser:	8 mm
Entladungsgas:	Argon
Argondruck:	1,33 kPa
Sputterzeit:	100 s, 300 s, 500 s
Arbeitsbereich:	2 kV / 0,5 A
Betriebsart:	Dauerbetrieb
Stabilisierung:	U = 1000 V
Probenvorbereitung:	Schleifpapier 20WPD23 Nennkornbereich 200 bis 250 μm

In Tabelle 5 sind die untersuchten Werkstoffe und Schichtsysteme angegeben.

Tabelle 5: Untersuchte Werkstoffe und Schichtsysteme

- 1 - C 45, gehärtet
- 2 - C 45, gehärtet, bei 100 °C angelassen
- 3 - C 45, gehärtet, bei 300 °C angelassen
- 4 - C 45, gehärtet, bei 600 °C angelassen
- 5 - C 45, normalgeglüht
- 6 - C 45, grobkorngeglüht
- 7 - C 45, weichgeglüht
- 8 - 08Ch18N12T
- 9 - X8CrNiTi 18.10
- 10 - Al, reinst
- 11 - Messing, CuZn40
- 12 - Cu, reinst
- 13 - Cu auf C 45 (d_{Cu} ca. 0,5 und 1,5 μm)
- 14 - Ni auf C 45 (d_{Ni} = 25; 27; 37 und 47 μm)
- 15 - Ni auf Cu auf C 45 (d_{Ni} = 15 und 21 μm , d_{Cu} ca. 1,5 μm)
- 16 - Al auf FeAl₃ auf FeAl₅ auf St 38

Die Schichtsysteme wurden durch Bedampfen mit Kupfer in einer Hochvakuumbedampfungsanlage sowie durch galvanisches Vernickeln in einem Elektrolyt aus NiSO₄ (250 g/l), NiCl₂ (45 g/l), H₃BO₃ (30 g/l) und einem pH-Wert von 4,5 bis 5,5 bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm² hergestellt.

Die Aluminiumschicht wurde durch Feueraluminierung auf die Stahlmatrix St 38 aufgebracht.

4.1. Materialabtrag bei verschiedenen Werkstoffen

Der Sputterprozeß ist abhängig von den Entladungsparametern (I, U, p, Gasart), Probenwerkstoff und Gefügezustand. Die Entladungsparameter wurden konstant gehalten, es stellte sich lediglich eine materialspezifische Stromstärke I bei konstanter Spannung U ein. In Tabelle 6 ist die sich einstellende Stromstärke bei den verschiedenen Werkstoffen dargestellt.

Tabelle 6: Stromstärke I bei verschiedenen Werkstoffen
(U = 1000 V, $p_{\text{Argon}} = 1,33 \text{ kPa}$)

Werkstoff nach Tab.5	1	2	3	4	5	6	7
I/mA	154	159	159	157	161	161	162

Werkstoff nach Tab.5	8	9	10	11
I/mA	153	149	274	185

Zur Beurteilung der Sputter- und Eindringraten sind die durch Wägen und Ausmessen mit einem Tastschnittgerät erhaltenen Werte für q, Q, w, W für verschiedene Werkstoffe in Tabelle 7 dargestellt. Dabei handelt es sich um Mittelwerte der nach 100 s, 300 s und 500 s Sputterzeit errechneten Werte.

Tabelle 7: Sputter- und Eindringraten bei verschiedenen Werkstoffen

Werkstoff nach Tab.5	Sputterrate $\bar{q}$ ($\mu\text{g s}^{-1}$)	reduzierte Sputterrate $\bar{Q}$ ($\mu\text{g A}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Eindringrate $\bar{w}$ ($\mu\text{m s}^{-1}$)	reduzierte Eindringrate $\bar{W}$ ($\mu\text{m A}^{-1}\text{s}^{-1}$)
1	18	119,22	0,048	0,303
2	20	139,33	0,051	0,320
3	18	114,15	0,047	0,300
4	20	129,06	0,052	0,298
5	22	136,84	0,056	0,347
6	20	127,80	0,052	0,325
7	22	138,14	0,057	0,351
8	31	195,69	0,079	0,497
9	26	166,02	0,065	0,421
10	18	66,28	0,134	0,491
11	115	621,62	0,269	1,456

4.2. Untersuchungen zur Kratergeometrie

Die mit dem beschriebenen Gerätesystem Glimmentladung erhaltenen Glimmkrater sind am Rand deutlich tiefer abgetragen als in der Mitte, bedingt durch den radialen Gradienten des Kathodenfalls innerhalb des Anodenrohres. Zum Beispiel wurde für eine Matrix auf Fe-Basis bei $U = 600 \text{ V}$ eine sanfte Krümmung in der Nähe des Glimmfleckrandes und eine wenig ausgeprägte zentrale Konvexität festgestellt. Bei $U = 1800 \text{ V}$ war der Rand tief ausgebildet und die zentrale Konvexität stark ausgeprägt. Die beste zentrale Ebenheit wurde bei ca. 1000 V erreicht.

Neben dem Glimmfleckprofil wirkt sich die mechanische Beschaffenheit der Ausgangsoberfläche auf die Informationstiefe der GDOES aus. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop ergaben, daß Oberflächenstrukturen bei Sputterzeiten von einigen Sekunden unverändert erhalten bleiben, erst bei längeren Sputterzeiten werden die Oberflächenstrukturen abgetragen. Nach mehreren Minuten bildet sich durch den Probenabbau und teilweise Wiedieranlagerung eine deutliche Strukturierung der Oberfläche aus, die zusätzlich die Informationstiefe beeinflusst. Diese Wiedieranlagerung von abgesputtertem Material kann bis zu 20 % der Sputterraten betragen. Das kann bei der Analyse von Oberflächenschichten dazu führen, daß sich, nachdem die Schicht nahezu abgetragen ist, Atome des Schichtmaterials wieder auf der Matrix ablagern und wiederholt abgetragen werden. Dadurch kommt es zur Verfälschung des Übergangsbereiches Schicht - Matrix und der Schichtdicke.

Die konvexe Form des Kraters wird zu längeren Sputterzeiten hin zunehmend ausgeprägt. Die maximale Sputterzeit wird durch die Höhe a des aus abgelagertem Material entstehenden Randwalls begrenzt. Nähert sich a der Größe des Spaltes zwischen Kathode und Anodenrohr, kommt es zum Kurzschluß, und die Entladung wird abgebrochen.

Die Werte der Größe a , der Größe b für die Kratertiefe am Krater Rand und der Größe c für die Kratertiefe in Kratermitte sind in Tabelle 8 für unterschiedliche Werkstoffe

Tabelle 8: Rauhtiefen und Kratergeometrie bei unterschiedlichen Werkstoffen
($U = 1000 \text{ V}$, $p_{\text{Argon}} = 1,33 \text{ kPa}$, Sputterzeit = 300 s)

Werkstoff nach Tab.5	Mittenrauh- wert $R_a (\mu\text{m})$	max. Rauhtiefe $R_m (\mu\text{m})$	Randwallhöhe $\bar{a} (\mu\text{m})$	Tiefe Krater rand $\bar{b} (\mu\text{m})$	Tiefe Krater mitte $\bar{c} (\mu\text{m})$
1	1,04	8,2	$18,4 \pm 2,5$	$21,0 \pm 3,1$	$7,5 \pm 2,6$
2	0,99	7,7	$14,1 \pm 1,4$	$23,8 \pm 3,7$	$10,6 \pm 2,0$
3	1,07	8,3	$17,3 \pm 3,2$	$25,9 \pm 4,1$	$11,3 \pm 2,4$
4	0,98	7,4	$16,0 \pm 2,0$	$26,8 \pm 2,4$	$9,9 \pm 2,8$
5	1,17	9,7	$15,0 \pm 2,2$	$23,6 \pm 3,0$	$7,3 \pm 2,2$
6	1,48	10,9	$16,4 \pm 3,7$	$24,8 \pm 3,2$	$5,9 \pm 3,1$
7	1,19	9,6	$14,0 \pm 3,4$	$23,4 \pm 2,6$	$5,2 \pm 2,4$
8	1,19	10,0	$11,8 \pm 2,1$	$36,5 \pm 4,3$	$10,5 \pm 3,6$
9	0,98	7,6	$14,0 \pm 3,2$	$29,6 \pm 2,7$	$7,6 \pm 1,1$
10	1,66	11,8	$28,6 \pm 1,6$	$46,2 \pm 3,6$	$28,0 \pm 3,2$
11	2,88	21,2	$37,3 \pm 6,1$	$104,3 \pm 4,0$	$52,4 \pm 3,7$

Die Werte wurden aus jeweils 3 Meßreihen ermittelt.

Die Glimmflecke wurden jeweils in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen mit dem Tastschnittgerät ausgemessen.

Die absolute Differenz der Werte der Größen b und c nimmt mit der Sputterzeit zu, ebenso die Mittenrauhwerte und die Rauhtiefenwerte, d.h., der bei der Analyse erfaßte Dickenbereich vergrößert sich mit zunehmender Analysendauer. Interessant sind die höheren Rauhtiefenwerte des grobkorngeglühten C 45 (Werkstoff 6) und des grobkörnigen Austenits (Werkstoff 8) gegenüber dem feinkörnigen Austenit (Werkstoff 9). Hier zeigt sich deutlich ein Einfluß der Korngröße auf die Rauheitswerte. Das wird bestätigt durch die geringeren Werte beim gehärteten C 45 (Werkstoff 1), der ein feinkörniges martensitisches Gefüge aufweist und beim normalgeglühten C 45 (Werkstoff 5) mit einem feinkörnigen ferritisch-perlitischen Gefüge.

4.3. Schichtanalyse

Aus dem bisher Gesagten ergeben sich folgende Einflußgrößen für die Schichtanalyse:

- werkstoffspezifische Stromstärke- und Leistungswerte
- werkstoffspezifische Sputter- und Eindringraten
- werkstoff- und parameterspezifische Einflüsse auf die Informationstiefe, wie
 - Glimmfleckgeometrie
 - Glimmfleckrauigkeit
 - Redeposition (selektiv)
 - Reliefbildung (selektiver Kornabtrag)
 - Plasmabeschaffenheit
 - Probenausgangsrauigkeit bei kurzen Sputterzeiten

Die Informationstiefe D kann als

$$D = (b - c) + R_m/2$$

b = Kraterrandtiefe

c = Kratermittentiefe

R_m = maximale Rauhtiefe

definiert werden.

Aus den bisherigen Untersuchungen wird deutlich, daß Grenzübergänge an Schichten nicht durch sprunghafte Intensitätsänderungen nachweisbar sind, da stets eine werkstoffspezifische, relativ große Informationstiefe vorhanden ist. Zur Charakterisierung des Übergangsverhaltens Schicht - Matrix

und zur Festlegung eines zur Analyse geeigneten Schichtdickenbereiches wurde zunächst versucht, sehr dünne Schichten zu analysieren. Dabei wurde mit dem vorhandenen Versuchsaufbau als untere Grenze der Schichtdicke ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ erreicht, abhängig von Probenmaterial und Entladungsparametern. Von besonderer Bedeutung war die Interpretation des Übergangsgebietes Schicht - Matrix. Schematisch läßt sich der Übergang wie folgt beschreiben:

0. Ausprägen eines Glimmfleckprofils in der Schicht S
1. Beginn des Überganges, d.h. Beginn des Signals vom Matrixelement M durch Glimmfleckspitzen
2. Größter Intensitätsanstieg während des Überganges
3. Ende des Überganges, d.h., geringe "Rest"-Intensität des Schichtelementes S infolge R_m -Spitzen

Am Beispiel einer Nickelschicht auf Eisenmatrix ist die Zeitdauer der Übergänge in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9:

Zeitdauer von Beginn bis Ende des Überganges Schicht - Matrix

Schicht-Matrix	Schichtdicke / μm	Beginn (1) s	Ende (3) s	Übergangszeit (2) s
Ni auf Fe (U=500 V)	25	1311 1291	1713 1669	402 378
Ni auf Fe (U=800 V)	27	258 252	384 378	126 126
Ni auf Fe (U=800 V)	37	447 441	636 630	189 189
Ni auf Fe (U=800 V)	47	535 573	737 750	202 177

5. Zusammenfassung

Bei der Charakterisierung des Materialabtrags wurde festgestellt, daß dieser prinzipiell werkstoffspezifisch und selektiv, d.h. stoffselektiv und strukturselektiv, erfolgt. Die Stoffselektivität zeigt sich besonders in der Differenz der Sputterraten von Aluminium und CuZn40 ($q_{Al} = 16 \mu\text{g s}^{-1}$; $q_{CuZn40} = 111 \mu\text{g s}^{-1}$ bei $U = 1000 \text{ V}$, $t = 500 \text{ s}$).

Die Strukturselektivität wurde besonders bei grobkörnigen Gefügeständen deutlich, einzelne Körner wurden auf Grund ihrer kristallographischen Orientierung zur Probenoberfläche unterschiedlich abgetragen.

Das Ausmessen von Glimmfleckprofilen und -rauigkeiten führte zur Bestimmung der Informationstiefe des Verfahrens und zu Schlußfolgerungen für die Schichtanalyse. Zum Beispiel beträgt die Informationstiefe für C 45 gehärtet (Werkstoff 1) ca. $18 \mu\text{m}$, während die des CuZn40 (Werkstoff 11) bei ca. $62 \mu\text{m}$ liegt ($U = 1000 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$). Bei der Untersuchung der Glimmoberflächen im Rasterelektronenmikroskop konnte eine selektive Redeposition, bevorzugt an geringfügig abgetragenen Körnern, festgestellt werden.

Bei der Schichtanalyse mußte zunächst anhand theoretischer Überlegungen festgestellt werden, daß Grenzen zwischen Schicht und Matrix nicht durch sprunghafte Intensitätsänderungen nachweisbar sind. Die Untersuchung dünner Kupferschichten ($0,5 \mu\text{m}$ und $1,5 \mu\text{m}$) führte zu dem Ergebnis, daß die minimale, zur Untersuchung geeignete Schichtdicke auf Grund des verwendeten Spektrometers bei ca. $1 \mu\text{m}$ liegt. Anhand von Nickelschichten im Dickenbereich von $25 \mu\text{m}$ bis $47 \mu\text{m}$ wurden Aussagen zum Übergangsverhalten Schicht - Matrix getroffen, die bei Anwendung bestimmter Vereinfachungen die Bestimmung von Schichtdicken ermöglichen. Weiterhin konnten die Zeit-Intensitäts-Kurven von Schichtsystemen (Ni auf Cu auf C 45) aufgenommen werden, womit die Möglichkeit der Mehrschichtanalyse eröffnet wird.

6. Literatur

- /1/ W. Künzel, M. Moritz, M. Bannert
Metr. Abhandl., Berlin 7 (1987), 177-190
- /2/ R. Jährling, W. Künzel, M. Schulze, A. Seitz
Stand. u. Qual., Berlin 24 (1978), 82-84
- /3/ W. Grimm
Spectrochim. Acta, 23 B (1968), 443-454
- /4/ H. Tölle, R. Jährling, A. Schulz, H. Scholze
Exp. Techn. d. Phys., 33 (1985), 229-233
- /5/ S. Köhler
Diplomarbeit 1988, TU Magdeburg, Sektion Technologie
- /6/ K. Mieth
Großer Beleg 1990, TU Magdeburg, Sektion Technologie

Herrn Dr. sc. nat. U. Wendt, Technische Universität
Magdeburg, Sektion Technologie der metallverarbeitenden
Industrie, wird für die Bereitstellung des Probematerials,
Durchführung der Untersuchungen im Rasterelektronenmikros-
kop und anregende Diskussionen gedankt.

Quantifizierung dünner Schichten mit GDOS

D. Grunenberg, D. Sommer, K.H. Koch

Hoesch Stahl AG, Abteilung V FQP-CO

Postfach 105042, 4600 Dortmund

1. Einleitung : Die Grenzflächen industrieller Produkte sind in zunehmendem Maße von wirtschaftlichem Interesse. Zur Entwicklung und Fertigung solcher Produkte sind schnelle, nachweisstarke und leicht zu handhabende Oberflächenanalysensysteme notwendig. Die Tiefenprofilanalyse mit der GDOS ermöglicht diese schnelle Beurteilung oberflächennaher Bereiche hinsichtlich Oxidation, Passivierung und anderer Oberflächenbehandlungsreaktionen. Die Quantifizierung dieser dünnen Schichten wird wesentlich durch Adsorptionseffekte und das Sputterverhalten der Oberflächenzusammensetzung beeinflusst.

2. Adsorptionseffekte : Voraussetzung für die quantitative Beurteilung realer Proben ist die Entfettung z.B. mit Toluol und Lagerung der Proben bei Temperaturen von 50 °C zur Vermeidung von Kondensationen. Diese Probenvorbereitung reicht aber für die Quantifizierung nicht aus. Die Grenzflächen realer Proben enthalten Wasser und adsorbierte Gase wie Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe. Das Wasser und die Gase müssen entfernt werden, da sonst falsche Tiefenprofile gemessen werden. Die systematische Untersuchung dieser Effekte hat ergeben, daß erst nach einer Verweilzeit von >5 Minuten auf der Glimmlampe, vor dem Start der Analyse, die adsorbierten Gase drastisch reduziert worden sind (Abb.1).

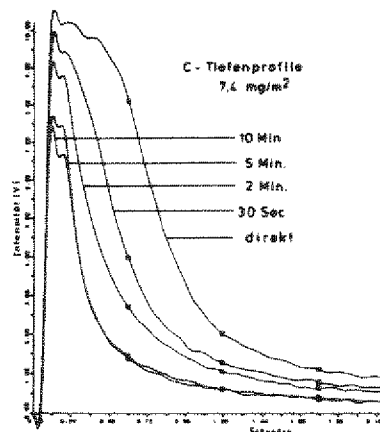
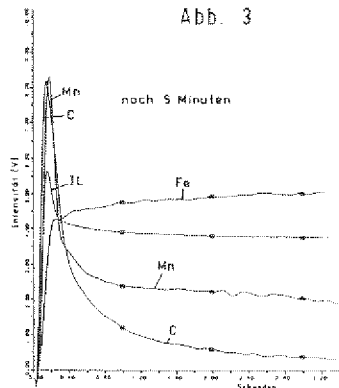
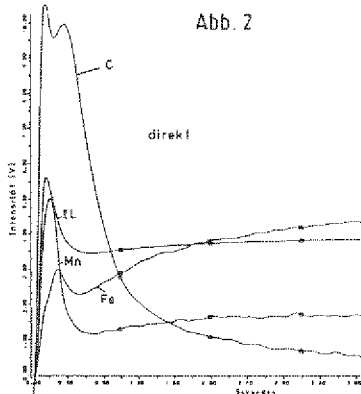
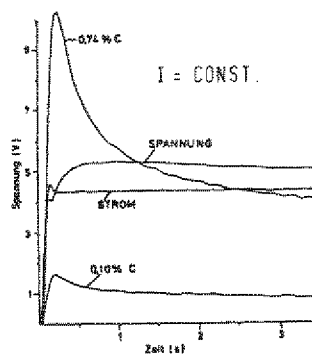
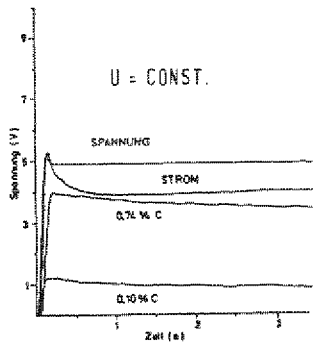
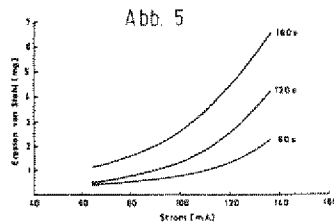
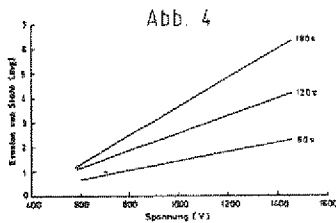


Abb. 1

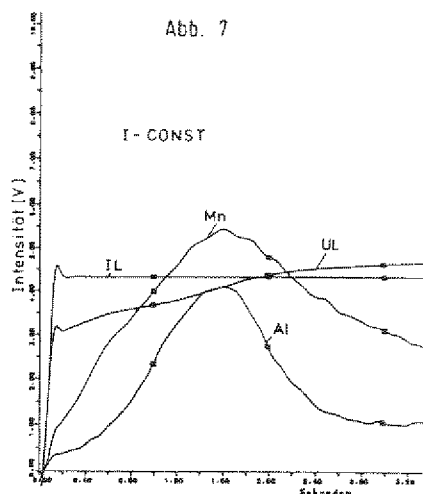
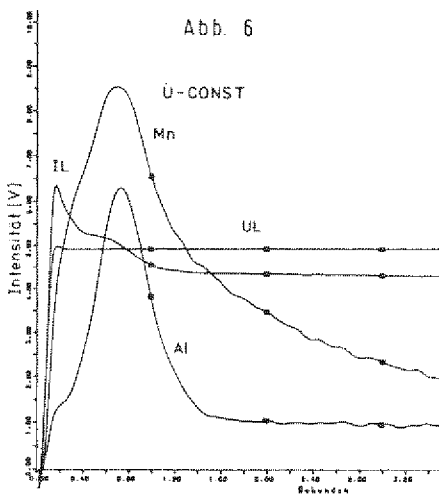
Die Erhöhung der Wassertemperatur im Kühlkreislauf der Glimmlampe reduziert die notwendige Verweilzeit nur unwesentlich. Zur Vermeidung von Kondensationen ist daher eine Temperatur von 40°C ausreichend. Der Vergleich einer direkt gemessenen entfetteten Probe und nach der zusätzlichen Verweilzeit von 5 Minuten belegt, daß die direkte Messung falsche und nicht reproduzierbare Informationen, z. B. für die Manganreicherungen und Eisenkonzentrationen liefert (Abb. 2/3).



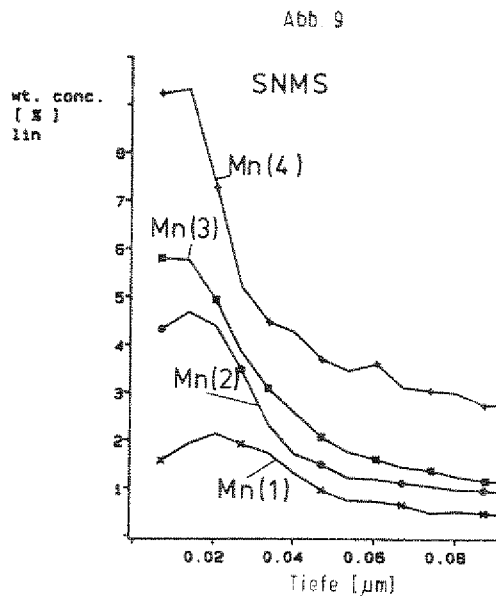
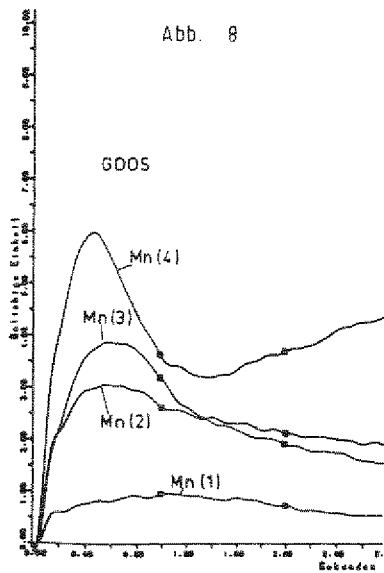
3. Messbedingungen: Im Gegensatz zu Schichtsystemen, die meist mit konstantem Strom oder konstanter Leistung gemessen werden, müssen dünne Oberflächenschichten mit konstanter Spannung gemessen werden. Vergleicht man das Abbauverhalten der verschiedenen Verfahrenswesen, so ist nur bei dieser Variante der Materialabbau direkt proportional zur Spannung. Einschalteffekte treten dann nicht auf (Abb. 4/5).



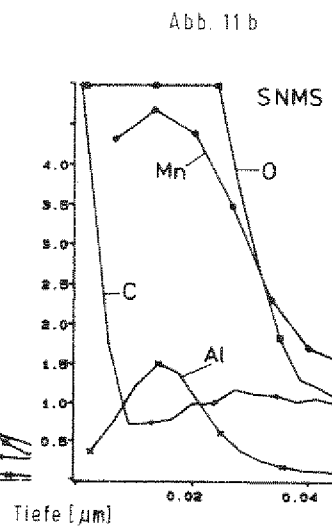
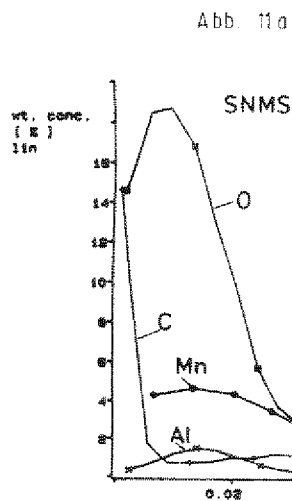
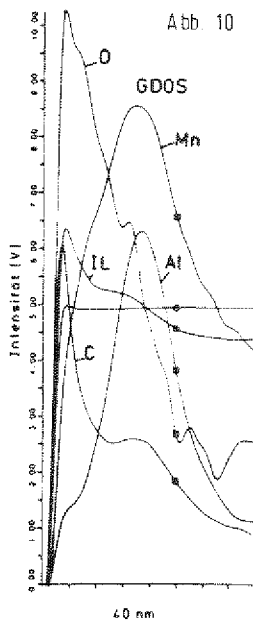
Belegt wird diese Aussage auch durch die Tiefenprofile einer definiert oxidierten Probe mit Mangan- und Aluminiumanreicherungen, gemessen mit konstantem Strom und konstanter Spannung (Abb. 6/7). Die Schichtdicke dieser Anreicherungen beträgt ca. 40 nm. Die mit konstanter Spannung ermittelten Tiefenprofile sind vergleichbar mit anderen Oberflächenanalysenverfahren, wie z. B. mit der Sekundärneutraltteilchenmassenspektrometrie SNMS (1).



4. Sputterverhalten : Während Adsorptionseffekte reduziert werden können, ist das Abtragverhalten vom jeweilig untersuchten Material abhängig. Für quantitative Aussagen ist die Kenntnis des Sputterverhaltens zwingende Voraussetzung. Quantitative Beurteilungen sind für Schichtsysteme, wie z.B. galvanisierten Feinblechen, Zunder- und Schutzschichten möglich (2,3). Im oberflächennahen Bereich < 200nm sind aufgrund der fehlenden Kenntnis des Sputterverhaltens quantitative Angaben bisher nicht möglich. Die Untersuchungen solcher Proben mittels SNMS liefern die Voraussetzung für die Quantifizierung dünnster Schichten. Bei diesem Oberflächenanalysenverfahren wird die Quantifizierung durch Änderungen der Sputterraten, nach dem Einlaufen in das Zerstäubungsgleichgewicht von ca. 2nm, nicht beeinflusst. Vergleicht man die Tiefenprofile der Mangananreicherungen, unter Schutzgas geglühter Proben, mit GDOS und SNMS so erhält man gleichartige Bilder (Abb. 8/9). Die SNMS liefert außerdem die Konzentrationsangaben für die untersuchten Elemente in Atom- bzw. in Gew. % .



Durch die Untersuchung mit SNMS ist die Herstellung von Referenzproben, sowohl hinsichtlich von Tiefen- und Konzentrationsangaben, möglich. Die erhaltenen Ergebnisse können für die Kalibrierung der GDOS verwendet werden (Abb. 10/ 11a,b).



5. Quantifizierung : Die SNMS - Tiefenprofile ermöglichen die Quantifizierung von dünnen Schichten in jeder Tiefe, exemplarisch dargestellt an der Probe mit dem max. Mangengehalt von 9.2 Gew.% in einer Tiefe zwischen 10 und 20 nm.

Tab. 1

Tiefe nm	O	C	Mn Gew. %	Al	Fe
5	19.8	13.4	7.4	0.6	59
10	20.5	8.1	9.3	1.5	61
20	10.3	1.1	9.1	1.1	79
30	4.4	1.1	4.9	0.3	89
40	2.5	0.9	3.6	0.1	93

Bei der Quantifizierung gegen Referenzmaterial (4) , z.B. BCS 459/1, erhält man bei Annahme von 50 Gew. % Fe im oberflächennahen Bereich, Mangengehalte in der mit der SNMS ermittelten gleichen Größenordnung.

Tab. 2

Mangengehalte in Gew.% - in der Tiefe von ca. 20 nm

Probe	SNMS-Wert	GDOS-Wert	
	(max.)	Integral -1Sek.	max. Peakhöhe
1	2.1	1.2	0.9
2	4.7	3.9	3.9
3	5.8	4.4	4.9
4	9.2	5.6	8.0

Eine Verbesserung der Ergebnisse ist zu erreichen durch Verwendung von quantifizierten SNMS Proben . Bei Verwendung solcher Referenzproben kann die Quantifizierung von Materialien mit der GDOS durchgeführt werden, unter der Voraussetzung von nicht zu großen Unterschieden in der Zusammensetzung der dünnen Schichten und Oberflächenbeläge. Diese Bedingung ist bei der Kontrolle industrieller Produkte gewährleistet.

Die Ermittlung geschieht dabei durch Verhältnisbildung gegen eine SNMS Probe, im Beispiel die Probe mit dem Mangengehalt von 4.7 Gew. %

Tab. 3

Probe	SNMS-Wert	Mangengehalte in Gew. % - in der Tiefe von ca. 20 nm	
		GDOS-Wert	
		Integral -1 Sek.	Max. Peakhöhe
1	2.1	1.4	1.7
2	4.7	—	—
3	5.8	5.3	6.0
4	9.2	6.8	9.6

Wie Tab.3 zeigt, ergibt die Auswertung mittels Peakhöhe des Elementes aus dem GDOS Tiefenprofil die beste Übereinstimmung mit den SNMS Ergebnissen.

6. Zusammenfassung : Aufgrund der Schnelligkeit, der hohen Empfindlichkeit und der leichten Handhabung ist die GDOS - Tiefenprofilanalyse für die industrielle Produktkontrolle das z. Zt. optimale Oberflächen- analysenverfahren. Es liefert für die quantitative Beurteilung dünner Schichten, unter Berücksichtigung folgender Bedingungen, richtige Ergebnisse:

- - Untersuchung von nicht stark verschmutzten Oberflächen
- - Entfetten der Probe, z.B. mit Toluol
- - Desorption von Gasen auf der Glühlampe durch Verweilzeiten
> 5Minuten, vor dem Start der Analyse
- - Messung der Tiefenprofile mit konstanter Spannung
- - Kalibrierung der GDOS Tiefenprofile mit SNMS Standards
gleichartiger Zusammensetzung

Mit dieser Arbeit wurden Voraussetzungen und Wege für die Quantifizierung von GDOS Untersuchungen an dünnen Schichten (<200 nm) aufgezeigt. Weitere Arbeiten sind notwendig, um eine Quantifizierung von dünnen Multielementsystemen zu erreichen und in der Frage der Schaffung problembezogener Referenzmaterialien Fortschritte zu erzielen. Hierzu bedarf es des zusätzlichen Einsatzes oberflächenanalytischer Methoden, wie der SNMS.

Literatur :

1. Jede R. , Peters H. (1987) Quantitative Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse mit der Massenspektrometrie zerstäubter Neutraleilchen.
Technisches Messen tm, 54. Jahrgang, Heft 9/1987 , V 71-6
2. Bengtson A. (1985) A contribution to the solution of the problem of quantification in surface analysis work using glow discharge atomic emission spectroscopy .
Spectrochimica Acta Vol. 40B, No 4, pp. 631-639.
3. Rose E. , Mayr P. (1989) Analysis of nitrogen-influenced surface near zones of ferrous materials by glow discharge spectroscopy (GDOS).
Mikrochim. Acta 1989, I, 197-212
4. Kretschmer M., Koch K.H., Grunenberg D. (1983) Versuche zur quantitativen Tiefenprofilanalyse von Stahloberflächen durch Emissionsspektrometrie mit der Glimmlampe.
Mikrochimica Acta 1983 II , 225-237

EINFLUSS DES OBERFLÄCHENZUSTANDES AUF DAS DIFFUSIONSSCHWEISSEN HOCHFESTER ALUMINIUM-LEGIERUNGEN- UNTERSUCHUNGEN MIT AUGER UND GDS

Martin Wittmann und Hans M. Tensi
Technische Universität München,
Institut für Werkstoff- und Verarbeitungswissenschaften

EINLEITUNG

Durch die Möglichkeit, in Kombination mit der superplastischen Formgebung (SPF) gewichtsminierte "Integralbauteile" kostengünstig herzustellen, gewinnt das Diffusionsschweißen im Flugzeugbau als modernes Fügeverfahren zunehmend an Bedeutung¹).

Für die Qualität einer Diffusionsschweißverbindung ist der geometrische und physikalische Zustand der zu verschweißenden Flächen von großer Bedeutung. Bei Aluminium-Legierungen bereitet vor allem die sehr dichte und thermisch stabile Oxidschicht erhebliche Schwierigkeiten für das sichere Verbinden im festen Zustand. In umfangreichen Forschungsbemühungen werden heute Lösungen untersucht, die entweder darauf abzielen, die Aluminiumoberfläche mit weniger oxidierenden Materialien zu beschichten oder die ein Aufbrechen der Oxidhaut während des Schweißprozesses bewirken sollen.

In eigenen Untersuchungen wurden Präparationsbedingungen aus beiden Verfahrensgruppen untersucht und miteinander verglichen. Im einzelnen wurden die Verfahren Ionenätzen und anschließende Sputterbeschichtung mit Kupfer, Silber oder Gold, Bürsten und Schleifen an Luft und unter Schutzgas näher untersucht.

Neben zerstörenden Prüfungen in Zugscher- und Schälversuchen wurden die Analysenverfahren AES und GDS vergleichsweise eingesetzt, um Qualitätsunterschiede aufgrund der Oberflächenbearbeitung interpretieren zu können. Durch die Ermittlung von Tiefenprofilen konnten somit Belegungen mit Oxid oder anorganischen Verunreinigungen bzw. Diffusionserscheinungen nachgewiesen werden, die sich teilweise sehr nachteilig auswirken.

VERBINDUNGSTECHNIK DIFFUSIONSSCHWEISSEN

Nach ²) läßt sich die Bildung der Schweißnaht beim Diffusionsschweißen allgemein in drei Stufen unterteilen, wobei die Über-

gänge sehr fließend verlaufen:

1. Mit Hilfe von Druck und Temperatur wird die immer vorhandene Oberflächenrauigkeit der im festen Zustand zu verbindenden Teile eingebnet und etwaige Oberflächenfilme wie z.B. Oxidschichten aufgebrochen, so daß stellenweise ein anfänglicher metallischer Kontakt entsteht.
2. Durch zeitabhängige Verformung und Diffusion werden Hohlräume eliminiert; Korngrenzenwanderung über die Nahtstelle hinweg setzt ein.
3. Die ursprüngliche Grenzfläche wird durch Diffusionsvorgänge beseitigt. Dabei laufen folgende Vorgänge ab:
 - o Oberflächendiffusion führt als Sinterreaktion zu einem schnellen Zusammenwachsen der Grenzflächen,
 - o Oberflächenfilme und Oxide werden vom Grundwerkstoff abgelöst und die Bindung kann spontan erfolgen,
 - o Atomtransport über die ursprüngliche Grenzfläche,
 - o Hohlräume werden durch Oberflächen- und Volumendiffusion aufgefüllt,
 - o durch Rekristallisation und Kornwachstum entsteht im Idealfall eine neue Kornstruktur, die über die Grenzfläche hinwegwächst und diese somit auflöst.

In Bild 1 wird der beschriebene Mechanismus schematisch dargestellt. Die verschiedenen Vorgänge laufen dabei z.T. simultan ab.

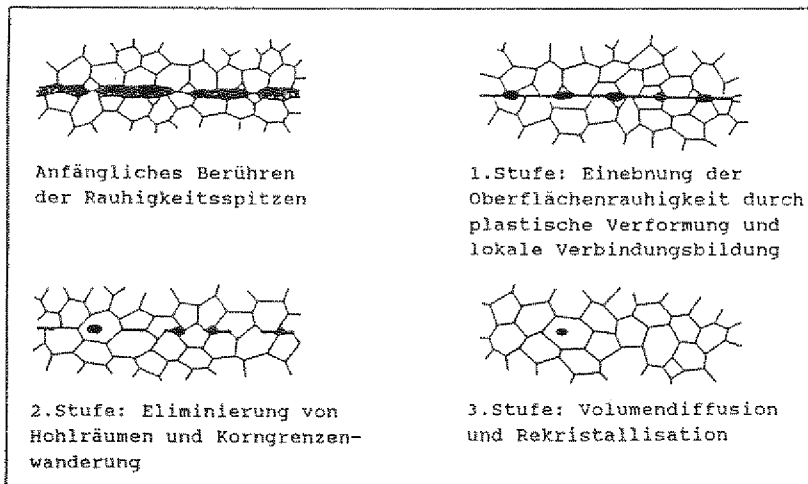


Bild 1: Nahtbildung beim Diffusionsschweißen (schematisch)²⁾

DB/SPF-TECHNOLOGIE

Wie bereits erwähnt, eröffnen sich im Flugzeugbau durch die Kombination der SPF-Technik mit dem Diffusionsschweißen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten mit großen Freiheiten bei der Bauteilgestaltung. Besonders interessante Möglichkeiten ergeben sich dabei durch die Anwendung der SPF-Technik bei drei- oder mehrlagig durch Diffusionsschweißen auf vorbestimmter Kontur verbundenen Blechen. Indem auf den dazwischen liegenden Flächen durch Trennmittel eine Verschweißung verhindert wird, lassen sich anschließend durch Aufblasen komplizierte Sandwich-Strukturen erzeugen. In einer Prinzipdarstellung der DB/SPF-Technik für dreilagige Bleche (Bild 2) soll verdeutlicht werden, daß hier während der SPF-Umformung (durch Aufblasen) die auftretenden Belastungen (überwiegend Schälbeanspruchung) von den ungestützten DB-Schweißnähten aufgenommen werden müssen. Infolge der abgeschlossenen Hohlform besteht keine Stützmöglichkeit für die Schweißverbindungen. Darüber hinaus müssen in DB/SPF-Technik gefertigte Teile bei Betriebstemperatur ausreichende Festigkeit aufweisen.

Durch die Anwendung der SPF-Technik auf diffusionsgeschweißte Verbundkörper ergeben sich daher folgende wichtige Anforderungen an die gebondeten Zonen:

- o ausreichende Warmschäl- und Warmscherfestigkeiten bei SPF-Temperatur (516°C) für die pneumatische Umformung,
- o ausreichende Schäl- und Scherfestigkeiten bei Raum- bzw. Einsatztemperatur, um die Betriebssicherheit zu gewährleisten.

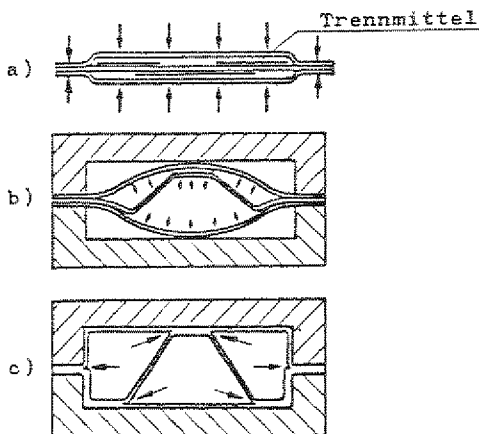


Bild 2: Schema der Fertigung von DB/SPF-Bauteilen in Dreiblech-Technik; Pfeile markieren kritische Stellen für DB-Naht

- a) Diffusionsschweißen
- b) Aufblasen der nicht verschweißten Zwischenräume
- c) Ausformen der Bauteilkontur in vorgegebenem Gesenk³⁾

WERKSTOFFE UND EXPERIMENTELLES VORGEHEN

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden Bleche der hochhaushärtenden Al-Legierung AlZnMgCu AA7475 (3.4384) und der AlLi-Legierungen 2091 und 8090 verwendet. Die chemische Zusammensetzung und einige Werkstoffkennwerte dieser Legierungen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung (in Massen %) und ausgewählte mechanische Kennwerte der verwendeten Aluminiumlegierungen

Element Legierung	Zn	Cu	Mg	Li	Zr	R _m N/mm ²		A %		R _{SPF} N/mm ²
						T42	T62	T42	T62	
7475	5,2- 6,2	1,2- 1,9	1,9- 2,6	/	/	520	540	25	15	2-4
2091	/	1,8- 2,5	1,1- 1,9	1,7- 2,3	0,04 0,16	420	480	23	17	4-8
8090	/	1,0- 1,4	0,5- 0,9	2,3- 2,6	0,08- 0,16	295	440	13	9	4-8

Aus den hier angegebenen Fließspannungen bei SPF-Temperatur (516°C) ist bereits abzulesen, daß für die beschriebene Technologie eine Warmschälfestigkeit der DB-Verbindungen in der Größenordnung von 8-10 N/mm zu fordern ist.

Die verwendeten AlLi-Legierungen waren nicht "SPF-optimiert".

Für die DB-Experimente wurden verschiedene Präparationsmethoden untersucht und miteinander verglichen. Im einzelnen wurden die Verfahren

- o Ionenätzen mit anschließender Sputterbeschichtung mit Kupfer, Silber oder Gold, sowie
- o Bürsten und Schleifen an Luft und unter Schutzgas näher untersucht.

Die Bleche mit geschliffenen und gebürsteten Oberflächen wurden unmittelbar nach der Bearbeitung verschweißt, um die Reoxidation und die Belegung mit Fremdstoffen wie Wasserdampf, Staub oder Fett zu minimieren. Da die sputterbeschichteten Proben jeweils in Gruppen von mindestens 30 Stück hergestellt wurden, mußten die nicht sofort verwendeten Bleche in einem Vakuumbehälter bis zu einigen Wochen gelagert werden. Geschweißt wurden die Proben in einer Labor-DB-Anlage, die speziell für die Besonderheiten von Al-Legierungen ausgelegt wurde.

Für die überwiegende Zahl von Schweißversuchen gelten folgende Schweißparameter:

Schweißtemperatur:	ca. 515°C
Maximaler Anpreßdruck (beim Aufheizen):	10 N/mm ²
Temperaturhaltezeit:	30 min

Die Qualität der Schweißverbindungen wurde in erster Linie durch Zugscher- und Winkelschälversuche sowohl bei Raumtemperatur als auch unter SPF-Bedingungen ermittelt. Die hierfür verwendeten Probenformen sind in Bild 3 dargestellt.

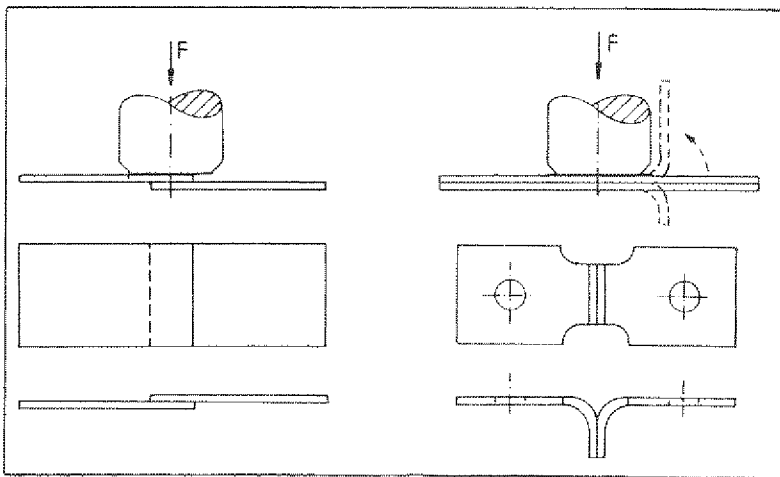


Bild 3: a) Scherzugprobe (in Anlehnung an DIN 53281)
b) Winkelschälprobe (in Anlehnung an DIN 53282)

OBERFLÄCHENANALYSEN

Durch die Anwendung der Analysenverfahren AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) und GDS-(Glow Discharge Source) Spektroskopie bestand die Möglichkeit, Qualitätsunterschiede, die auf die unterschiedlichen Oberflächenbearbeitungen zurückzuführen sind, sicherer zu interpretieren. Durch sogenannte Tiefenprofile konnte die Belegung mit Oxiden oder organischen Verunreinigungen, ebenso wie Diffusionserscheinungen, nachgewiesen werden.

In Bild 4 ist das Tiefenprofil einer geschliffenen, aber unbeschichteten AA 7475-Oberfläche dargestellt. Die Analyse wurde dabei etwa 1 Stunde nach der Oberflächenbearbeitung durchgeführt. Das Ergebnis zeigt, daß sich die natürliche Oxidschicht nach dieser Zeit bereits weitgehend ausgebildet hat. Zusätzlich

ist in der Oxidschicht Kohlenstoff festzustellen, der wahrscheinlich bei der Reinigung der Probe mit Alkohol auf die Oberfläche gebracht wurde. Von unbeschichteten Aluminium-Oberflächen ist aus der Literatur z.B. ⁴⁾ bekannt, daß sich die Dicke des natürlichen Oxidfilms etwa 10 - 20 nm beträgt.

Die Bilder 5 und 6 zeigen die aufgezeichneten Tiefenprofile von Cu- bzw. Ag-beschichteten ALi-Blechen. Bei der Cu-beschichteten Probe (Bild 5) ist zu erkennen, daß an der ursprünglichen Al-Oberfläche die Oxidschicht durch Ionenätzen vollständig entfernt wurde, so daß zwischen Cu und Al ein einwandfreier metallischer Kontakt vorliegt. Auf der Cu-Oberfläche hat sich eine ausgeprägte Oxidschicht gebildet, über deren Dicke und Struktur aus der Analyse nichts näheres ausgesagt werden kann. Der erhöhte Wasserstoff-, vor allem aber Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche dürfte auf das Reinigen mit Alkohol vor der Analyse zurückzuführen sein.

Die Ag-beschichteten Proben weisen an der Oberfläche keiner Oxidschicht auf (Bild 6). Allerdings wurde hier innerhalb der Silberschicht eine zum Al ansteigende Sauerstoffkonzentration gemessen. Das O-Konzentrationsprofil deutet auf ein Durchdringen der Ag-Schicht mit Sauerstoff hin, was zur Bildung von Al_2O_3 und LiO nahe der Trennlinie führt.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit muß diese Erscheinung darauf zurückgeführt werden, daß die aufgebrachte Ag-Schicht nicht genügend dicht ist, um eine Oxidation der Al-Schicht zu verhindern. Diese Feststellung trifft vermutlich auch auf die Goldbeschichtungen zu, da auch damit nur sehr unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden.

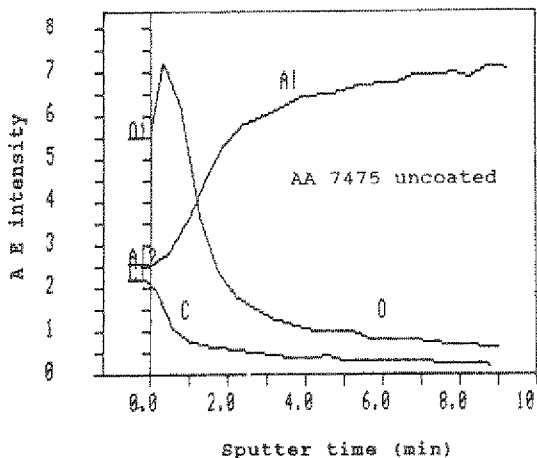


Bild 4:
AES-Tiefenprofil einer geschliffenen AA 7475 Oberfläche

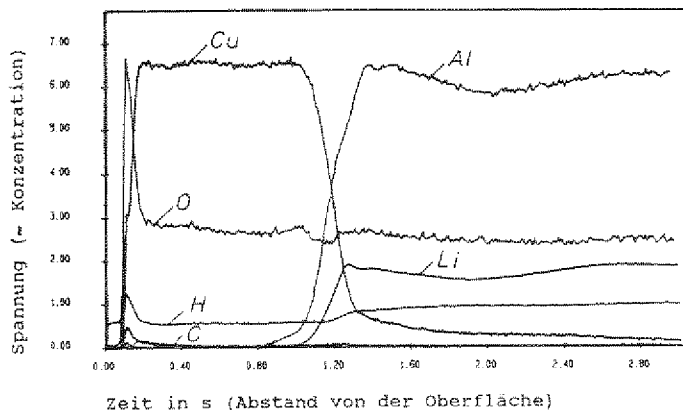


Bild 5: Tiefenprofil eines kupferbeschichteten Al-Li-Blechtes 2091 ermittelt durch GDS-Spektroskopie; Oberfläche geschliffen

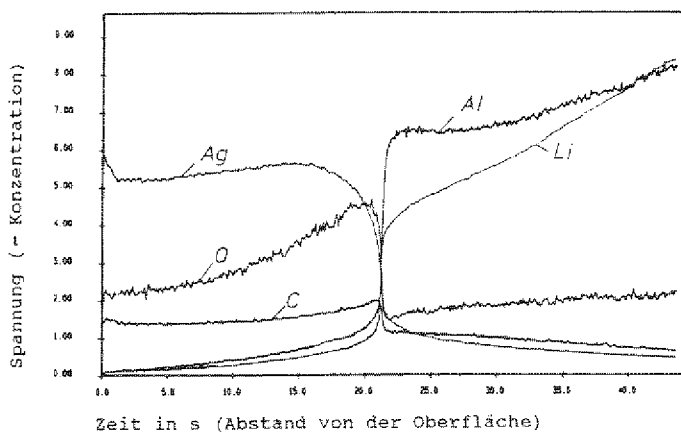


Bild 6: Tiefenprofil eines silberbeschichteten Al-Li-Blechtes 8090 ermittelt durch GDS-Spektroskopie; Oberfläche vorher gebürstet

ERGEBNISSE AUS MECHANISCHEN PRÜFUNGEN

Festigkeitswerte bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur wurden Zugscherversuche und Winkelschälversuche durchgeführt. Der Einfluß der Verfahren "Bürsten an Luft" und "Schleifen unter Schutzgas" auf die Verbindungsfestigkeit wurde dabei nur anhand von Winkelschälversuchen untersucht.

Die Zugscherfestigkeiten für unterschiedliche Oberflächenpräparationen bei der Legierung AA 7475 sind in Bild 7 dargestellt. Zusätzlich sind den Werten für den Zustand "wie geschweißt" die Festigkeitswerte für warmausgelagerte Proben gegenübergestellt. Hier zeigt sich, daß durch Warmaushärtung nach dem Diffusionsschweißen, unabhängig von der Oberflächenbehandlung, eine Festigkeitssteigerung der Schweißverbindung von bis zu 20% möglich ist.

Die höchsten Festigkeitswerte konnten mit unbeschichteten Blechen erzielt werden, deren Oberfläche unmittelbar vor dem Schweißen mit SiC-Schleifpapier bearbeitet wurde. Warmausgelagerte Proben erreichten dabei Scherfestigkeiten bis zu 410 N/mm^2 .

Diffusionsschweißversuche mit 7475-Blechen, die vor dem Verschweißen in einer Sputteranlage durch Ionen-Ätzen von der Oxidschicht gereinigt und unmittelbar danach mit einer oxidationsbeständigen "Präventivschicht" aus Kupfer oder Silber besputtert wurden, zeigten grundsätzlich schlechtere Schweißergebnisse, obwohl davon ausgegangen werden sollte, daß die hinderliche Oxidschicht hier vollständig von der Al-Oberfläche entfernt wurde und sich auch nicht neu bilden konnte.

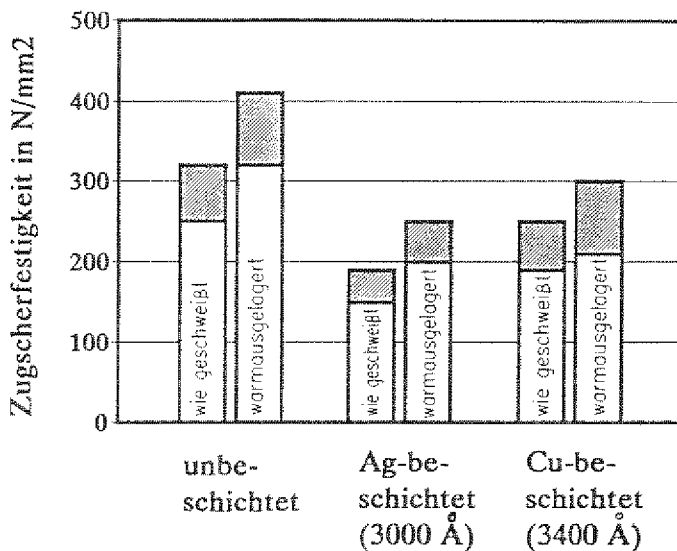


Bild 7: Zugscherfestigkeiten von diffusionsgeschweißten AA 7475 Blechen bei unterschiedlichen Oberflächenpräparationen im Zustand "wie geschweißt" und nach Warmaushärtung ⁵⁾

Neben den Scherfestigkeiten wurden auch Schälwiderstände von diffusionsgeschweißten Al-Blechen bei RT gemessen (Bild 8). Hierfür wurden auch Bleche mit gebürsteten und unter Schutzgas bearbeiteten Oberflächen verschweißt. Dabei zeigte sich, daß unter Schutzgas geschliffene Proben die mit Abstand höchsten Schweißnahtwiderstände erreichen. Die Schälwiderstände liegen im Bereich von 200 - 250 N/mm. Mit Werten von 120 - 150 N/mm waren an Luft gebürstete Bleche noch deutlich besser verschweißt als geschliffene. Sehr geringe Schälwiderstände 50 N/mm wiesen die Cu-beschichteten Bleche auf.

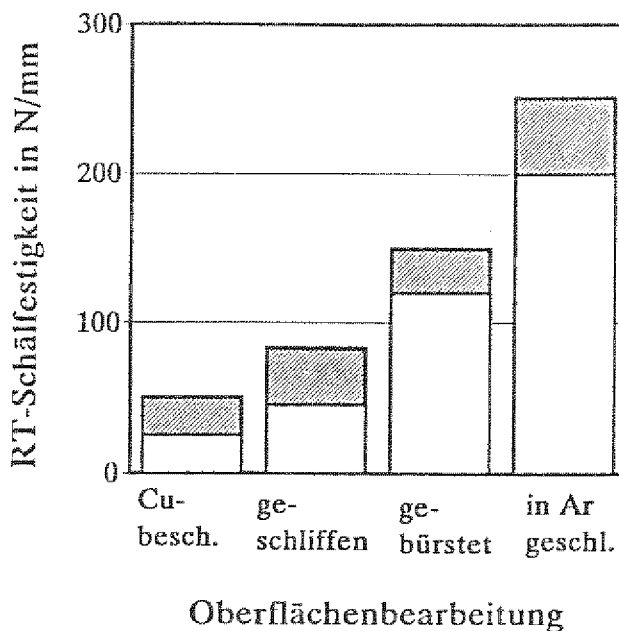


Bild 8: RT-Schälfestigkeiten von AA 7475-Blechen für unterschiedliche Oberflächenbearbeitungen

Warmeschäleigenschaften

Wie bereits erwähnt, bestimmt die Warmeschälfestigkeit von diffusionsverschweißten Blechen die Herstellbarkeit von Bauteilen in DB/SPF-Technik ohne mechanische Abstützung der DB-Naht bei der pneumatischen SPF-Umformung.

In einer beheizbaren Zugvorrichtung wurden deshalb Winkelschälversuche bei SPF-Temperatur (516°C) durchgeführt. Dabei wurde zunächst mit einer Zuggeschwindigkeit von 1mm/min geprüft.

Überraschenderweise konnten hiermit bei gebürsteten DB-Proben aus AA7475 die Schälwiderstände nicht ermittelt werden, weil sich das Blech infolge der niedrigen Fließspannung superplastisch verformte (z.T. ohne Aufschälen der DB-Naht).

Bei Fließspannungen von ca. 3 N/mm^2 und einer Blechdicke von 2mm betrugen somit die ertragenen Mindestschälbelastungen etwa 6 N/mm . Erst bei Erhöhung der Zugumformgeschwindigkeit auf $v = 4 \text{ mm/min}$ konnte an den meisten Proben die Diffusionsschweißverbindung geöffnet werden. Die ermittelten Warmschälwiderstände betrugen unter diesen Bedingungen 8 - 11 N/mm (Bild 9). Diese Verbindungen weisen somit Warmschälfestigkeiten auf, die für eine superplastische Blechumformung nach dem Diffusionsschweißen ohne "Zuhaltung" ausreichend sind.

Die unter Argon geschliffenen Bleche erreichten Warmschälfestigkeiten, die etwa denjenigen von gebürsteten Proben entsprechen. Bei den AlLi-Legierungen liegen die durch Bürsten erreichten Warmschälfestigkeiten mit 3-4 N/mm erheblich unter den Werten der Legierung AA 7475. Wegen der höheren SPF-Fließspannungen der AlLi-Legierungen (s. Tabelle 1) sind diese, bis jetzt erreichten Werte noch als unbefriedigend einzustufen. An einer weiteren Optimierung der Schweißparameter wird hier noch gearbeitet.

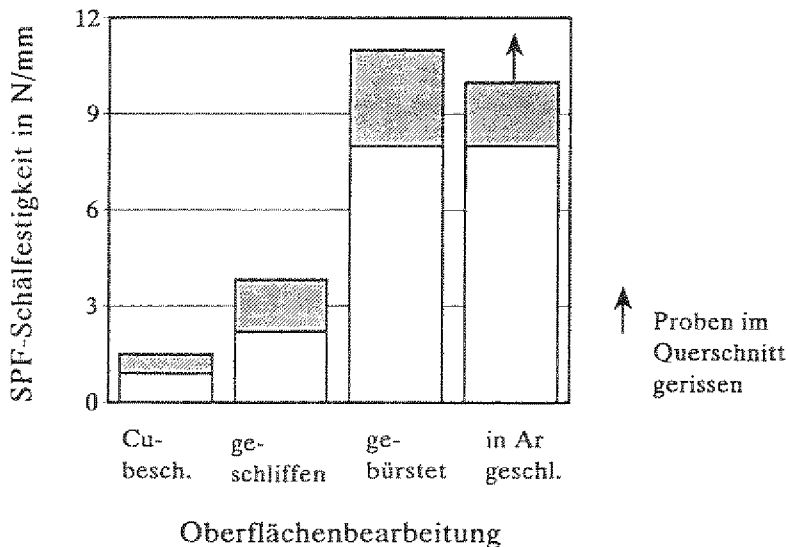


Bild 9: Schälfestigkeiten von AA 7475 -Blechen bei SPF-Temperatur für unterschiedliche Oberflächenbearbeitungen ⁶⁾

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die experimentellen Ergebnisse aus den Untersuchungen zeigen, daß Aluminiumlegierungen in hoher Qualität diffusionsgeschweißt werden können. Dazu scheinen zwischenschichtfreie Oberflächenpräparationen die besten Voraussetzungen zu bieten. Durch Verschweißen der Proben unmittelbar nach einer spanabnehmenden Bearbeitung an Luft gelingt es offensichtlich, Oberflächenfilme noch so zu beeinflussen, daß bei optimierter Schweißprozeßführung hohe Verbindungsfestigkeiten erzielbar sind. Unabdingbar ist bei dieser Methode jedoch, auf eine günstige Oberflächenrauigkeit und einen optimierten Zeitverlauf des Anpreßdruckes zu achten. Durch die plastischen Verformungen des Aluminiums bricht vermutlich der spröde Oxidfilm auf, so daß metallisch reine Flächenanteile in Kontakt kommen und spontan verschweißen.

Noch bessere Ergebnisse lassen sich durch eine aufwendige Oberflächenbearbeitung unter Schutzgas (Argon) erzielen. Hier läßt sich durch die inerte Atmosphäre die Bildung der Oxidschicht minimieren.

Die hier behandelten Sputterbeschichtungen der Al-Oberfläche haben sich für das Diffusionsschweißen als ungünstig erwiesen, obwohl die Beschichtungsmaterialien selbst als ausgezeichnet schweißbar gelten, allerdings bei DB-Temperaturen von ca. 700-800 °C.

Die Ursache für die niedrigen Festigkeiten Ag-beschichteter DB-Proben ist darin zu sehen, daß die aufgesputterte Silberschicht nicht genügend kompakt war, um ein Durchdringen derselben mit Sauerstoff zu verhindern. Wie aus der Tiefenprofilanalyse zu ersehen ist, konnte sich dadurch an der Grenze zum Aluminium Sauerstoff erheblich anreichern und Oxide bilden. Der gleiche Effekt könnte auch der weniger guten Eignung von Au-Beschichtungen zugrunde liegen.

Bei Kupferbeschichtung ist vermutlich die duktile Eigenschaft seines Oxids ausschlaggebend, daß nur mittlere Festigkeiten erreicht werden. Dies hat zur Folge, daß bei Einebnung der Rauigkeitsspitzen das Oxids nicht zerbricht, sondern nur entlang der Grenzfläche "verschmiert" wird. Erst bei Temperaturen, die deutlich oberhalb der DB-Temperatur für Al-Legierungen liegen, wird dem Kupfer eine Löslichkeit für den Sauerstoff zugeschrieben⁷⁾.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten des Fertigungsverfahrens Diffusionsschweißen dargestellt. Beim Diffusionsschweißen übt der geometrische und physikalische Zustand der zu verbindenden Oberflächen einen beträchtlichen Einfluß auf die Schweißqualität aus.

Ergebnisse aus eigenen Diffusionsschweißversuchen mit Blechen aus den hochfesten Aluminiumlegierungen AlZnMgCu (AA7475) und AlLiCuMg(Zr) 8090/2091 werden beschrieben. Bei diesen Untersuchungen konnten DB-Verbindungen erzeugt werden, die nahezu die Festigkeitswerte des Grundwerkstoffes erreichten. Es wird gezeigt, daß Tiefenprofilanalysen mittels AES und GDS bei der Interpretation von Qualitätsunterschieden wertvolle Dienste leisten konnten.

Für eine Serienfertigung in DB/SPF-Technik ist die Tiefenprofilanalyse als fest integriertes Mittel der Qualitätssicherung denkbar.

LITERATUR

1. M.M. Schwartz
Metals Joining Manual, McGraw-Hill, (1979)
2. W.A. Qwczarski, D.F. Paulonis
Welding Journal, (1981), S. 22
3. D. Stephen
Titanium 1986, Products and Applications, Conference Proceedings, San Francisco, USA, (1986)
4. D. Funamoto et al.
Aluminium weldments IV, Conf. Proceedings, Tokyo, Japan, 1988
5. H.M. Tensi, M. Wittmann, H.E. Friedrich, J.J. Schmidt
Int. Symp. on Light weight alloys for aerospace applications, Las Vegas, USA, (1989)
6. H.M. Tensi, M. Wittmann
Aluminium, (1990), Heft 2
7. K.L. Mittal
Treatise on clean surface Technology, Plenum Press, 1, New York, (1988)

Möglichkeiten der Quantifizierung der GDOS-Tiefenprofilanalyse von TiN_x - und Ti(C,N) -Hartstoffschichten auf Stahl

E. Rose, P. Mayr, Stiftung Institut für Werkstofftechnik, Bremen

1. Einleitung

Durch die rasche Verbreitung der Hartstoffschichttechnologie bei Zerspanungswerkzeugen ist der Bedarf an qualitätssichernden Verfahren für die im PVD- oder CVD-Verfahren aufgetragenen Schichten stark gewachsen.

Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung dieser Schichten, da sie die meisten mechanischen und physikalischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen.

Im Gegensatz zu mikroanalytischen Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wie z.B. AES oder SIMS ist die GDOS als lateral integrierendes Verfahren mit gleichzeitig hoher Tiefenauflösung gut geeignet, chemische Durchschnittsanalysen für die Schichtzusammensetzung in wenigen Minuten zu bestimmen.

Beim Einsatz dieses analytischen Verfahrens muß jedoch berücksichtigt werden, daß einige Punkte noch Gegenstand von Forschungsarbeiten sind wie z.B.:

- die korrekte Bestimmung der Tiefenangabe im Bereich des Interfaces zwischen Schicht- und Grundwerkstoffes infolge unterschiedlicher Sputterraten
- die Einstellung eines oberflächenparallelen homogenen Abtrages in der Glimmentladung im Bereich der analytisch aktivierten Fläche
- und im besonderen die quantitative Bestimmung der Gehalte im Schichtbereich infolge des Fehlens geeigneter Standardproben

Der vorliegende Beitrag behandelt im wesentlichen den letztgenannten Punkt und stellt die in den letzten Jahren am IWT gemachten Erfahrungen in Bezug auf die Möglichkeiten der Quantifizierung der GDOS-Analyse von TiN_x und Ti(C,N) zur Diskussion.

2. Apparatives

Als Gerät wurde eine von uns in wesentlichen Teilen modifizierte Version des Typs ARL 3580 mit 23 Empfängersystemen und einer LiF- Optik verwendet. Das Konkavgitterspektrometer wird in Paschen-Runge-Aufstellung betrieben. Es weist einen Rowlandkreisdurchmesser von 1 m auf und besitzt ein Reflexionsgitter mit 1667 Striche/mm. Als Anregungsquelle dient eine Glimmlampe Grimm'schen Typs. Für die Analyse der Elemente Stickstoff, Kohlenstoff und Titan wurden folgende Emissionslinien verwendet:

NI 174.27 nm

CI 156.14 nm

TiI 498.17 nm

3. Ergebnisse

3.1. Die GDOS im Einsatz für die Tiefenprofilanalyse

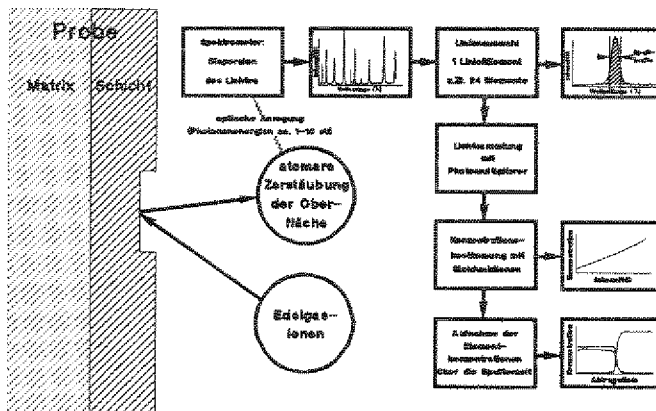


Bild 1: Schema für die GDOS-Tiefenprofilanalyse

Bild 1 zeigt schematisch den Ablauf einer Tiefenprofilanalyse.

Im Plasma der Glimmentladung erzeugte schwere Edelgasionen (i.a. Argon) treffen mit hoher kinetischer Energie auf die als Kathode geschaltete Probe und schlagen durch Impulsübertragung vorwiegend neutrale Atome aus der Oberfläche der Probe heraus. Die diesen Atomen nachfolgend im Plasma durch Stöße mit Ionen und elektronen mitgeteilte Energie führt zu Anregungszuständen von einigen eV, die durch elementspezifische Lichtemission wieder abgegeben und in einem nachgeschalteten optischen Spektrometer zerlegt wird. Durch geeignete Positionierung von Empfängerspaltan auf dem Rowlandkreis wird für jedes Element aus der Fülle der entstehenden Spektrallinien jeweils eine Linie nach speziellen Kriterien ausgewählt und auf photoelektrischem Weg quantitativ vermessen. Mittels Eichstandards können aus der relativen Linienintensität absolute Konzentrationsangaben gewonnen werden.

Die Einwirkung der Glimmentladung auf die Probe führt im Brennfleck zu einem zeitproportionalen Werkstoffabtrag an der Oberfläche, so daß durch die zeitabhängige Aufnahme der Elementkonzentration sich ein Elementtiefenprofilverlauf ableiten läßt.

Der grundsätzliche Unterschied der GDOS-Methode gegenüber mikroanalytischen Verfahren für die Elementtiefenprofilanalyse (z.B. SIMS oder AES) besteht darin, daß eine makroskopische Fläche von ca. 50 mm^2 beim Analysenvorgang erfaßt wird. Der große aktivierte Oberflächenbereich hat den Vorteil, daß auch bei sehr geringen Atomkonzentrationen das Signal-Untergrund-Verhältnis günstig ist und statistische Schwankungen sehr gering sind. Der damit korrespondierenden geringen Lateralauflösung steht eine um bis zu 4 Größenordnungen größere Tiefenauflösung gegenüber. Experimentell erreicht man Tiefenaufösungen bis in den $0,1 \mu\text{m}$ -Bereich bei Brennfleckdurchmessern von 8 mm .

3.2. Einflußgrößen auf die Analyse

3.2.1. Tiefenskalierung und Sputterrate

Bei Eichmessungen an homogenen Werkstoffen ergibt sich in der Regel ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen Abtragszeit und Abtragstiefe.

Die Problematik der Analyse von heterogenen Werkstoffzuständen wird aus Bild 2 deutlich, in dem die Sputterraten einzelner Legierungen sowie einiger chemischer Verbindungen einander gegenübergestellt sind. Man sieht, daß sich Sputterraten bis zu einem Faktor 5 unterscheiden.

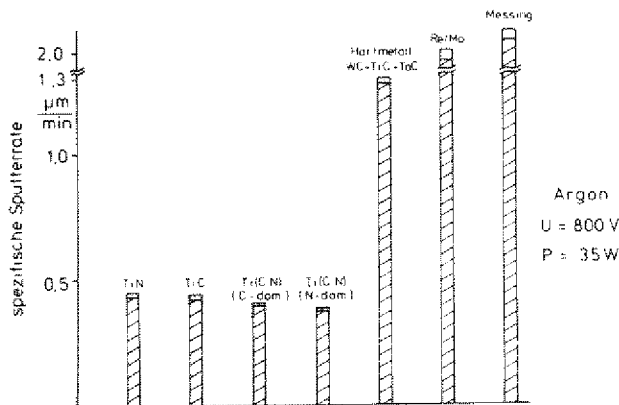


Bild 2: Darstellung von Sputterraten für verschiedenen Schichtsysteme und Legierungen

In dem hier untersuchten Schichtsystem Ti(C,N) auf Stahl - Stahl weist eine ähnliche Sputterrate wie Hartmetall auf - unterscheiden sich die Abtragsraten um mehr als den

Faktor 3, wobei diese mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ unabhängig vom C : N-Verhältnis bestimmt werden kann.

Ausgenommen hiervon ist der Interface-Bereich in dem keine definierte Sputterraten angegeben werden kann.

3.2.2. Einfluß des Bindungszustandes auf den Empfindlichkeitsfaktor der Elemente

Beispielhaft soll dieser Punkt für verschiedene Bindungszustände des Elementes Stickstoff erläutert werden. Da die ausgewählten Verbindungen (TaN , Cr_2N , NbN , Fe_4N) nur als Pulvermaterialien erhältlich sind, wurden die Proben durch Kompaktieren hergestellt: mit jeweils unterschiedlichen Silberpulverbeimengungen wurden die einzelnen Verbindungen in einer Ar-Atmosphäre gemischt und in einem Taumelmischer homogenisiert und nachfolgend Cu-Matrizen eingefüllt und unter Unterdruckbedingungen (einige mbar) mit einer Last von 30 kN/cm^2 verdichtet.

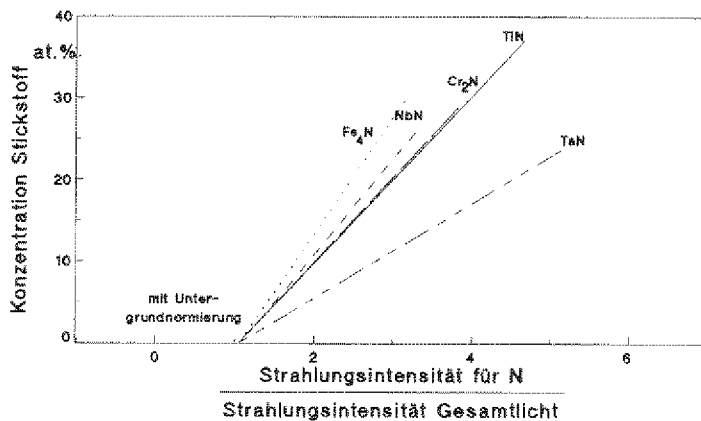


Bild 3: GDOS-Messungen an verschiedenen Nitridphasen

Der in Bild 3 dargestellte analytische Befund zeigt, daß in Abhängigkeit von der Phase, in der der Stickstoff gebunden ist unterschiedliche Empfindlichkeiten auftreten. Als Maß für die spezifische Lichtausbeute kann die Steigung der jeweiligen Geraden benutzt werden: die größte spezifische Lichtausbeute für N wird mit TaN -Preßlingen (geringste Steigung) erzielt, die kleinste mit Fe_4N (größte Steigung).

Verbindung	spezifische Bindungsenergie $A_n B_m(s) \longrightarrow n \cdot A(g) + m \cdot B(g)$ (kcal mol ⁻¹)
Fe ₄ N	454
Cr ₂ N	253
Ta ₂ N	235
NbN	225
TiN	137

nach J. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski

Tab. 1: Darstellung von Bindungsenergien verschiedener Nitridphasen

Die in Tabelle 1 zusammengestellten spezifischen Bindungsenergien der untersuchten Verbindungen lassen in grober Näherung ein Ordnungsschema erkennen: die Phase mit der stärksten Bindung (Fe₄N) weist die spezifisch geringsten Empfindlichkeiten für N auf. Einige andere Phasen zeigen in der Reihenfolge ihrer Bindungsenthalpien eine Abhängigkeit der Lichtausbeute mit dem Stickstoffgehalt. Sie könnte damit erklärt werden, daß je stärker die Bindung desto größer der Energiebedarf ist, der für das Aufbrechen der Phase erforderlich ist, so daß ein umso kleinerer Energiebetrag für die optische Anregung des Stickstoffes übrig bleibt.

Mit diesem Bild generell nicht verträglich ist das Ergebnis für TaN, wofür jedoch gegenwärtig keine Erklärung gegeben werden kann. Möglicherweise ist der Grund trivial und liegt im Bereich der Herstellung der Preßlinge.

3.2.3. Einfluß der Entladungsparameter auf die Tiefenauflösung

Zur Ermittlung der Tiefenauflösung sind Querschnittsprofile des GDOS-Brennfleckes nach unterschiedlicher Analysendauer geeignet.

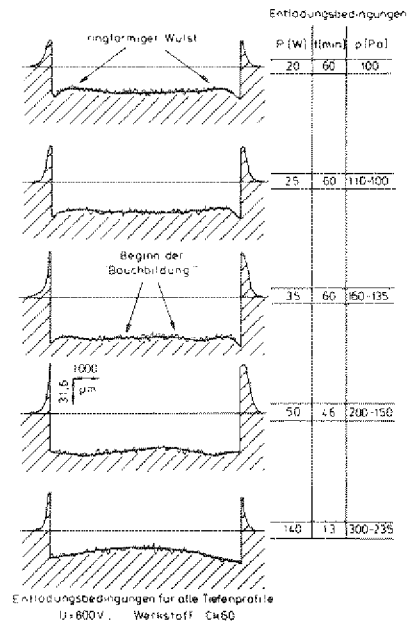


Bild 5: Topographie von GDOS-Brennflecken, aufgenommen mit konstanter Entladungsspannung, variabler Stromdichte und Entladungszeit

Aus Bild 5 läßt sich der Einfluß elektrischer Entladungsparameter und des Entladungsdruckes auf die Gleichmäßigkeit des Abtragverhaltens im Brennfleckbereich entnehmen. Man sieht, daß signifikante Veränderungen des Abtragprofils, wenn die Entladungsstromdichte über die Entladungsleistung (20 - 140 W) und mit ihr den Entladungsdruck variiert wird. In einer neueren Veröffentlichung /1/ wurde die Variation aller die Entladung charakterisierenden Größen systematisch zusammengestellt. Die mit optimierten Parametereinstellungen erreichten Tiefenauflösungen liegen bei ca. 10% der jeweils abgetragenen Tiefe, was sich auch aus dem Bild 7 ableiten läßt.

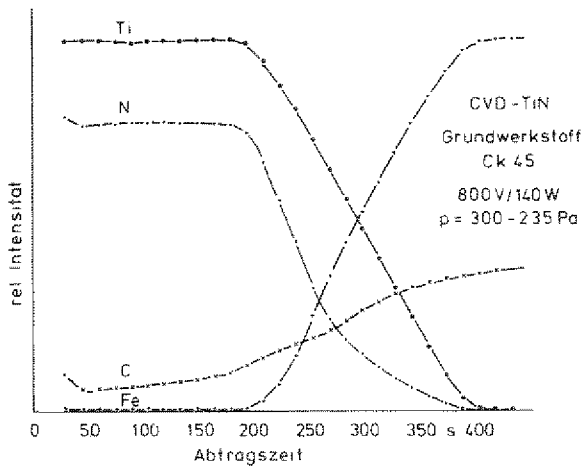


Bild 6: GDOS-Tiefenprofilanalyse einer Ti(C,N)-Schicht vor der analytischen Optimierung

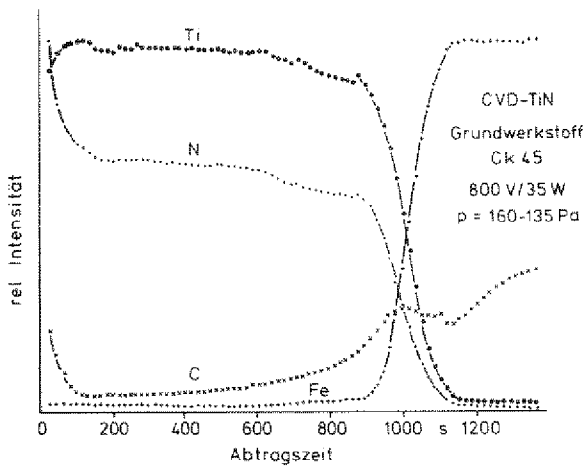


Bild 7: GDOS-Analyse der Schicht von Bild 6, jedoch mit optimierten Parametern bezüglich der Tiefenauflösung

3.3. Quantitative Elementanalyse für Ti(C,N)- Schichten

Reichen relative Intensitätsangaben als Konzentrationswerte nicht aus, benötigt man für die GDOS als relatives analytisches Verfahren Proben bekannter chemischer Zusammensetzung in der gleichen Matrix, in der sich die gesuchten Elemente befinden, so daß Eichanalysenfunktionen gewonnen werden können. Für Matrices wie Eisen/Stahl ist die

Beschaffung solcher Standardproben relativ einfach. Für Schichtsysteme, insbesondere des Typs Ti-C-N oder TiN_x sind dagegen Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Ti, C oder N nicht verfügbar.

Zur Lösung des Problems wurden 3 unabhängige Methoden untersucht, um quantitative Analysen der Ti(C,N)-Schichten zu ermöglichen.

3.3.1. Bewertung der Schichtfarbe (nach A.Münster)

Das C:N-Verhältniss in Ti(C,N) kann auf Grund des starken Einflusses auf die optische Interferenz mit dem weißen Licht näherungsweise abgeschätzt werden. Bild 8 zeigt einen tabellarischen Überblick über diesen Zusammenhang, wie er von A.Münster quantifiziert worden ist.

nach A. Münster: Angewandte Chemie, 69 Jhr 9 (1957), S.281-312		
Farberscheinungen vom Ti(C,N)		
Konzentration Stickstoff (at.%)	Konzentration Kohlenstoff (at.%)	Farberscheinung
50,0	—	goldgelb
47,4	2,6	braungelb
44,9	5,1	goldbronze
41,4	8,6	rot-violett
39,7	10,3	violett
34,7	15,3	blauviolett
29,6	20,4	graublau
25,0	25,0	silbergrau mit Blausch
—	50,0	silber

Bild 8: Tabellarischer Überblick über den Zusammenhang zwischen dem C/N-Verhältnis der Hartstoffphase Ti(C,N) und der farblichen Erscheinung im weißen Licht

Im stickstoffreichen Bereich fällt die gute Unterscheidungsmöglichkeit mit dieser Methode auf: schon die Variation des N-Gehaltes um 3 At.% führt zu optisch gut wahrnehmbaren Farbänderungen. Im kohlenstoffreichen Bereich ist demgegenüber eine optische Diskriminierung deutlich schwieriger.

Grundsätzlich muß bei dieser Methode noch berücksichtigt werden, daß der Farbeindruck nicht nur von der chemischen Zusammensetzung sondern auch von der Topographie der Oberfläche abhängig ist. So erscheinen die Farben polierter Oberflächen generell heller im Vergleich zu rauhen.

3.3.2. Die Erzeugung synthetischer Standardproben durch Heißpressen von Pulvern in einer Graphitmatrize

Es wurden Ti(C,N)-Pulver (Fa. Starck) mit verschiedenem C-N-Verhältnis bei 1700°C und 120 bar in einer Graphitmatrize unter Vakuum heiß gepreßt und nachfolgend in eine Cu-Hülse eingebettet, um die spröden Sinterkörper vor Beschädigung zu schützen. Die Verwendung der Ti(C,N)-Preßlinge als Eichproben für die GDOS-Analyse führt zu den in den Bildern 9 und 10 dargestellten Eichkurven für die Elemente Stickstoff und Kohlenstoff.

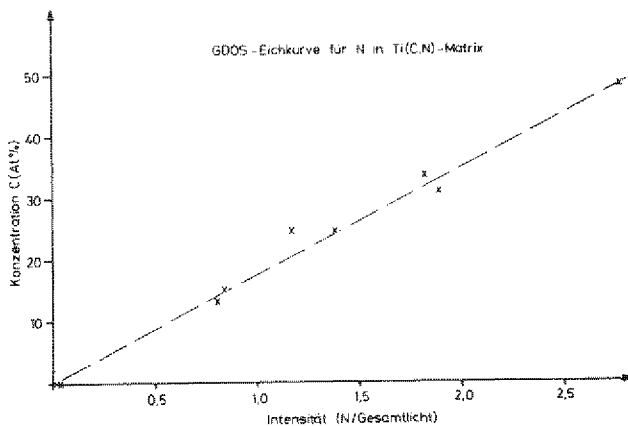


Bild 9: GDOS-Eichkurve für Stickstoff in der Hartstoffphase Ti(C,N), gemessen mit synthetischen heißgepreßten Standardproben

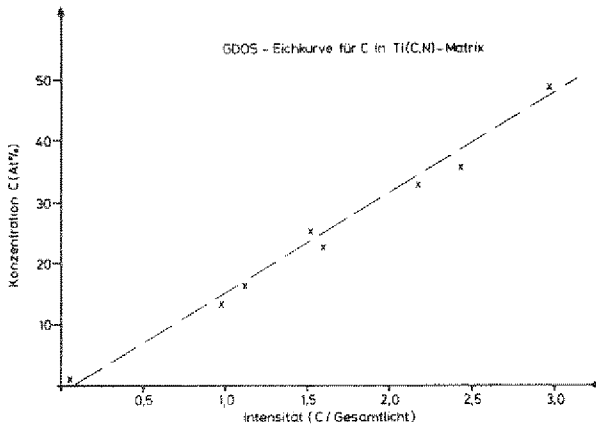


Bild 10: GDOS-Eichkurve für Kohlenstoff in der Hartstoffphase Ti(C,N), gemessen mit synthetischen heißgepreßten Standardproben

Innerhalb eines Streubereiches von 2 At% lassen sich für beide Elemente lineare Zuordnungen zwischen Konzentration und GDOS-Lichtintensität finden. Diffusionsvorgänge des Kohlenstoffes aus der Graphitmatrize in die Preßlinge - was bei den hohen Temperaturen nicht ausgeschlossen scheint - wurden nicht beobachtet, was mit Linescans des Elementes Kohlenstoffes, die über die Randbereiche der Preßlinge gelegt wurden, im WDX-Verfahren bestätigt wurde.

3.3.3. Vergleich der Analysenwerte mit der röntgenographischen Phasenanalyse

Als Vergleichsmethode für die Bestimmung der chemischen Gehalte an Stickstoff und Kohlenstoff in dem System Ti-C-N bietet sich RPA an. Mit der RPA wurden die unter Bewertung der kristallographischen Daten der ASTM für die Phasen TiC und TiN, sowie die Änderung der Netzebenenabstände in Abhängigkeit der Konzentration der o.g. Elemente an den Sinterproben quantitativ überprüft.

Insbesondere sollte dabei geklärt werden, welche Gitteraufweitung im Ti-C-N-System mit zunehmendem C-Gehalt stattfindet und ob über Abweichungen des gefundenen stetigen linearen Zusammenhanges zwischen Vergrößerung der Elementarzelle und C-Gehalt chemische Konzentrationsveränderungen durch das Heißpressen aufgetreten sind.

Um Messungen hinreichender Genauigkeit zu gewährleisten, wurde simultan zu den Ti(C,N)-Preßlingen spannungsarmgeglühtes Cu-Pulver mitvermessen, und damit die Diffraktometerjustierung überprüft. Bild 11 zeigt die Linienlagen für die TiC-Netzebeneninterferenzen sowie die Cu-Linienlagen, die für den gesamten erfaßten 2 -Bereich gut

mit den ASTM Werten übereinstimmen, so daß von einer optimalen Diffraktometerjustierung ausgegangen werden kann.

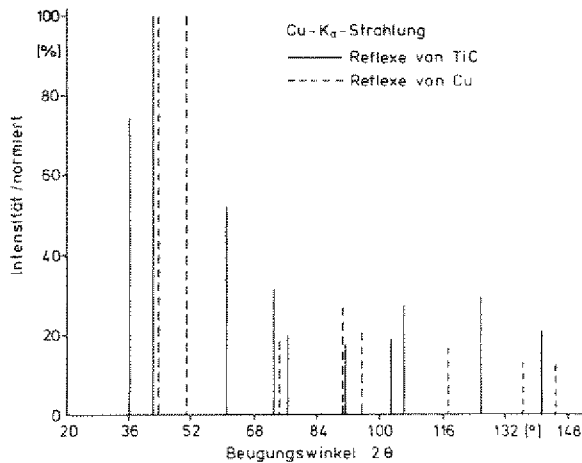


Bild 11: Schematische Darstellung der Linienlagen für TiC (heißgepreßtes Pulver: 1700°C/120 bar) und Cu bei der Verwendung von Cu-K α -Strahlung

Die quantitative Auswertung der Netzebenenabstände, verglichen mit den ASTM-Daten, wird in tabellarischer Form in Bild 12 gegeben.

Netzebenen - abstand $d(\text{\AA})$	I / I_1 [%]	hkl	Abweichungen von ASTM 31-1400 *) und 6-0614 [$\text{\AA}$]
2,4994	72	111	- 0,0006 *)
2,1624	100	200	- 0,0036 *)
1,5299	43	220	- 0,0011 *)
1,3046	25	311	- 0,0004 *)
1,2492	14	222	- 0,0008 *)
1,0817	13	400	- 0,0043
0,9926	7	331	- 0,0044
0,9675	20	420	- 0,0035
0,8831	20	224	- 0,0009
0,8329	12	115	- 0,0001

Bild 12: Tabellarische Darstellung der Netzebenenabstände für TiC im Vergleich mit den Daten aus den ASTM-Daten

Es fällt auf, daß die gewonnen kristallographischen Daten auf eine kleinere Elementarzelle hinweisen als in der Literatur angenommen (ASTM 31-1400 und 6-0614). Ursache hierfür könnte sein, daß das TiC als Sintermaterial mit einer Beimengung von 2,5 Gew% Wolfram vorlag [2/], oder daß der Pressling nicht eigenspannungsfrei war. Die verschiedenen Ti(C,N)- Preßlinge wurde jeweils dreifach vermessen und die (200)-Netzebene gegen den angegebenen C-Gehalt aufgetragen (Bild 13).

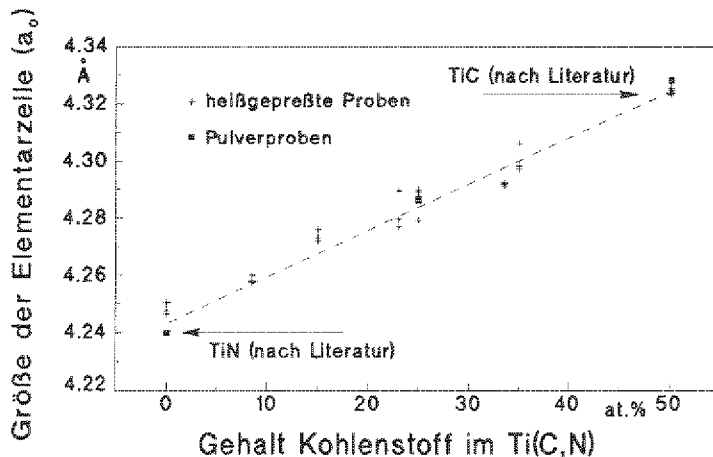


Bild 13: Größe der Elementarzelle der TiN-Ti(C,N)-TiC-Phasen in Abhängigkeit vom C-Gehalt

Die Ergebnisse aus Bild 13 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es sind keine signifikanten C-Konzentrationsänderungen durch das Heißpressen in Graphitmatrizen aufgetreten.

2. Innerhalb eines Streubereichs von ca. 5 At% C ergibt sich ein systematischer

Zusammenhang zwischen dem C-Gehalt und der Vergrößerung der Elementarzelle. Zur weiteren Absicherung wurden zusätzlich reines Pulver der Verbindungen TiN, $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ sowie TiC vermessen, die sich gut in den Befund einordnen. Die Meßsymbole sind in Bild 13 durch () gekennzeichnet.

Auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen der GDOS-Messung, die einen linearen Zusammenhang zwischen den Strahlungsintensitäten der Emissionslinien von C und N und den Kohlenstoff-/Stickstoffkonzentrationen für die Hartstoffphase Ti(C,N) aufwiesen und der röntgenographisch gefundenen Korrelation zwischen dem angegebenen C-Gehalt und der Größe der Elementarzelle des Ti(C,N) scheint eine Anwendung der Eichbeziehungen, entsprechend Bild 9 und 10 auf reale Schichtsysteme gerechtfertigt.

In Bild 14 wird eine quantitative GDOS-Tiefenprofilanalyse einer ca 7 μm dicken Ti(C,N)-Schicht gezeigt, das mit den neuen Eichanalysenfunktionen für die Elemente C und N gewonnen wurde

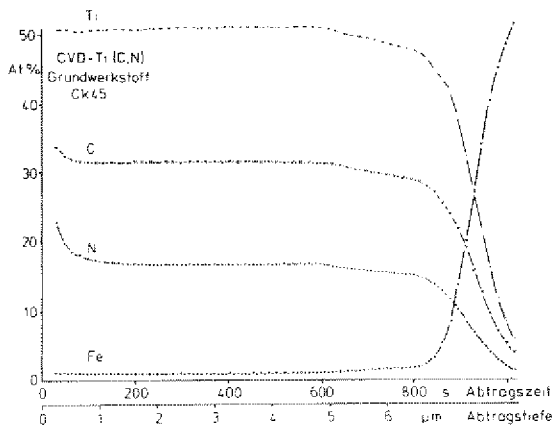


Bild 14: quantitative GDOS-Elementtiefenprofilanalyse für die Elemente Ti, C, N und Fe einer im CVD-Verfahren erzeugten $\text{Ti}(\text{C}_{0,54}\text{N}_{0,46})$ -Schicht auf Ck45

Die Signalintensitäten wurden über 15" Sputterzeit integriert, so daß ca. je 100 nm Tiefenabtrag ein analytischer Wert pro Element aufgezeichnet wurde. Die Dauer der Analyse bis in eine Tiefe von ca. 10 μm betrug 15 min und liegt damit erheblich unter den Zeiten, wie sie mit AES oder SIMS erforderlich sind.

3.4. Quantifizierung der GDOS- TiN_x -Tiefenprofile

Die Quantifizierung dieses Schichttyps ist schwieriger als für Ti(C,N), da eine farbliche Zuordnung kaum möglich ist - sie variiert zwischen goldgelb (TiN) und silber (Ti) - und auch keine Möglichkeit der indirekten Bestimmung des N-Gehaltes über eine Gitteraufweitung, also mit röntgenographischen Methoden hinreichend genau genug erscheint, weil sie um eine Größenordnung unter der des Ti(C,N) liegt und daher meßtechnisch nur schwer zugänglich ist. Es bleibt daher im wesentlichen nur die Möglichkeit des Einsatzes von Referenzverfahren, von dem im IWT bislang 2 näher untersucht wurden und deren Ergebnisse nachfolgend vorgestellt werden.

3.4.1. Analysen mit der SNMS (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie)

Die SNMS ist als analytisches Verfahren für die Oberflächen- und Schichtanalytik schon seit über 10 Jahren erfolgreich im Einsatz /3/. Es eignet sich aus zwei Gründen als Referenzverfahren:

- 1) Die Oberflächenatome werden wie bei der GDOS in einem Ar-Plasma abgesputtert und nachfolgend analysiert.
- 2) Die analytisch aktivierte Fläche liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der GDOS.

Beispielhaft zeigt Bild 15 die Ergebnisse einer SNMS-Tiefenprofilanalyse einer IWT-TiN-Standardprobe.

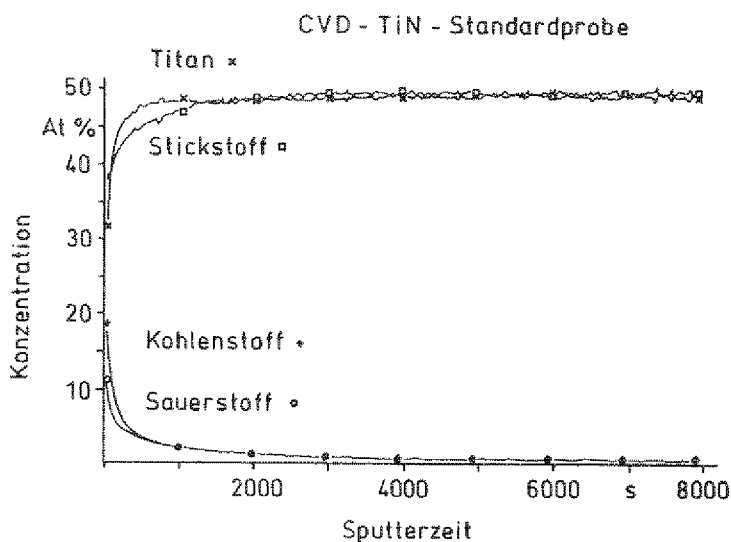


Bild 15: quantitative SNMS-Elementtiefenprofilanalyse einer IWT-CVD-TiN-Standardprobe ohne Tiefenskalierung

Mit der Anwendung der bekannten Empfindlichkeitsfaktoren für die Elemente N, Ti, C und O erhält man in der Schicht Konzentrationen von Ti und N in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung. Auffällig ist, daß im oberflächennahen Bereich deutliche Anreicherungen an C und O gefunden werden. Ob die gemessenen Konzentrationen analytisch bedingt sind oder tatsächlich auf real erhöhte Gehalte an der Schichtoberfläche hinweisen, kann beim jetzigen Stand unserer Untersuchungen nicht sicher entschieden werden.

3.4.2. Die Erzeugung synthetischer Standardproben durch Heißpressen von TiN-Pulvern in einer Graphitmatrize

Es wurden TiN-Pulver in stöchiometrischer Zusammensetzung - Analysenzertifikat der Fa. Starck vorliegend - bei 1700°C und 120 bar in einer Graphitmatrize unter Vakuum heiß gepreßt und nachfolgend in eine Cu-Hülse eingebettet, um die spröden Sinterkörper vor Beschädigung zu schützen. Die Herstellung dieser Preßlinge wurde analog zur Herstellung der synthetischen Ti(C,N)-Standardproben vorgenommen.

WDX-Analysen des Elementes Ti und des Summenpeaks (Ti + N) - in Flächenverteilungen aufgenommen - ließen keinerlei Inhomogenitäten der synthetischen Proben erkennen. Kohlenstoff ließ sich nicht nachweisen, so daß auch für diese Proben eine mögliche Diffusion des C aus der Graphitmatrize nicht anzunehmen ist.

Die Atomisierung in der GDOS erfolgt über ein Sputtern der Feststoffoberfläche. Da das Sputtern von quasi gesinterten Proben möglicherweise nicht mit dem Sputtern von Massivproben verglichen werden kann und möglicherweise einen Einfluß auf das analytische Ergebnis hat, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von gesputterten Oberflächen durchgeführt.

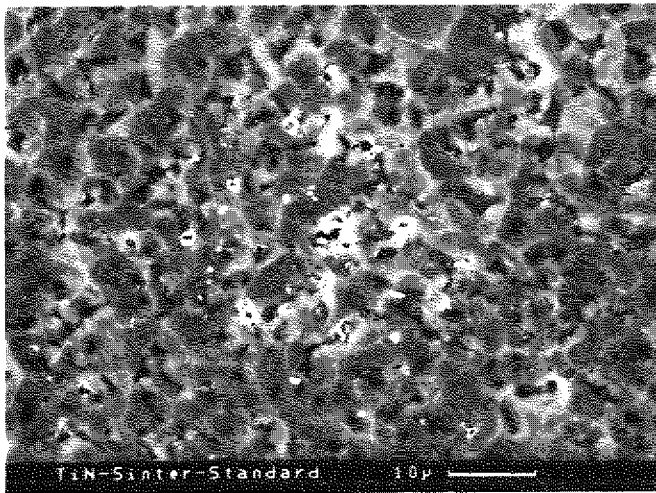


Bild 16: REM-Aufnahme einer mit der GDOS gesputterten Oberfläche einer heißgepreßten synthetischen TiN-Standardprobe

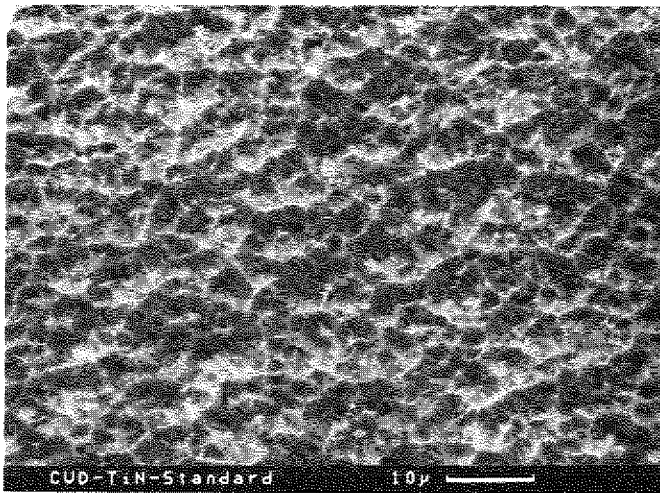


Bild 17: REM-Aufnahme einer mit der GDOS gesputterten Oberfläche einer im CVD-Verfahren erzeugten TiN-Standardprobe

Die Bilder 16 und 17 zeigen in einer Gegenüberstellung rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit der Glimmentladung der GDOS gesputterte Oberflächen, einmal von einem synthetischen TiN-Preßling (Bild 16), einmal von einer CVD-TiN-beschichteten Probe (Bild 17). Im Vergleich zeigen sich vergleichbare muschelartige Sputterätzstrukturen, die auf ein vergleichbares Sputterverhalten hinweisen. Ebenso sind die spezifischen Sputterraten gleich. Analytische Einflüsse infolge unterschiedlichen Sputterverhaltens scheinen deshalb unbegründet, und der Einsatz dieser Proben als Referenzproben für die GDOS-Analyse der Phase TiN ist ausreichend abgesichert.

3.4.3. GDOS-Elementtiefenprofilanalyse von TiN_x -Schichten

Die quantitative GDOS-Tiefenprofilanalyse - mit den oben dargestellten Referenzverfahren kalibriert - einer ca. $25\ \mu\text{m}$ dicken TiN_x -Schicht liefert das Bild 18.

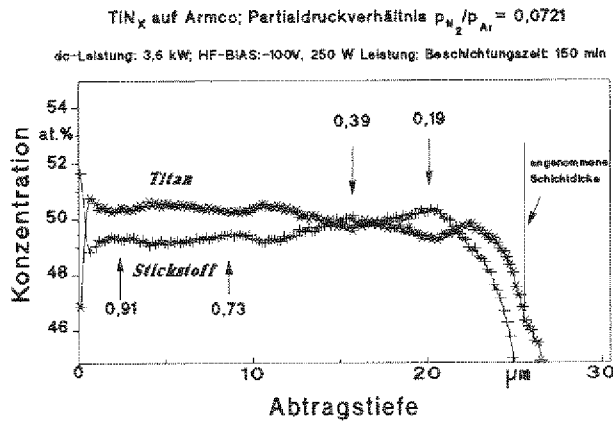


Bild 18: quantitative GDOS-Elementtiefenprofilanalyse für die Elemente Titan und Stickstoff in der Darstellung hoher Konzentrations- und Tiefenauflösung einer PVD-TiN_x-Schicht in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung

Die GDOS-Verläufe für Ti und N bestehen aus 120 Einzelanalysen, sodaß die festgestellten Änderungen der Konzentrationen über den Tiefenbereich gut abgesichert sind. Die Pfeile sollen die Schichtbereiche hervorheben, die sich durch ein lokales N-Maximum auszeichnen.

Die Ursachen der örtlichen Konzentrationsschwankungen liegen möglicherweise im Beschichtungsprozeß begründet. Bild 19 zeigt den korrespondierenden N₂-Partialdruck-Zeit-Verlauf für den PVD-Prozeß der in Bild 18 gezeigten GDOS-Analyse der TiN_x-Schicht.

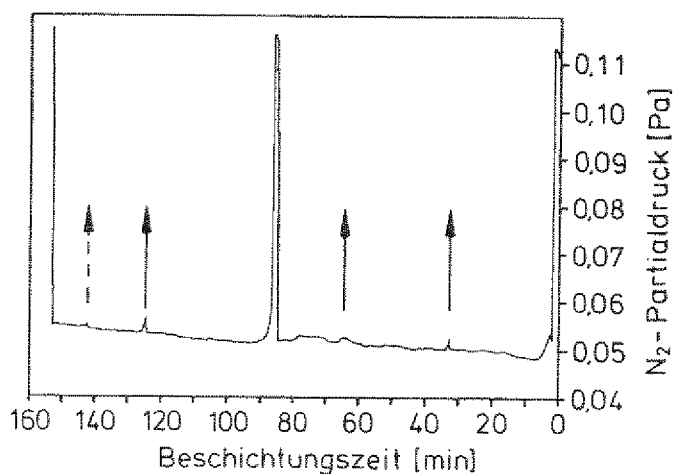


Bild 19: Meßschrieb für den zeitlichen Verlauf des N_2 -Partialdruckes für den PVD-Prozeß zur Erzeugung einer TiN_x -Schicht, die in Bild 18 mit der GDOS analysiert wurde.

Die Beschichtungsdauer betrug 150 min. In dem Meßschrieb des N_2 -Partialdruckes zeigen sich deutlich Unregelmäßigkeiten in der Form von Peaks, die auf ein zusätzliches Angebot an Stickstoff hinweisen (durch Pfeile gekennzeichnet), parallel zu einem generellen Anstieg des N_2 -Partialdruckes im Verlauf der Beschichtung.

Im Vergleich zu den Pfeilen in Bild 18, die ein vermehrtes N-Angebot vermuten lassen, zeigen sich deutliche Koinzidenzen bei 0,19 - Angabe als Ortsposition in Anteil der Gesamtschichtdicke - bei 0,39 und bei 0,91. Ein relative N-Minimum tritt in der Schichtmitte an der Stelle auf, in dem ein Gesamtausfall der N-Versorgung festgestellt wurde (Bild 19: großer Peak in Bildmitte).

Die Ergebnisse belegen, daß die GDOS-Analyse empfindlich genug ist, um auch sehr kleine Konzentrationsschwankungen im Ti/N-Verhältnis, wie sie während der Beschichtung unvermeidlich sind, nachzuweisen.

4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben ergeben, daß für beide Schichtsysteme $Ti(C,N)$ wie auch TiN_x mit der GDOS für die quantitative Analyse ein geeignetes und schnelles Verfahren zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung zur Verfügung steht.

Literatur

- /1/ E.Rose, P.Mayr: Analysis of nitrogen-influenced surface near zones of ferrous materials by glow discharge spectroscopy (GDOS)
Mikrochim. Acta, Wien, I, 197-212, (1989)

- /2/ A.N.Christensen: The crystal growth of the transition metal compounds TiC, TiN, and ZrN by a floating zone technique
Journal of crystal growth 33, 99-104, (1976)

- /3/ H.Oechsner, E. Stumpe: Sputtered neutral mass spectrometry (SNMS) as a tool for chemical surface analysis and depth profiling
Applied Physics 14, 43-47 (1977)

BEITRAG ZUR QUANTIFIZIERUNG VON TIEFENPROFILIEN BEI DER ANALYSE VON KORROSIONSSCHICHTEN AN Ni-BASISLEGIERUNGEN

A.Naoumidis, D.Guntur, M.Mazurkiewicz, H.Nickel, W.Fischer

Institut für Reaktorwerkstoffe, Forschungszentrum Jülich GmbH,
Postfach 1913, D-5170 Jülich

1. Einleitung und Zielsetzung

In wärmeauskoppelnden Systemen für die Energieumwandlung oder Nutzung der chemischen Prozesswärme in einem Temperaturbereich oberhalb 800°C werden metallische Hochtemperaturlegierungen auf Fe/Ni- und Ni-Basis eingesetzt. Neben den auslegungsrelevanten physikalischen und mechanischen Eigenschaften sind Fragen der Korrosionsstabilität von besonderer Bedeutung. Diese Legierungen sind aufgrund eines im allgemeinen hohen Cr-Gehaltes gegen Oxidation resistent, weil dabei eine dichte, passivwirkende Oxidschicht gebildet wird. Dagegen sind diese Werkstoffe gegen Aufkohlung oder auch vor allem gegen Sulfidierung sehr empfindlich, weil sich durch die Bildung von spröden Karbiden oder eutektischen Verbindungen ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtern. Bei einer simultanen Einwirkung von oxidierenden, aufkohlenden und sulfidierenden Spezies könnte unter Umständen die Bildung einer Oxidschicht eine Schutzwirkung gegen die Einwirkung von Kohlenstoff oder Schwefel eine Schutzwirkung haben. Durch geeignete und gezielte Voroxidation der Legierungen kann eine solche komplexe Barriere gebildet werden.

Daraus ergibt sich die Forderung nach geeigneten Charakterisierungsmethoden solcher Schichten. Nur durch den Einsatz moderner oberflächenanalytischer Methoden in Verbindung mit den klassischen werkstoffkundlichen Untersuchungen wie Metallographie und Röntgenstrukturanalyse kann man ein brauchbares quantitatives Bild über solche Schichten erhalten.

Eine dieser Methoden ist die Glimmentladungs-Spektrometrie (GD-OES), womit man durch Messung von Tiefenprofilen Informationen über die gesamten Korrosionsschichten gewinnen kann. Voraussetzung für eine Interpretation ist die Quantifizierung der gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile.

Die Transformation qualitativer Intensitäts-Zeit-Verläufe in quantitative Konzentrations-Tiefen-Abhängigkeiten bereitet erhebliche Schwierigkeiten durch Überlagerung der Elementarprozesse, wie Ionisierung des Entladungsgases, Targetzerstäubung und optische Anregung mit der Mikrostruktur des Gefüges in Nähe der Targetoberfläche. Die Quantifizierung von Tiefenprofilen verlangt deshalb die experimentelle Ermittlung von Zusammenhängen zwischen den Glimmentladungsparametern Spannung, Stromstärke, Druck im Entladungsraum auf der einen Seite und Sputterrate und Intensität auf der anderen.

Mit dieser Arbeit wird das Ziel verfolgt, durch Optimierung der Entladungsbedingungen, Messung von Sputter- und Erosionsraten an realen Oxidschichten einen Weg zur Quantifizierung der Tiefenprofile unter Bezugnahme auf den Grundwerkstoff oder Vergleichspreßlinge als Referenz aufzuzeigen. Um Schlußfolgerungen über chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur der Untersuchungsobjekte im oberflächennahen Gebiet ziehen zu können, bedarf es aber der Anwendung weiterer Charakterisierungsverfahren wie Metallographie, Rastermikroskopie, Mikroanalyse und Röntgenphasenanalyse.

2. Experimentelle Technik

2.1 Probenmaterialien und -präparation

Die Untersuchungen wurden an Hochtemperatur-Oxidschichten der Nickelbasislegierung INCONEL 617 (Tab. 1) durchgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Legierung INCONEL 617

	Cr	Co	Mo	Fe	Al	Ti	Si	Mn	C	Ni
NiCr23Co12Mo (INCONEL 617)	22.0	12.1	8.85	1.1	1.12	0.26	0.16	0.03	0.071	Rest

Die Oxidation erfolgte an Luft bei 900°C/1000 h. Vergleichspreßlinge wurden nach dem Verfahren von EL ALFY [1] aus Pulvermischungen von Cu mit Cr, Mn und Ti sowie den Oxiden Cr₂O₃, MnO₂ und TiO₂ hergestellt.

Die Pulvermischungen enthielten jeweils 9 Gewichtsanteile Cu und 1 Metall-/Oxidpulver. Bei einem Druck von 800 MPa wurden mit einer hydraulischen Presse (Modell HTP 80, Fa. Herzog) vakuumdichte Preßlinge hergestellt.

2.2 GD-OES-Messungen

Die Glimmentladungsuntersuchungen erfolgten mit dem Simultanspektrometer SPECTRUMAT S 1000 (Fa. SPECTRUMA). Die Glimmentladungsröhre wurde in der spannungsstabilen Betriebsart verwendet, um die physikalischen Sputterbedingungen in Oxidschicht und Grundwerkstoff vergleichbar zu halten.

2.3 Massenverlust und Kratervermessung

Die Ermittlung der Sputterraten erfolgte durch Bestimmung des Masseverlustes der Proben. Zur Reduzierung der Wägefehler bei geringen Masseverlusten (Oxidschichtbereich) wurden auf einer Probe unter identischen Bedingungen mindestens 6 Sputterkrater erzeugt.

Metallographische Querschliffe gestatten die Bewertung der Lage der Krater im Oxidschichtbereich; Kraterprofile und Rauigkeiten wurden mit dem Tastschnittgerät DEKTAK II (Fa. Sloan

Technology/ USA) aufgezeichnet. Es wurde mit einer Auflagekraft von 20 mN gearbeitet; die Spitzenverrundung der Abtastnadel betrug 12 μm .

3. Ergebnisse

Der Aufbau des Oxidschichtsystems auf INCONEL 617 nach Hochtemperaturauslagerung in verschiedenen Atmosphären wurde bereits früher untersucht [2]. Die Korrosionsschicht besteht aus 3 Einzelschichten. Eine dünne Deckschicht ($< 1 \mu\text{m}$) besteht aus einem MnCrTi-Spinell, je nach Bedingungen aus MnTiO_3 (Illmenittyp). Darunter befindet sich eine etwa 10 μm dicke Cr_2O_3 -Schicht. Ein Teil der Cr-Atome im Korundgitter dieser Phase sind durch Ti ersetzt. Die anschließende metallische Schicht unterscheidet vom Grundwerkstoff insoweit, daß in diesem Bereich eine innere Oxidation (Al_2O_3 und Al_2TiO_7) auftritt und die oxidierten Elemente Cr, Mn, Ti abgereichert sind. Abb. 1 zeigt eine REM-Rückstreuenaufnahme eines Querschliffes durch dieses Schichtsystem. Allerdings ist die sehr dünne Deckschicht bei der gewählten Vergrößerung nicht zu erkennen.

3.1 Tiefenprofile für verschiedene Entladungsbedingungen

Das GD-Simultanspektrometer SPECTRUMAT S 1000 läßt für die Steuerung der Glimmentladung 3 verschiedene Betriebsweisen zu: spannungsstabil ($U = \text{konst.}$), stromstabil ($i = \text{konst.}$) und leistungsstabil ($P = U \cdot i = \text{konst.}$). Jede dieser drei Betriebsweisen liefert für einunddasselbe Oxidschichtsystem verschiedene Intensitäts-Zeit-Verläufe. Abb. 2 zeigt diese qualitativen Tiefenprofile im Vergleich. Bemerkenswert ist, daß trotz etwa gleicher Leistung der Glimmentladung die Abtragszeiten für die verschiedenen Schichten und die Linienintensitäten sehr unterschiedlich sind. Eine einfache Übertragung der Intensitätsverhältnisse auf die Konzentrationen führt i.a. zu falschen Schlußfolgerungen (vgl. Cr für $i = \text{konst.}$).

Unterschiedliche Sputterraten in Oxiden und INCONEL sowie deren unterschiedliche Beeinflussung durch Spannungs- bzw. Stromänderungen sind dafür die Ursache.

Korrosionsschicht

innere Oxidation

Inconel 617

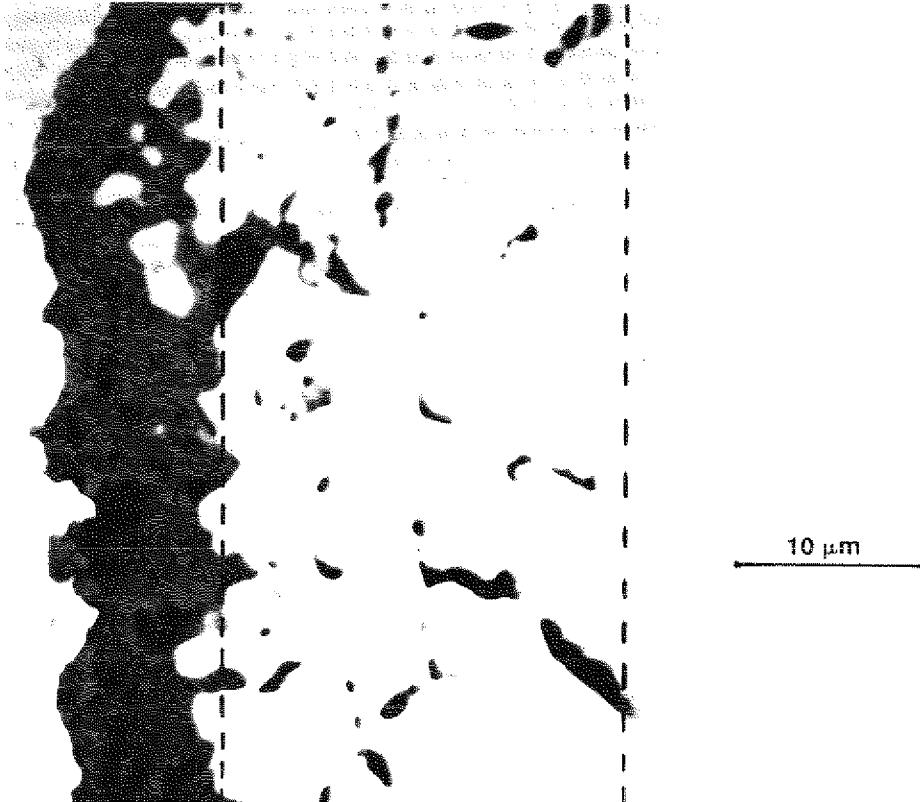


Abb. 1: Mikrostruktur des Oxidschichtsystems auf INCONEL 617
(Querschliff, Vergr. 2000x)

Intensität/ will. Einh.

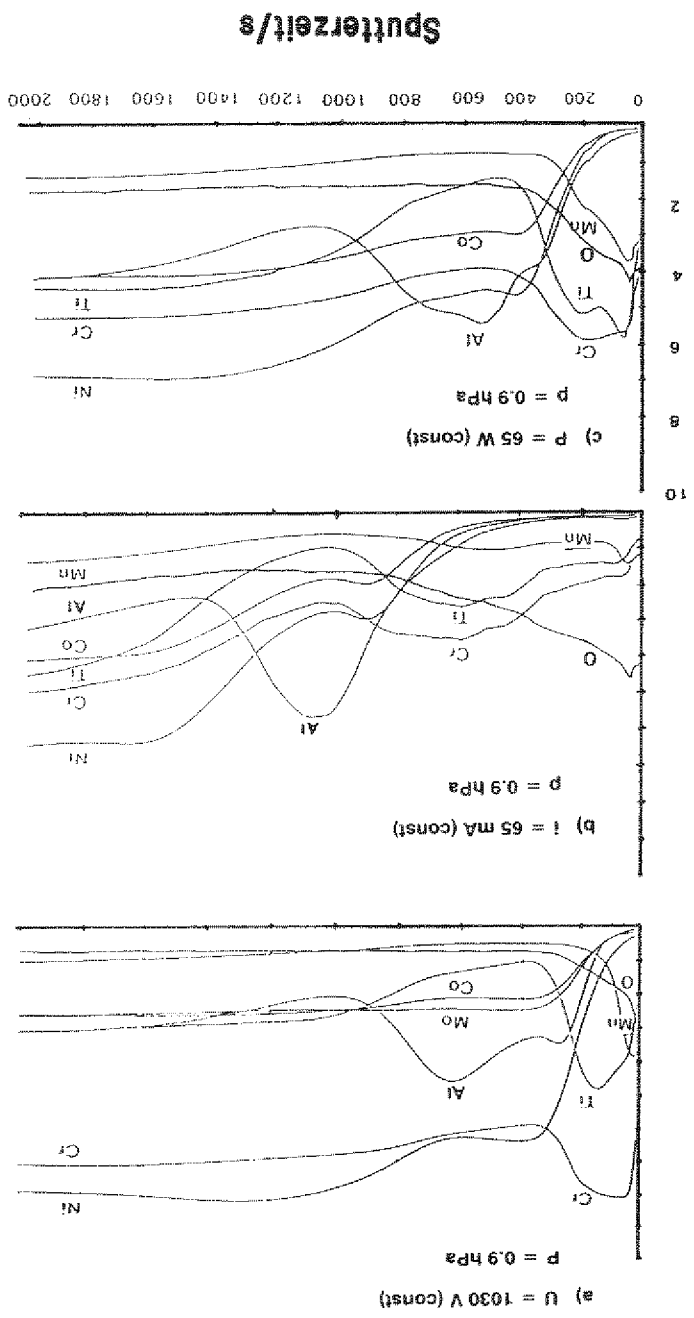


Abb. 2: Typ. Intensitäts-Zeit-Verläufe (Tiefenprofile) für oxidiertes INCONEL 617;
a) $U = \text{konst.}$, b) $i = \text{konst.}$, c) $P = \text{konst.}$

Abb. 3 bestätigt diese Feststellung. Die U-i-Kennlinie der Glimmentladung mit INCONEL als Target verläuft steiler als mit Oxid als Target; d.h. bei gleicher Spannung ist die Ladungsträgerdichte im Plasma für INCONEL geringer als für Oxid. Das Tiefenprofil bei $U = \text{konst.}$ (Abb. 2a) widerspiegelt im Intensitätsverlauf am besten das Konzentrationsprofil der einzelnen Elemente senkrecht zur Oberfläche. Vom physikalischen Standpunkt aus ist diese Betriebsweise auch die sinnvollste. Bei konstantem Ar-Druck und spannungsstabiler Entladung bleibt die mittlere freie Weglänge der primären Ladungsträger im Entladungsvolumen angenähert konstant. Damit treffen die Ar-Ionen etwa mit gleichbleibender mittlerer kinetischer Energie auf das Target, unabhängig davon, ob Oxidschicht oder Grundwerkstoff gesputtert werden. Die Änderung der Entladungsstromstärke i von Schicht zu Schicht in den Grundwerkstoff hinein weist auf die Unterschiedlichkeit der Ladungsträgerbildung in den verschiedenen Bereichen hin.

3.2 Topologie der Sputterkrater und Abtragsraten

Die makroskopische Topologieentwicklung am Kraterboden für unterschiedliche Entladungsbedingungen/-leistungen ist anhand der Profilogramme in Abb. 4 ersichtlich. Man erkennt, daß mit zunehmender Leistung der Kraterboden konvex wird.

3.3 Sputterratenbestimmung

Die Sputterraten für INCONEL 617 und Oxidschicht unter Entladung wurden durch Auswertung von 6 Kratern unter identischen Bedingungen, die der Preßlinge durch Messung an jeweils 10 Preßlingen einer Charge ermittelt.

Der Zusammenhang von Kratertiefe in der Oxidschicht und Sputterzeit ist in Abb. 5 dargestellt. Dabei entspricht die Gera-

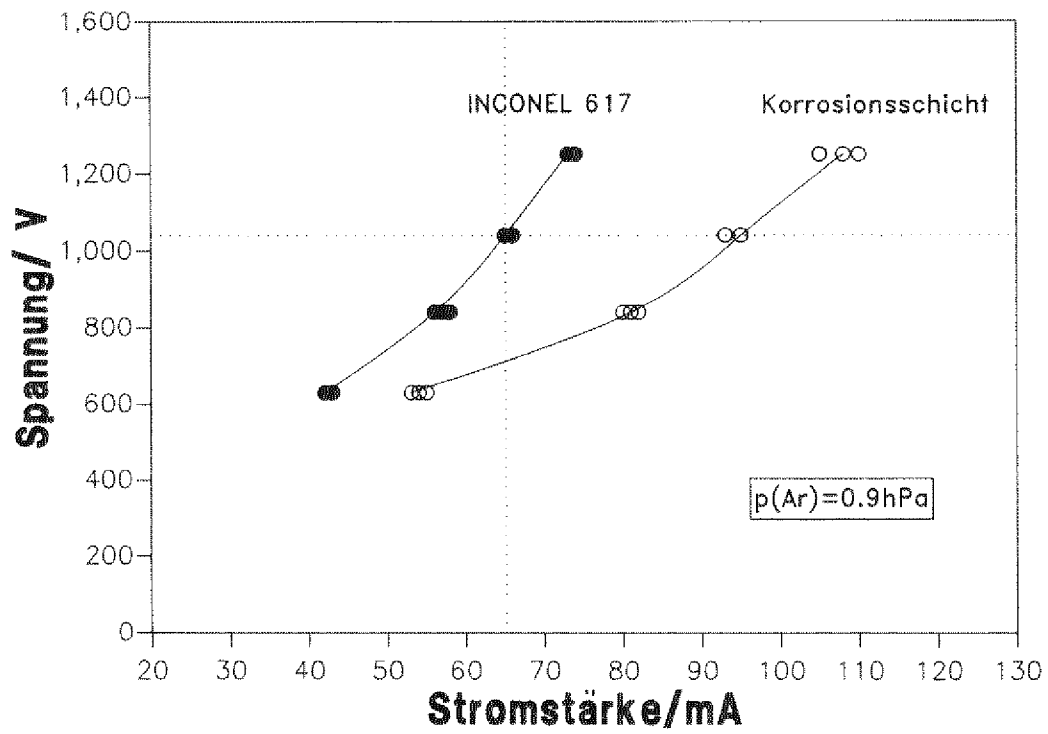


Abb. 3: U-i-Kennlinien der Glimentladung für INCONEL 617 und Oxidschicht

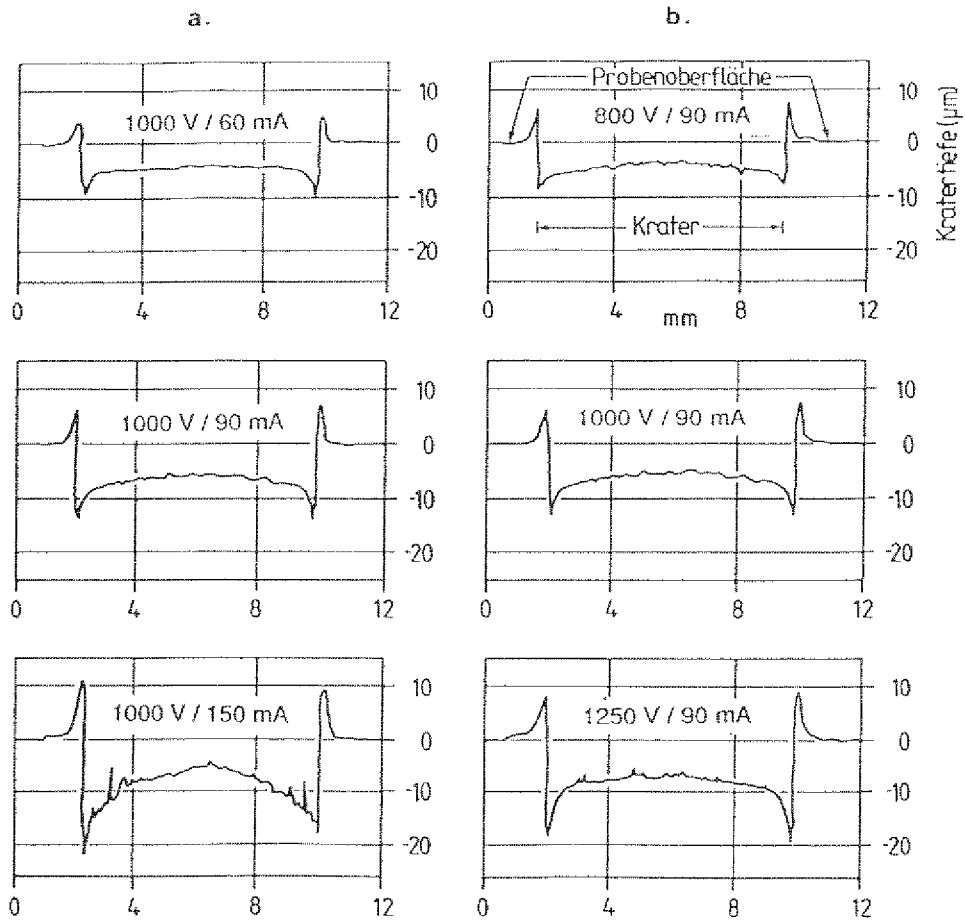


Abb. 4: Profilogramme durch INCONEL-Sputterkrater für verschiedene Betriebsweisen der Glimmentladung nach 150 s (Überhöhung 1000:1)

a) $U = \text{konst.}$

b) $i = \text{konst.}$

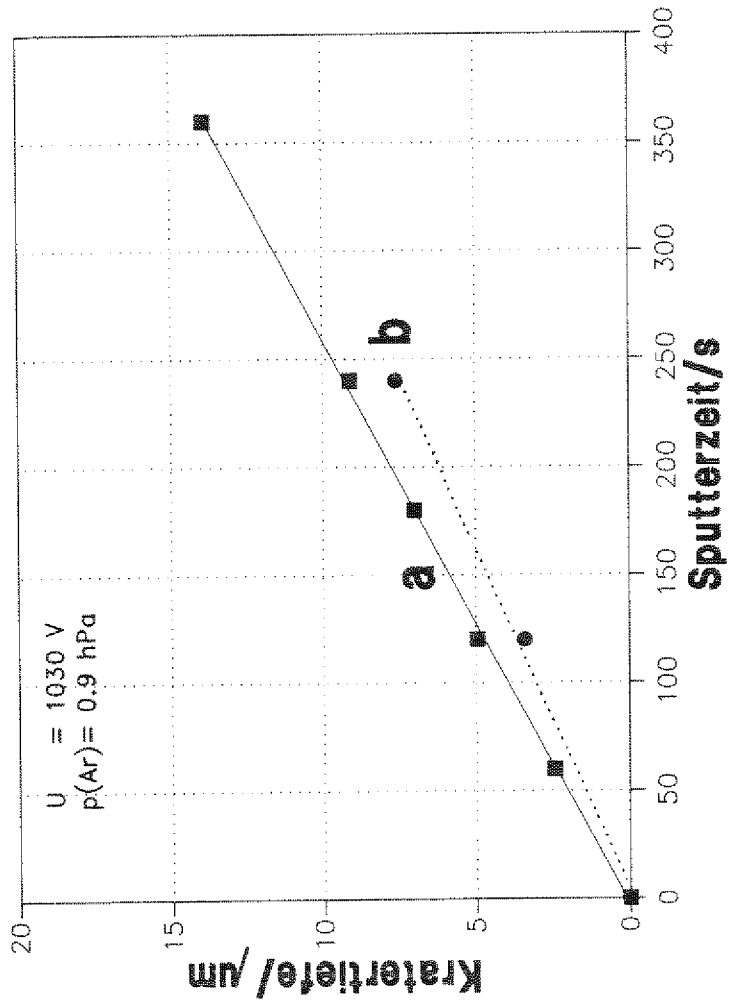


Abb. 5: Kratertiefe in der Oxidschicht als Funktion der Sputterzeit

- a) durch Kraterprofilmessung
- b) aus Masseverlust berechnet

de a) den Werten, die durch Vermessung der Kraterprofile bestimmt wurden. Die Gerade b) wurde über die Masseverluste berechnet mit $\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 5,2 \text{ g/cm}^3$ als mittlere Dichte der Oxidschicht. Die systematische Abweichung der Geraden b) nach unten ist der Porosität der Oxidschicht zuzuschreiben, deren Dichte also kleiner als die theoretische Röntgendichte sein muß.

4. Quantifizierung spannungsstabiler Intensitäts-Zeit-Verläufe

Die Umrechnung der Abszisse von Intensitäts-Zeit-Verläufen in Tiefenwerte bereitet aufgrund der gemessenen Erosionsraten keine Schwierigkeiten. Sie erfolgt schichtweise, wobei für die dünne Deckschicht aus Mn-Cr-Ti-Spinell derselbe Wert der Erosionsrate wie für die Cr-Ti-Oxidschicht benutzt wird. Die geringe Dicke der Deckschicht läßt eine separate Erosionsraten-ermittlung durch Wägung oder Kratervermessung nicht zu. Im Gebiet der inneren Oxidation wurde die Erosionsrate von INCONEL 617 benutzt.

4.1 Zusammensetzung zwischen Spektrallinienintensität und Konzentration

Die Glimmentladungsuntersuchungen erfolgten in unserem Falle bei elektrischen Leistungen $< 100 \text{ W}$ und Drucken des Entladungsgases Ar um 1 hPa . Es wird vorausgesetzt, daß unter diesen Sputterbedingungen eine direkte Proportionalität zwischen der Anzahl der Atome eines bestimmten Elementes im Plasma und der Intensität der entsprechenden Spektrallinie besteht. Die Intensität $I_{\lambda,E}$ der Spektrallinie λ des Elementes E berechnet nach [3,4] sich damit zu:

$$I_{\lambda,E} = R_{\lambda,E}(i,U) \cdot C_E \cdot V(i,U), \quad (2)$$

wobei $R_{\lambda,E}$ der Emissionsfaktor des Elementes E für die Spektrallinie λ , C_E die Masse-Konzentration des Elementes E im gesputterten Bereich und V die Sputterrate bedeuten. $R_{\lambda,E}$ und V gelten jeweils für bestimmte Entladungsbedingungen, d.h. ver-

ändern sich bei Variation der elektrischen Entladungsparameter.

Die Abhängigkeit des Emissionsfaktors $R_{\lambda,E}$ von der Stromstärke i wird in erster Näherung linear angenommen. Für den Ansatz (3) mit $r_{\lambda,E}$ als spezifischen Emissionsfaktor gilt :

$$R_{\lambda,E}(i,U) = r_{\lambda,E}(U) \cdot i_T \quad (3)$$

Mit Gleichung (3) folgt :

$$I_{\lambda,E} = r_{\lambda,E}(U) \cdot i_T \cdot C_E \cdot V_T(i,U) \quad (4)$$

Als Referenz wurde der Grundwerkstoff verwendet. Gleichung (4) lautet für den Grundwerkstoff :

$$I_{\lambda,E(R)} = r_{\lambda,E(R)}(U) \cdot i_R \cdot C_{E(R)} \cdot V_R(i_R,U) \quad (5)$$

Nach Gleichung (6) kann man die Konzentration des Elements E bestimmen, vorausgesetzt daß der spezifische Emissionsfaktor für Probe und Referenzmaterial bekannt sind :

$$C_E = C_{E(R)} \cdot \frac{I_{\lambda,E}}{I_{\lambda,E(R)}} \cdot \frac{r_{\lambda,E(R)}(U)}{r_{\lambda,E}(U)} \cdot \frac{V_R(i,U)}{V_T(i,U)} \cdot \frac{i_R}{i_T} \quad (6)$$

4.2 Berechnung des spezifischen Emissionsfaktors und der Konzentrationen

Da spezifische Emissionsfaktoren für die unbekannte Oxidschichtzusammensetzung zunächst nicht verfügbar sind, werden die entsprechenden Werte für oxidhaltige Vergleichspreßlinge verwendet. Tab. 2 und 3 enthalten die gemessenen Daten und die berechneten spezifischen Emissionsfaktoren.

Der spezifische Emissionsfaktor $r_{\lambda,E}$ ist natürlich keine Materialkonstante, sondern von den Entladungsbedingungen abhängig. Die Berücksichtigung der Stromabhängigkeit durch den linearen Ansatz (3) trifft aber die tatsächlichen Verhältnisse gut.

Tabelle 2: Sputterraten für unterschiedliche Targets und Linienintensitäten bei spannungsstabiler Entladung ($U = 1030 \text{ V}$, $p_{\text{Ar}} = 0.9 \text{ hPa}$)

		INCONEL 617	Oxid- schicht	Preßling					
				Cr (Cu)	Cr ₂ O ₃ (Cu)	Ti (Cu)	TiO ₂ (Cu)	Mn (Cu)	MnO ₂ (Cu)
i/mA		65±2	95±2	85±2	95±3	93±3	94±3	95±3	107±4
$V_T/\mu\text{gs}^{-1}$		18.0±0.8	7.0±0.5	36.7±0.3	27.2±0.2	26.2±0.4	19.5±0.4	42.5±0.8	28.2±0.2
Konzentr. (Masse-%)	Cr	22.0		10.0	10.0	-	-	-	-
	Ti	0.26		-	-	10.0	10.0	-	-
	Mn	0.03		-	-	-	-	10.0	10.0
Intensität (willk. Einh.)	Cr	2.88±0.09	4.2±0.1	8.0±0.1	7.2±0.2	-	-	-	-
	Ti	2.20±0.06	3.3±0.5	-	-	5.6±0.3	4.5±0.1	-	-
	Mn	0.73±0.01	3.3±0.4	-	-	-	-	5.4±0.2	4.4±0.2

150

Tabelle 3: Emissionsfaktoren und spezifische Emissionsfaktoren für unterschiedliche Targets
($U = 1030 \text{ V}$, $p_{\text{Ar}} = 0.9 \text{ hPa}$)

Parameter	Cr (INCONEL)	Cr (Cu)	Cr ₂ O ₃ (Cu)	Ti (Cu)	TiO ₂ (Cu)	Mn (Cu)	MnO ₂
$R_{\lambda,E}/\text{willk. Einh.}$	1.72±0.09	2.2±0.1	2.7±0.1	2.20±0.03	2.30±0.03	1.27±0.06	1.56±0.08
$\epsilon_{\lambda,E}/\text{willk. Einh.}$	26±1	26±1	28±1	24±1	24±1	13±1	14±1

Bemerkenswert ist, daß $r_{\lambda,E}$ in den Fehlergrenzen unabhängig von der Matrix und im konkreten Fall auch vom Bindungszustand ist, in dem sich das Element befindet.

Damit erscheint es nicht notwendig, die spezifischen Emissionsfaktoren in der Gl. (6) zu verwenden. Man muß schließlich nur die Sputterraten im Referenzmaterial und der Probe bei gleichen Entladungsbedingungen berücksichtigen.

Für die Oxidschicht auf INCONEL 617 ergeben sich danach die folgenden Konzentrationswerte :

Tabelle 4: Berechnete Elementkonzentrationen in der Oxidschicht auf INCONEL 617

	Cr	Ti	Mn
Konz./Ma-%	57 ± 13	0.69 ± 0.09	0.24 ± 0.07

5. Diskussion

Mit GD-OES-Tiefenprofilanalysen wird das Ziel verfolgt, in einfacher Weise eine Durchschnittsanalyse in weiten Konzentrationsbereichen bei guter Tiefenauflösung zu erhalten.

Die Gegenüberstellung der Intensität-Zeit-Verläufe für unterschiedliche Betriebsweisen der Glimmentladung macht deutlich, daß eine semiquantitative Bewertung der Intensitäten als Elementkonzentrationen i.a. nicht zulässig ist. Die Ursache dafür liegt in der Verkopplung der Prozesse Ionisation des Entladungsgases, Targetzerstäubung und Anregung zur optischen Emission. Je nachdem welche Parameter der Entladung konstant gehalten werden, verändern sich die physikalischen Bedingungen für diese Einzelprozesse. Um die Vergleichbarkeit der Spektrallinienintensitäten zu verschiedenen Zeitpunkten einer Tiefenprofilmessung zu erreichen, müssen die Energie der Beschußteilchen (Ar^+, Ar), die Sputterraten und die Ladungsträgerdichte

im Plasma konstant gehalten werden. Die erste Forderung ist durch spannungsstabile Entladung näherungsweise erfüllbar. Die Forderungen an Sputterraten und Ladungsträgerdichte lassen sich infolge der u.U. grundsätzlich unterschiedlichen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe nicht erfüllen. Im Falle oxidischer Schichten auf HT-Legierungen findet man die beste Korrelation zwischen Intensitäts- und Konzentrationsverlauf in Tiefenprofilen bei spannungskonstanter Entladung.

Unabhängig von der jeweiligen Matrix wurden für die Elemente Cr, Ti und Mn spezifische Emissionsfaktoren $r_{\lambda, E(T)}$ berechnet, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Einerseits bestätigt dies die Erfahrung, daß bei gleichen Entladungsbedingungen und Konzentration des Elements E im Plasma die Matrix keinen Einfluß auf die Linienintensität hat. Diese Matrixunabhängigkeit favorisiert die Verwendung von Pulverpreßlingen als Referenztargets für die Umrechnung der Intensitäten in Massekonzentrationen.

Wenn die spezifischen Emissionsfaktoren matrixunabhängig sind, wird die Gleichung (6) deutlich einfacher. Die unkorrigierten Konzentrationswerte sind somit bei spannungsstabiler Entladung nur bezüglich der Sputterraten und der Stromstärken zu korrigieren. Diese beiden Korrekturfaktoren haben im untersuchten System gegenläufige Tendenz.

Der kritischste Punkt der dargestellten Quantifizierungsmöglichkeit für Tiefenprofile ist die Ermittlung der Sputterraten in dünnen Schichten. Es ist deshalb empfehlenswert, die quantitative GD-OES-Tiefenanalyse in Verbindung mit anderen tiefenauflösenden analytischen Methoden anzuwenden.

Eine künftig stärker herauszuarbeitende Eigenschaft dieser Methode ist die quantitative Tiefenanalyse geringer Konzentrationen und Spurenelemente. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren der Quantifizierung eignet sich gut für schnelle Übersichtsanalysen (Kontrollanalysen) an gleichbleibenden Werkstoffsystemen.

6. Zusammenfassung

Mit der GD-OES wurden Oxidschichten auf INCONEL 617 und Vergleichspreßlinge aus Metalloxiden in Kupfer untersucht. Bei spannungsstabiler Betriebsweise der Glimmentladung erhält man Intensitäts-Zeit-Verläufe, die halbquantitativ als Konzentrationsprofile interpretiert werden können. Für die Umrechnung von Linienintensitäten in Elementgehalte wurde der nichtoxidierte Grundwerkstoff als Referenz benutzt. Die Intensitätsverhältnisse sind bezüglich Sputterraten und der Stromstärken zu korrigieren. Eine Korrektur bezüglich der spezifischen Emissionsfaktoren entfällt bei spannungsstabiler Entladung, da diese Faktoren sich in Oxid und Metall nicht unterscheiden.

Literatur

- [1] S. EL ALFY, K. LAQUA, H. MASSMANN
Spektrochemische Analysen mit einer Glimmentladungslampe als Lichtquelle
Z. Anal. Chem. 263, 1-14 (1973)

- [2] L.A. MALDONADO LOPEZ, H. GRÜBMEIER, A. NAOUMIDIS, H. NICKEL
Quantitative Mikrosondenuntersuchungen zur Oxidation von Hochtemperaturlegierungen bei niedrigen Sauerstoffpotentialen
Jül-Bericht No. 2120, Jülich 1987

- [3] K. TAKIMOTO, K. SUZUKI, K. NISHIZAKA, T. OHTSUBO
Quantitative Analysis of Zinc-Iron Alloy Galvanized Coatings by Glow Discharge Spectrometry and Secondary Ion Mass Spectrometry
Nippon Steel Technical Report No. 33, 1987, p. 28-35

- [4] J. PONS-CORBEAU
Study of Emission and Sputtering Yields in Some Alloys and Oxide by Glow Discharge Optical Spectrometry : Quantification of Analysis
Surface and interface analysis 7, 169-178 (1985) 4

TIEFENPROFILANALYSE MIT DER GLIMMENTLADUNGSLAMPE

Michael Analytis
Spectruma GmbH
Starnbergerstr. 17 D-8031 Seefeld/Drößling

1. Einleitung

Neue Werkstoffe und Werkstoffstrukturen sind meist durch lokale, in der Regel zweidimensionale, parallel zur Oberfläche liegende Abweichung der Elementkonzentration von der integralen ("Bulk") Zusammensetzung gekennzeichnet. Solche Konzentrationsgradienten können zum Beispiel durch atomare Diffusion auf einer dünn aufgetragenen Oberflächenschicht in das darunterliegende Substrat, durch gezielte (Plasma) Nitrierung / Carburierung oberflächennaher Schichten oder auch durch Abreicherung eines Elementes infolge von Korrosionseinwirkung entstanden sein. Das Ziel der SDPA (Surface depth profil Analysis) ist es, ein Maß, für die Zusammensetzung einer bestimmten Schicht, der Dicke dx zu bekommen, sei es nun qualitativ, oder wie in diesem Beitrag, quantitativ. Das Integral über dx sollte somit den Verlauf der Elemente in die Werkstoffmatrix wiedergeben.

Zwar ist die erzielbare Tiefenauflösung mit der GDS, verglichen mit anderen typischen Oberflächenverfahren wie ESCA, Auger, SIMS oder SNMS (im günstigsten Fall Bruchteile einer Monolage), im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu einigen μm angesiedelt. Jedoch ist für den Großteil der in betracht zu ziehenden DPA - Applikationen diese Auflösung durchaus ausreichend.

Dieser Beitrag beschäftigt sich im folgenden mit der Möglichkeit zur Quantifizierung von Tiefenprofilen mit Hilfe der Methode der integrierten Intensitäten [1], [2], [3].

Dabei geht man im folgenden davon aus, daß der Massenverlust dm_n des Elementes n der Wellenlänge l zum Zeitpunkt dt proportional zur Intensität I_{nm} ist. Man kann somit die Zusammensetzung des Volumenscheibchens $dV = A \cdot dx$ unter Beteiligung aller Elemente bestimmen (wobei A die Querschnittsfläche des Abglimmfleckes und dx die Errosionstiefe pro dt ist).

2. Instrumentierung

Für die nachfolgenden Versuche wurde ein Spektrometer des Types GDS - 750 mit 45 Kanälen und Turbomolekularpumpe zur Erreichung eines Hochvakuums eingesetzt. Damit ist es möglich auch Wasserstoff bei 121.5 nm und Sauerstoff bei 130.2 nm zu messen. Weiterhin hat der Rowlandkreis einen Durchmesser von 750 mm, als dispersives Element wird ein holographisches Präzisionsbeugungsgitter mit einer Furchendichte von 2400 Linien pro Millimeter und einer Teilungsbreite von 59 nm verwendet. Daraus resultiert eine mittlere reziproke Dispersion von ca. 0,55 nm/mm. Als Empfängereinheiten dienen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), die sich durch einen niedrigen Dunkelstrom auszeichnen. Das analoge Signal der SEVs wird über einen gemultiplexten AD-Konverter mit einer Erfassungsrate von 10400 Messungen pro Sekunde digitalisiert und optisch über Glasfaserleitung einem Rechner zur weiteren Verarbeitung zugeführt.

Die Glimmentladungslampe hat einen Anodendurchmesser von 8mm und die Eingangsleistung läßt sich nun stufenlos von 0..1500 V und 0..250 mA einstellen, wobei entweder spannungs - strom oder leistungskonstant gearbeitet werden kann.

3. Experimente zur Quantifizierung von Tiefenprofilen

Bis jetzt erhielt man ein Tiefenprofil mittels GDS dadurch, daß man pro Zeiteinheit dt die Intensität eines jeden Elementes bestimmt und beide Werte dann gegeneinander in einer Grafik aufträgt (siehe Abbildung 3). Dabei läßt sich die Zeitachse allerdings nicht eindeutig einer Tiefe zuordnen, da sich die Abbaurate mit der Zusammensetzung der Elemente unter Umständen drastisch ändern kann. Im allgemeinen ist die Sputterrate eine Funktion der Elementzusammensetzung der Probe und der Anregungsleistung der GDS. Genausowenig läßt sich die Intensität eines Elements, aufgrund einer fehlenden Eichung, als Konzentration darstellen. Jedoch steht die Intensität I_{n1} des Elementes n der Wellenlänge l in folgenden Zusammenhang zur Konzentration des Elementes in der Probe:

$$\frac{\delta I_{nl}}{\delta t} = R_{nl} \cdot C_n \cdot q_n \quad (1)$$

wobei R_{nl} der sogenannte Emissionsertrag der Linie 1 ist, C_n die Konzentration des Elementes n und q_n die Sputterrata ist. Die abgesputterte Masse M_n des Elementes n zum Zeitpunkt t_1 läßt sich aus Integration von (1), unter Berücksichtigung das $C_n \cdot q_n = M_n$, erhalten:

$$M_n(t_1) = \frac{I_{nl} \cdot (t_1 - t_0)}{R_{nl}} \quad (2)$$

Die Grundbedingung jedoch, daß diese Gleichung ihre Gültigkeit besitzt, ist das R_{nl} Matrixunabhängig ist. Dies wurde in mehreren Arbeiten [1],[2] eingehend untersucht und bestätigt. Gleichwohl aber findet man eine Abhängigkeit des Emissionsertrages von den Eingangsparametern Spannung und Strom. Diese Abhängigkeit läßt sich folgendermaßen bestimmen:

$$R_{nl} = \frac{I_{nl}}{C_n \cdot q_n} \quad (3)$$

Die Emissionsintensität I_{nl} hängt nun prägnant von Spannung und Strom ab. Dieser funktionale Zusammenhang läßt sich nach [3] folgendermaßen darstellen:

$$I_{nl} = k_{nl} \cdot C_n \cdot C_{Qn} \cdot g(i) \cdot f(U) \quad (4)$$

wobei:

- K_{nl} = Atom -und Instrumentenkonstante
- C_n = Konzentration des Elementes n im Plasma
- C_{Qn} = Normierte Sputterrata ($\mu\text{g} / \text{W} \cdot \text{sec}$)
- $g(i)$ = Funktion, welche Intensität in Abhängigkeit vom Strom beschreibt
- $f(U)$ = Funktion, welche Intensität in Abhängigkeit von der Spannung beschreibt

Die Sputterrate q_n wird nach Boumans [5] folgendermaßen beschrieben:

$$q_n = c_{Qn} \cdot i \cdot (U - U_0) \quad (5)$$

wobei:

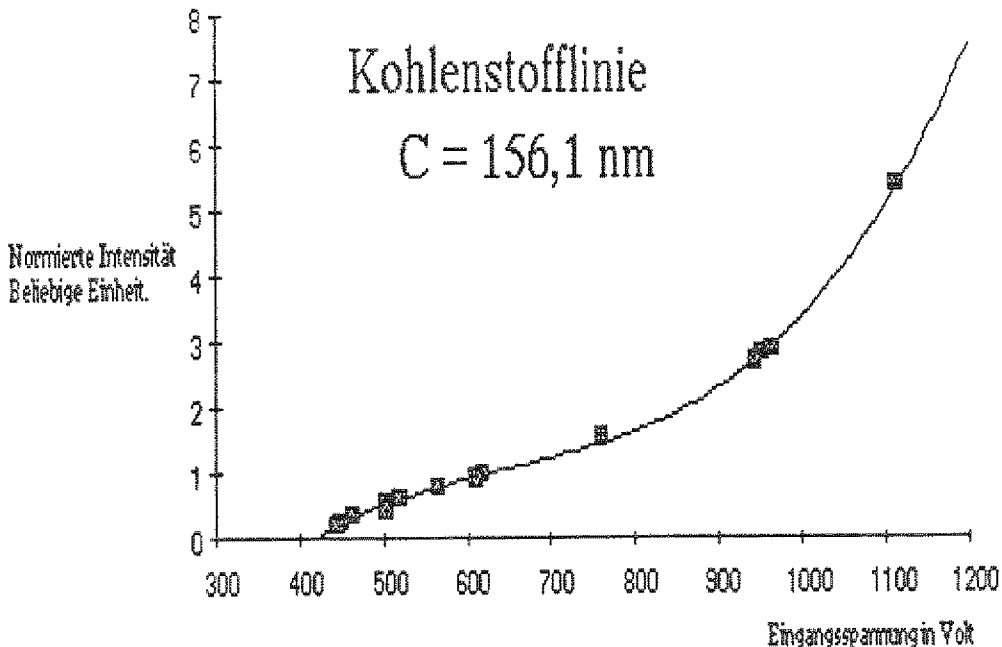
U_0 = Schwellenspannung (Mindest. damit Sputtereffekt eintritt)

Aus (3), (4) und (5) folgt nun für die abgetragene Masse M_n des Elementes n zum Zeitpunkt t_i

$$M_n(t_i) = \frac{I_{nl} \cdot (U - U_0) \cdot dt}{k_{nl} \cdot g(i) \cdot f(U)} \quad (6)$$

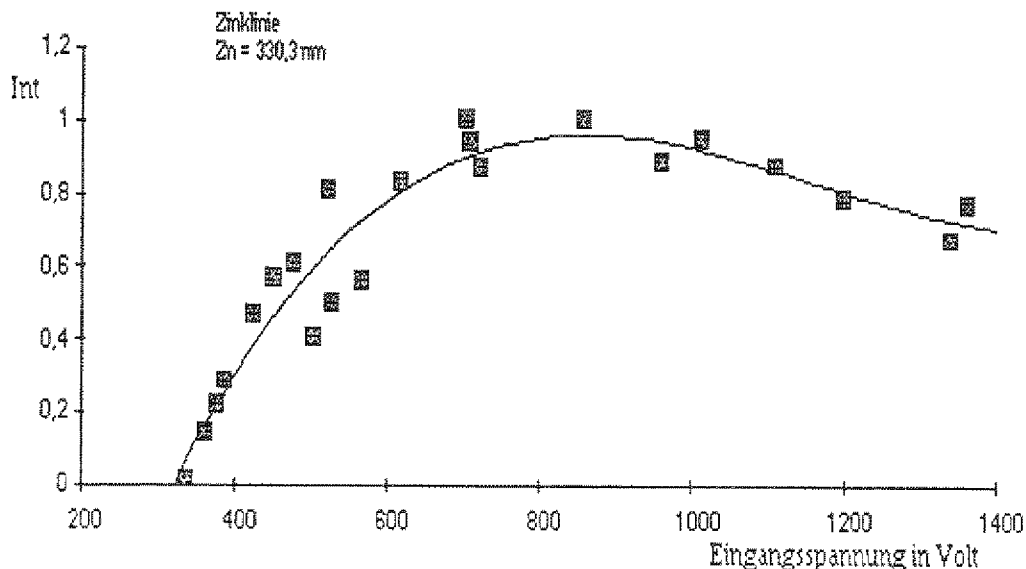
Die Abbildungen 1 und 2 belegen sehr eindrucksvoll die funktionale Abhängigkeit der Intensität von der Spannung. Die Betriebsparameter der GDS waren dabei stabiler Strom bei 60 mA. Die Spannung wurde dadurch geändert, daß man den Druck in der Lampe variiert.

Abbildung 1.



Wie man anhand der beiden Grafiken für C und Zn erkennt, kann die Spannungs-Intensitätscharakteristik für verschiedene Linien teils erheblich differieren. Ziel ist es jeweils eine Funktion zu finden, welche diesen Sachverhalt angemessen beschreibt.

Abbildung 2.



Kennt man nun die abgesputterten Massen $M_{n,i}$ des Einheitsvolumens läßt sich über geeignete Annahmen der Dichte der Elemente ein Konzentrations - Tiefen - Profil der Probe erstellen (siehe Abbildung 4).

4. Diskussion und Ausblick

Mit der Methode der integrierten Intensitäten ist es nun erstmals möglich mit einem GDS - Emissionsspektrometer ein quantitatives Tiefenprofil zu erhalten. Es können, wenn das Parameterfeld der Elemente im Spektrometer einmal ermittelt worden ist, alle Elemente quantifiziert werden. Dies ist nur deshalb möglich, weil es nicht mehr notwendig ist die Sputterraten der einzelnen Komponenten zu kennen. Somit ist es auch möglich z.B. Gehalte von Wasserstoff, Sauerstoff oder auch Stickstoff auf der Oberfläche zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil dieser Vorgehensweise ist darin

begründet, daß man zum Kalibrieren der Elemente mit herkömmlichen Eichstandards auskommt. Dabei ist der Charakter des Eichstandards nicht von Bedeutung, d.h. es können mit einem Messingstandard auch Stahlproben untersucht werden. Wichtig ist nur, daß alle zu untersuchenden Elemente darin enthalten sein müssen.

Abbildung 3 zeigt ein qualitatives Tiefenprofil eines Stahlbleches, das mit zwei Zink - Eisen Schichten belegt ist. Es wurden bei diesem Profil auch die Strom (I) - und Spannungscharakteristik (VV) mit aufgezeichnet.

Abbildung 3

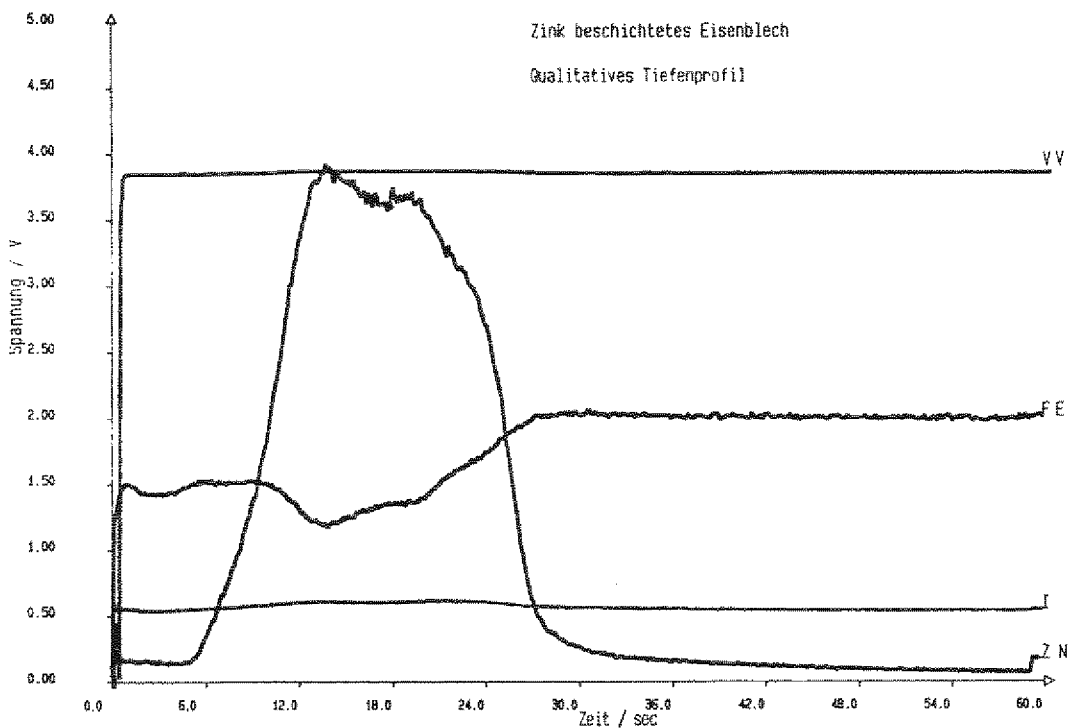
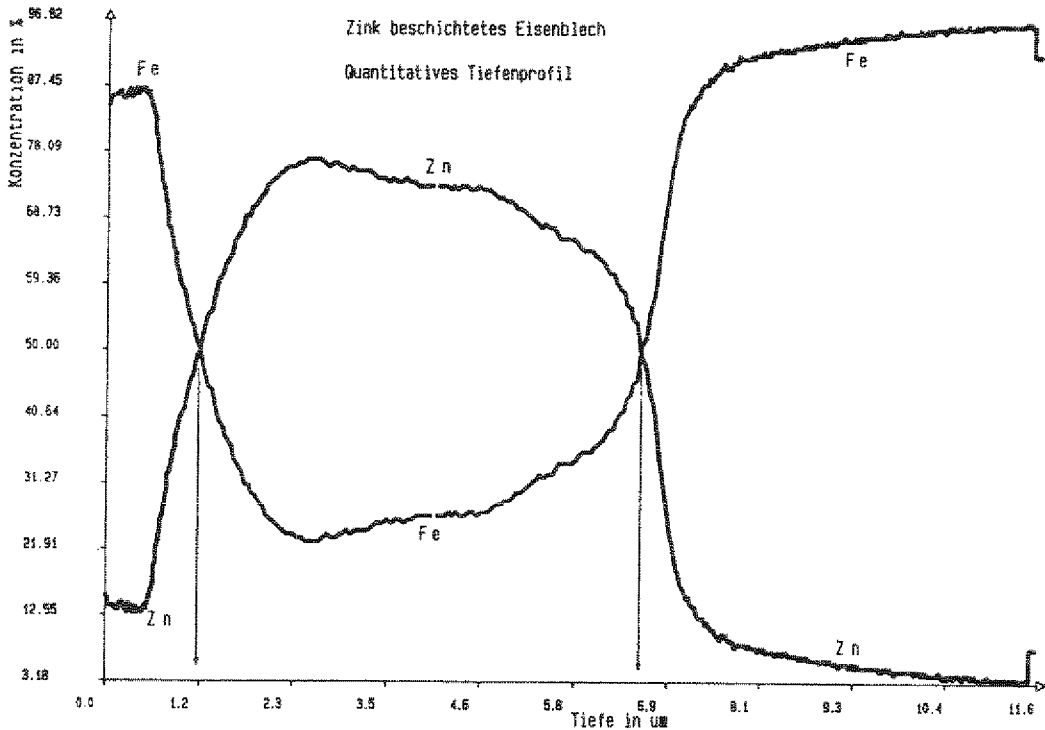


Abbildung 4 zeigt nun das quantifizierte Tiefenprofil der Probe. Dabei entspricht die Ordinate der Konzentration in Gewichtsprozent und die Abszisse der Tiefe in μm . An diesem Diagramm lassen sich nun sehr leicht die einzelnen Schichtdicken bestimmen. Die Software erlaubt es außerdem für jedes Element die Massenbelegungsichte in g/m^2 auszugeben. Ebenso ist es möglich die Zusammensetzung einer beliebigen Schicht zu ermitteln und auszudrucken.

In Zukunft wird daran gearbeitet das Modell für die Gase (H, N, O)

weiter zu verbessern um auch sehr niedrige Konzentration
verlässlich nachweisen zu können

Abbildung 4



Literatur

1. Suzuki, K., Watanabe, T., and Ohtsubo, T., Nippon Steel Technical Report, 1987, 33, 36.
2. Suzuki, K., Nishizaka, K., and Ohtsubo, T., Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 1984, 24, B-259.
3. Bengtson, A., Spectrochim. Acta, Part B, 1985, 40, 631.
4. Bengtson, A., Journal of Analytical Spectrometry, 1988, 3.
5. Boumans, P.W.J.M., Anal. Chem., 1972, 44, 1219.

BESTIMMUNG VON STICKSTOFF UND KOHLENSTOFF IN STAHL MIT GDS-OES

O. Förster,
Spectrums GmbH
Benzstr. 5b, D-8011 Kirchheim b. München

Zusammenfassung

Die quantitative Analyse von Nitrierschichten und Aufkohlungen oder Entkohlungen in Stahl ist für die Kontrolle und Beurteilung von Härtungen notwendig. Bei dicken Schichten wird die Probe sukzessive abgetragen und analysiert. Bei dünnen Schichten (bis ca. 0.1 mm) kann die gesamte C- und N-Verteilung mittels SDPA ermittelt und beliebige Tiefenabschnitte quantifiziert werden.

Die hierfür notwendige Kalibration ergibt lineare Eichkurven. Die Analysengrenzen für die Quantifizierung von SDPA's liegen für C bei ca. 0.01 Gew.-%, für N bei ca. 0.02 Gew.-%.

1. Einleitung

Die quantitative Analyse von oberflächennahen Bereichen industrieller Werkstoffe gewinnt zunehmend an Bedeutung für die Prozesskontrolle und Qualitätssicherung. Bei wärmebehandelten Eisenwerkstoffen sind besonders Kohlenstoff und Stickstoff von Interesse.

Der Konzentrationsverlauf der Elemente in die Tiefe des Werkstücks gibt Auskunft über den Erfolg von z.B. Nitrier- und Carburierverfahren. Es lassen sich Fehler im Prozessverlauf erkennen und Verfahrensverbesserungen entwickeln.

Es werden dazu Verfahren wie AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie), XPS (Röntgen-Photoelektronen-Massenspektroskopie), SIMS (Sekundärionen-Massenspektroskopie) und SNMS (Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie) zunehmend angewendet (MÜLLER, 1989).

Wünschenswert ist es jedoch, bereits während des industriellen Fertigungsprozesses diese Analysen zur Prozesskontrolle anwenden zu können. Die obengenannten kommen hierfür als Routineanalyseverfahren vor allem wegen des dafür notwendigen Zeitaufwands nicht in Frage. Eine Alternative bietet die Glimmanregungs-Spektrometrie. Die Analysenzeiten liegen hier, je nach Fragestellung, im Bereich von wenigen Sekunden bis einigen Minuten. Zudem sind der Aufwand für die Probenpräparation, die Kosten für die Einzelanalyse und die Gerätekosten erheblich geringer.

2. Analysengerät und Probenbeschaffenheit

Die der Glimmanregungs-Spektrometrie (GDS=Glow Discharge Spectrometry) zugrunde liegende Physik ist vielfach dargestellt worden und wird als bekannt vorausgesetzt. Eine zusammenfassende Darstellung befindet sich in EL ALFY (1978).

Die Analysen werden an einem SP 1000 GDS durchgeführt (Abb.1). Das Begrenzerrohr der Entladungsquelle besitzt 4 mm Innendurchmesser. Die Anregung (Abb.2) erfolgt leistungstabil. Die Veränderung der Probenzusammensetzung ist bei leistungstablem Betrieb von geringerem Einfluß auf die Sputterrate als bei spannungs- oder stromstabiler Anregung. Die Datenaufnahme erfolgt mit 10 kHz.

Bei der hier vorgestellten Quantifizierungsmethode wird vorausgesetzt, daß die Matrix des zu untersuchenden Werkstückes (in diesem Falle Stahl) im Bereich der Analyse dieselbe bleibt. Während des Probenabtrags steigt die Spannung schwach an und der Strom fällt dementsprechend (Abb.3).

Die Probenoberfläche wird mit Alkohol gereinigt. Bleche werden mit einem offenen Probenkühler direkt mit Wasser gekühlt. Für dicke Proben wird ein mit Wasser durchflossener Kühlfinger aus Kupfer benützt.

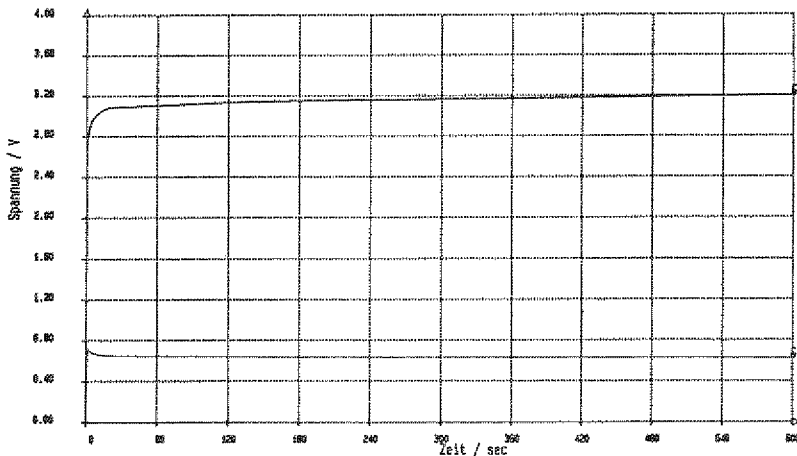


Abb.3: Entwicklung von Strom und Spannung beim Absputtern von carbonitriertem Stahl mit leistungstabiler Anregung

Type	SPECTRUMAT 1000 Computergesteuertes Glimmlampen-Simultan- spektrometer	
Gitter	Größe: Teilung: Dispersion: Nutzbarer Spektralbereich: Blaze:	64 - nutzbare Fläche 59 2160 Linien/mm 0.36 nm/mm bei 300 nm 110-430 nm 180nm
Eintrittsoptik	Linsen aus Quarz	
Primärspalt	30 μ Spaltbreite	
Sekundärspalte	50 μ Spaltbreite	

Abb.1: Die wichtigsten technischen Daten Spectrumat 1000

Abpumpzeit:	10 s
Spülzeit:	30 s
Vorbrennzeit:	25 s
Ausgleichszeit:	7 s
Messzeit:	10 s
Konstante Leistung:	30 Watt

Abb.2: Anregungsparameter für die Quantifizierung von N
bei der Tiefenprofilanalyse von Stahl. Einstellung
der Spannung auf 950 V in Reineisen.

3. Kalibration und Nachweisgrenzen

3.1 Kalibration

Die Kalibration erfolgt mittels auf dem Markt erhältlicher Standards (Abb.4). Sie wird wie für eine gewöhnliche Bulkanalyse ausgeführt.

Für Kalibrationsgleichungen werden Regressionen auf der Basis von Meßspannungen und zugehörigen Konzentrationen berechnet. Wie bei der GDS üblich ergeben sich für C und N Kurven 1. Ordnung (Abb.5 u. Abb.6). Interferenzen werden nicht beobachtet.

3.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen (LOD = Limit of Detection) werden bei der Bulk-Analyse üblicherweise auf den BEC-Wert (BEC = Background Equivalent Concentration) bezogen ($LOD = BEC/30$) oder aus zwei Konzentrationen berechnet, wovon eine möglichst nahe "0" sein sollte.

$$LOD = 3 * (\Delta C / \Delta I) * (SD_{Imin})$$

ΔC Differenz der Konzentration

ΔI Differenz der Intensität

SD_{Imin} Standardabweichung der Intensität der Probe mit der kleinsten Konzentration

Matrix: Fe

Cal.-Set: NSB-2A, NSC-1B, NSC-2C, NSC-3C, 1263A NIST, LECO (N=0.212%)

Manufacturer: MBH, NIST, LECO

Program: N-STEEL4 GDS: 4 mm SP: 1000

GDS-Parameter: U=950 V, I=32 mA, P=2.4 W/mm

Channels

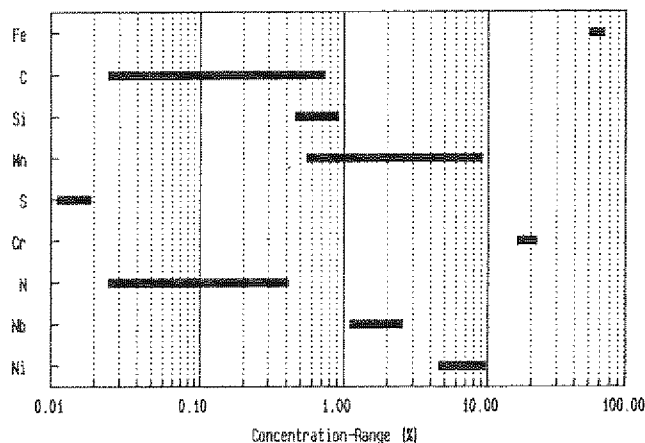


Abb.4: Für die Kalibration verwendete Standards und zugehörige Konzentrationsbereiche der Elemente

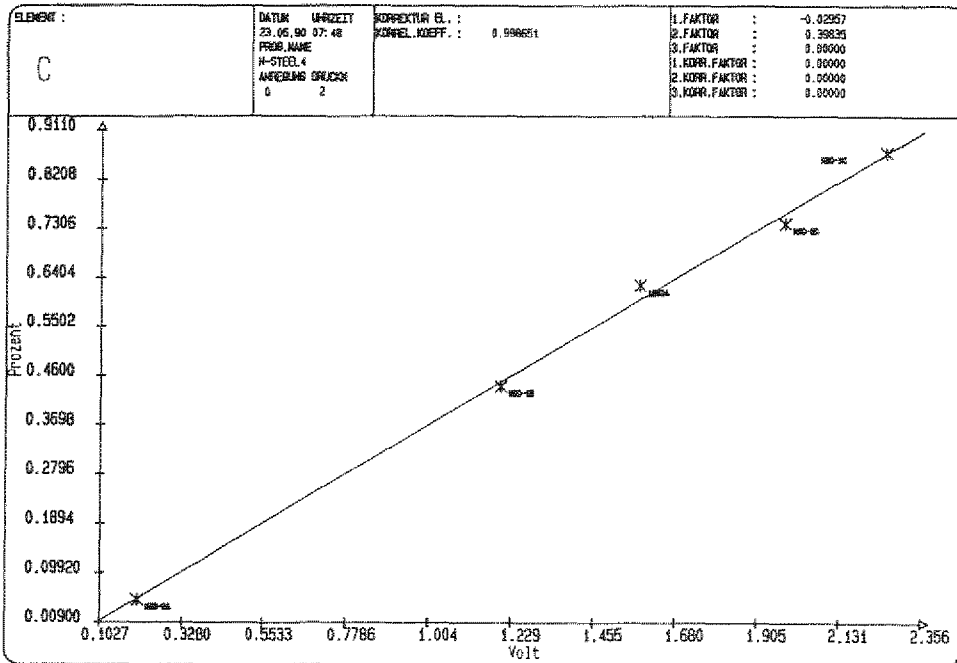


Abb.5: Kalibrationskurve von Kohlenstoff

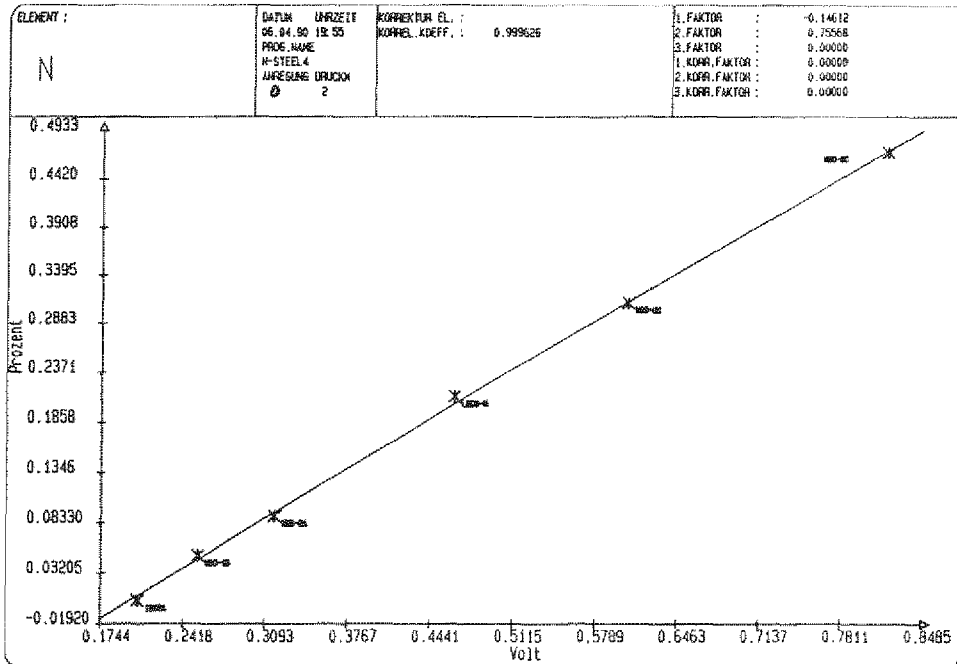


Abb.6: Kalibrationskurve von Stickstoff

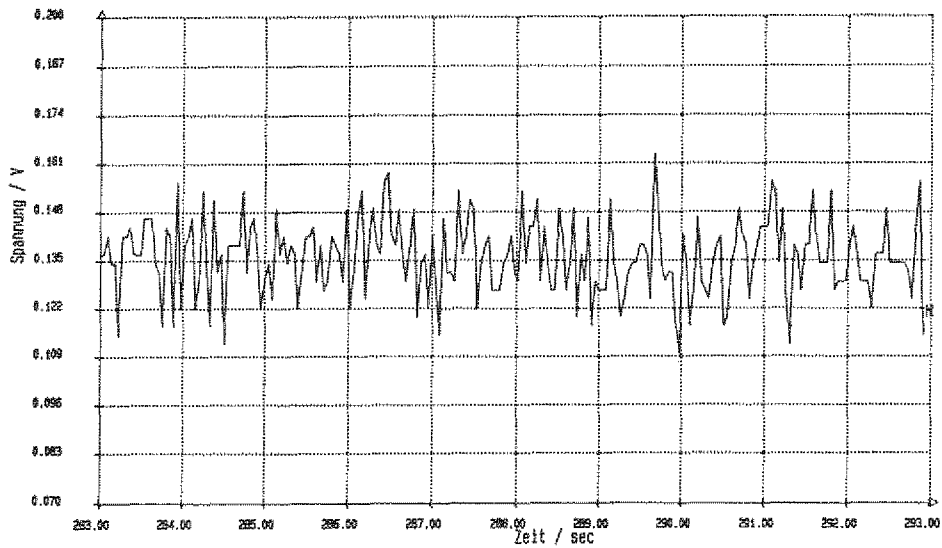


Abb.7: Unruhe des Untergrundes von Stickstoff

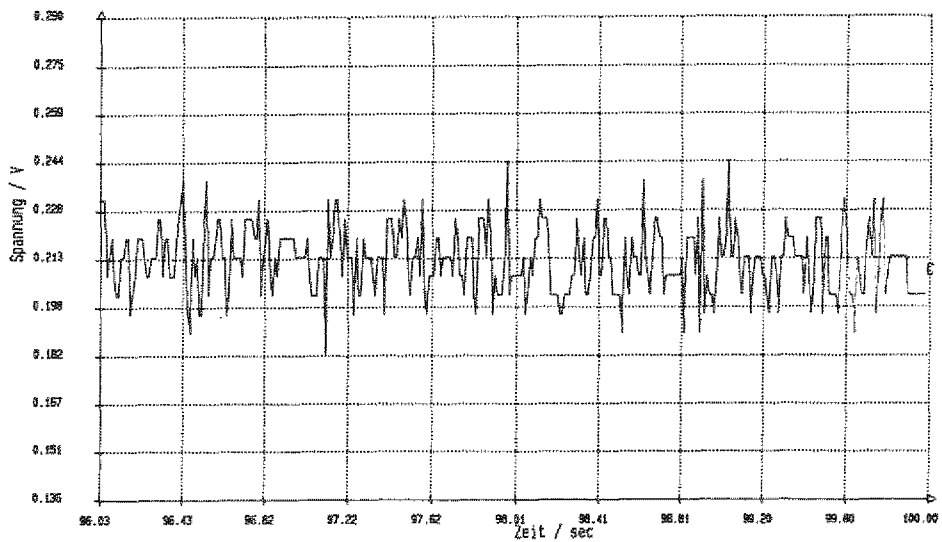


Abb.8: Unruhe des Untergrundes von Kohlenstoff

Bei der Tiefenprofilanalyse kann die Unruhe der Datenaufnahme direkt beobachtet werden (Abb.7 u. Abb.8). Somit kann die Nachweisgrenze berechnet werden nach

$$\text{LOD} = \sqrt{3} * 2 * \Delta I * m$$

ΔI = mittlere Unruhe der Linie
 m = Steigung der Kalibrationskurve

Somit ergibt sich für C: LOD=0,01%
 N: LOD=0,02%

4. Quantifizierung von Tiefenprofilanalysen

Mit der in Kapitel 3 beschriebenen Kalibration können durch Bulk-Analyse sukzessive abgetragener Proben Verteilungskurven ermittelt werden (Abb.9).

Der Probenabtrag ist dann notwendig, wenn der zu untersuchende Profilbereich größer als die mit GDS direkt erreichbare Abtragstiefe ist (für Eisenmatrix ca. 0.1 mm, für Kupfer und Aluminium ca. 0.2 mm).

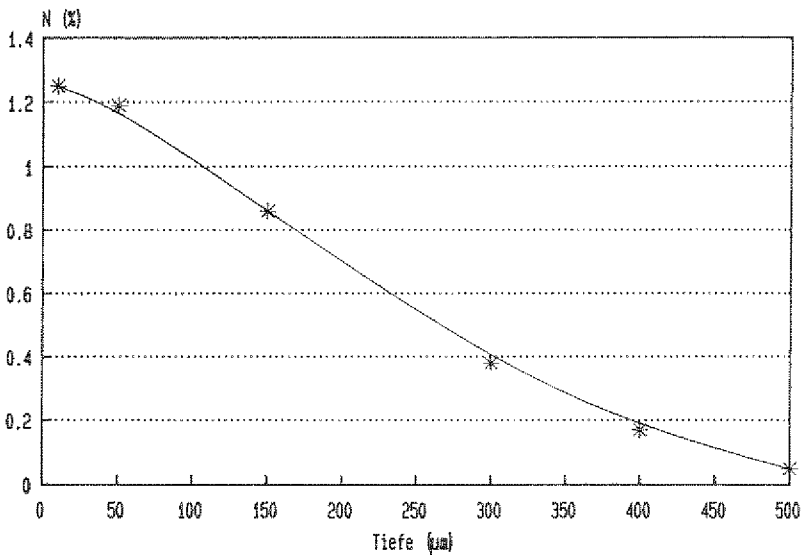


Abb. 9: N-Verteilung in nitriertem Stahl

Für viele Anwendungen ist es jedoch von großem Interesse, den Konzentrationsverlauf in die Tiefe der Probe vollständig zu kennen mit der Möglichkeit, die Durchschnittsgehalte bestimmter Tiefenbereiche zu ermitteln.

Das Bulk-Analysenprogramm wird durch Hinzufügen der entsprechenden Sputterzeiten zum Programm für die Tiefenprofil-Analyse (SDPA= Surface and Depth Profile Analysis) erweitert. Ist die Sputterrate für die entsprechende Matrix bekannt, kann diese für die Tiefenbestimmung eingegeben werden.

Die Quantifizierung von SDPA's kann nun nach zwei Methoden durchgeführt werden:

- 1) Quantifizierung von Profilabschnitten und
- 2) Erstellung einer Konzentrationsverteilungskurve.

4.1 Quantifizierung von Profilabschnitten

Nach der Durchführung der SDPA werden die Intensitäts/Zeit-Kurven (oder Intensitäts/Tiefe-Kurven) der für die Quantifizierung gewünschten Elemente dargestellt (Abb.10). Der Programmpunkt "Berechnen der Konzentrationen" wird aufgerufen und die Zeitmarken oder (Tiefenmarken) gesetzt, zwischen denen quantifiziert werden soll. Die Berechnung erfolgt automatisch. Berechnet wird die Durchschnittskonzentration zwischen den Marken. Das Ergebnis kann schließlich als Tabelle ausgedruckt werden (Abb.11).

4.2 Konzentrationsverteilungskurven

Aus der Kalibrationstabelle sind Achsenabschnitt und Steigung der Kalibrationskurven bekannt. Im Programm für die mathematische Kurvenbehandlung können die Intensitäts/Zeit-Kurven direkt mit der Gleichung für die Kalibrationskurven umgerechnet und als Konzentrationsverteilungskurven dargestellt werden.

In Abb.12 sind C und N zuvor abschnittsweise quantifizierte SDPA (Abb.10,11) als Konzentrations/Zeit-Kurve dargestellt. Als weiteres Quantifizierungsbeispiel wird eine karbonisierte Stahlprobe vorgestellt (Abb.13,14) mit deutlich erhöhter N-Konzentration in der Verbindungsschicht (Abb.15).

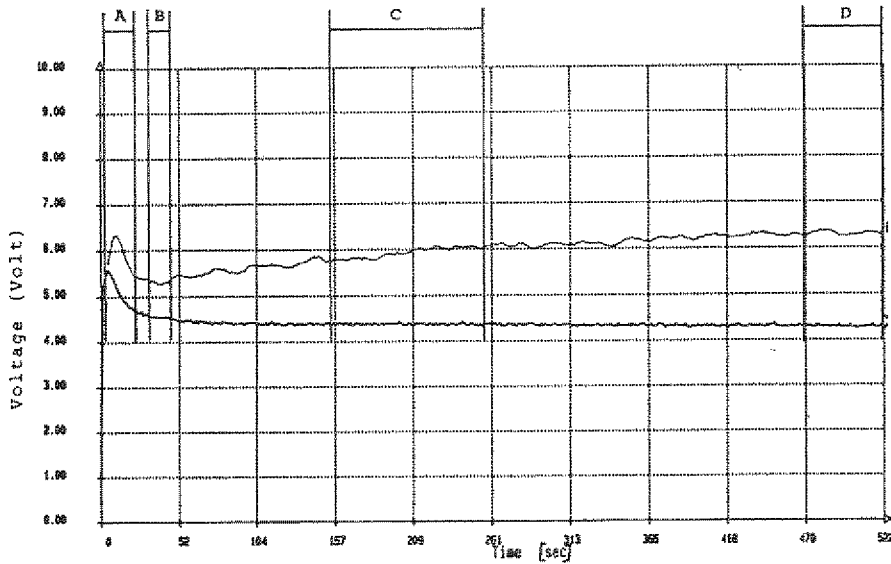


Abb. 10: Intensität/Zeit-Kurven eines carbonitrierten Stahls

Abschnitt	Bereich (sec)		Gew-%	
	von	bis	C	N
A	3,2260	16,4886	0,82327	1,09131
B	30,8265	46,2397	0,71166	0,93747
C	154,9275	258,6098	0,67782	1,04085
D	469,5495	521,9865	0,67294	1,13464

Abb. 11: Werte-Tabelle zu Abb. 10

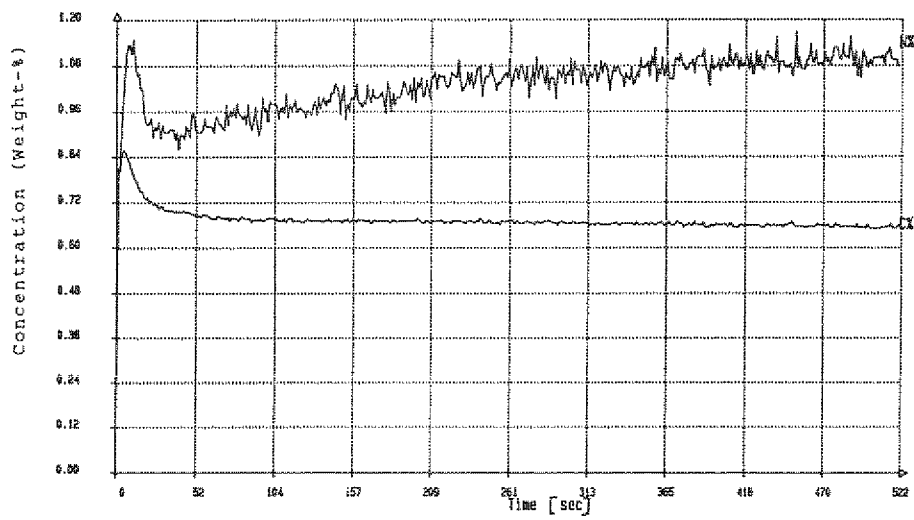


Abb.12: Konzentrations Zeit-Kurve einer karbonitrierten Stahlprobe

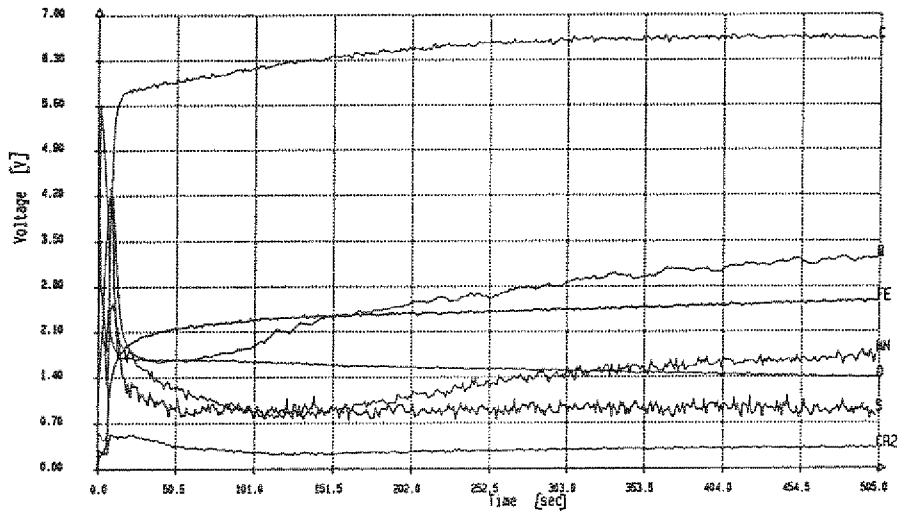


Abb.13: Intensitäts/Zeit-Kurve charakteristischer Elemente einer Stahlprobe

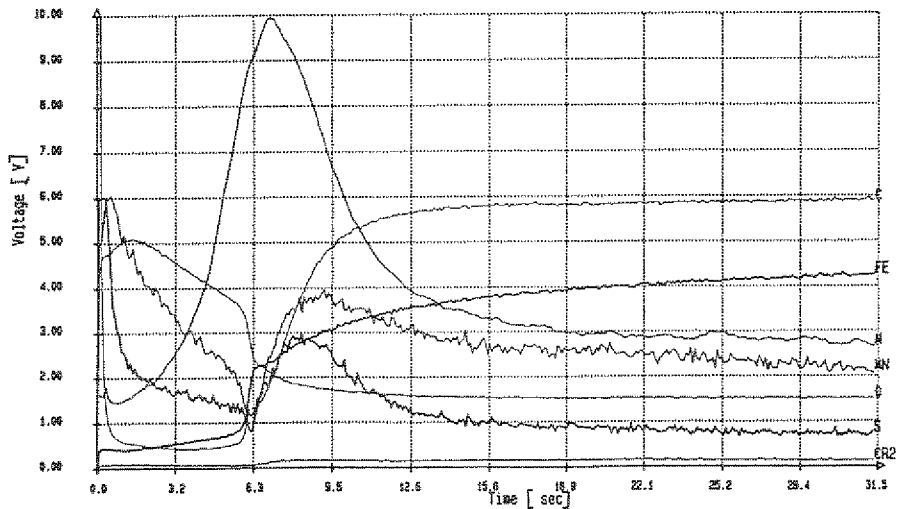


Abb.14: Wie Abb.13, erste 31,5 s mit äußerer oxydierter Schicht, Verbindungsschicht und Übergang in die Diffusionsschicht.

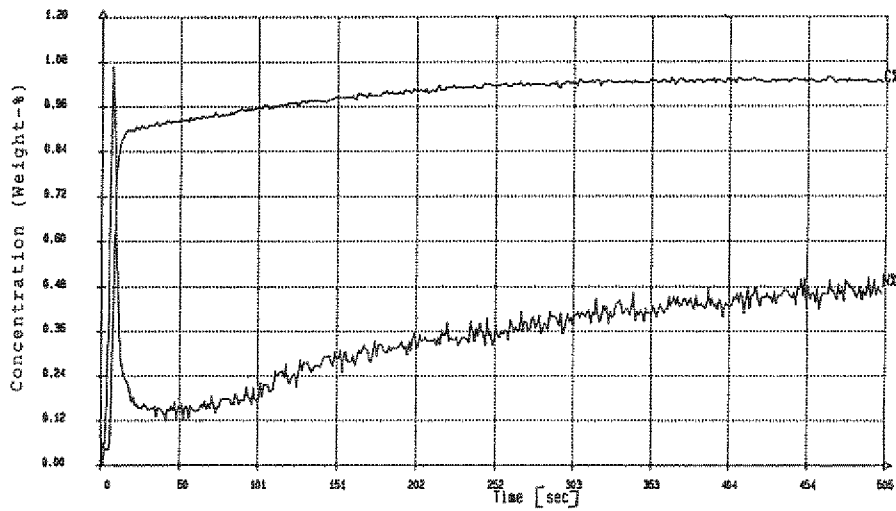


Abb.15: Konzentrationsverlauf von C und N in die Tiefe der Probe

Literaturhinweis:

EL ALFY, S. (1978): Untersuchungen über Nachweisvermögen, Genauigkeit und Richtigkeit spektrochemischer Analysenverfahren für nichtmetallische pulverförmige Proben mit Glimmentladungslampe als Anregungsquelle.- Diss. Univ. Dortmund 219 S.

MÜLLER, K.-H. (1989): Oberflächenanalytische Verfahren zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen und dünnen Schichten.- Phys. Bl.45/11, A-828-A839, Physik-Verl.GmbH Weinheim.

Anwendung der GDOS-Tiefenprofilanalyse zur Qualitätsbeurteilung von Verschleisschutzschichten

W. Burger

BMW AG, Zentrale Werkstoff-Forschung und -Entwicklung
Postfach 40 02 40, 8000 München 40

1 Einleitung

In der Automobilindustrie werden thermochemisch hergestellte Oberflächenschichten, wie z.B. Nitrid-, Borid- oder Oxidschichten, als Verschleisschutz für Motorbauteile eingesetzt.

Da Verschleißigenschaften vom speziellen System der Reibpartner und ihrer Umgebung bestimmt werden, müssen Verschleisschutzschichten immer auf das jeweilige Tribosystem abgestimmt werden. Grundsätzlich ist diese Abstimmung auf verschiedenen Wegen zu erzielen. Einmal der empirische Weg, der in den meisten Fällen beschritten wird. Auf die technisch beanspruchte Oberfläche eines Bauteils wird eine nicht näher untersuchte Schicht aufgebracht. Die andere Möglichkeit sieht vor, eine Korrelation zwischen dem Fertigungsprozeß, der Prozeßüberwachung und dem

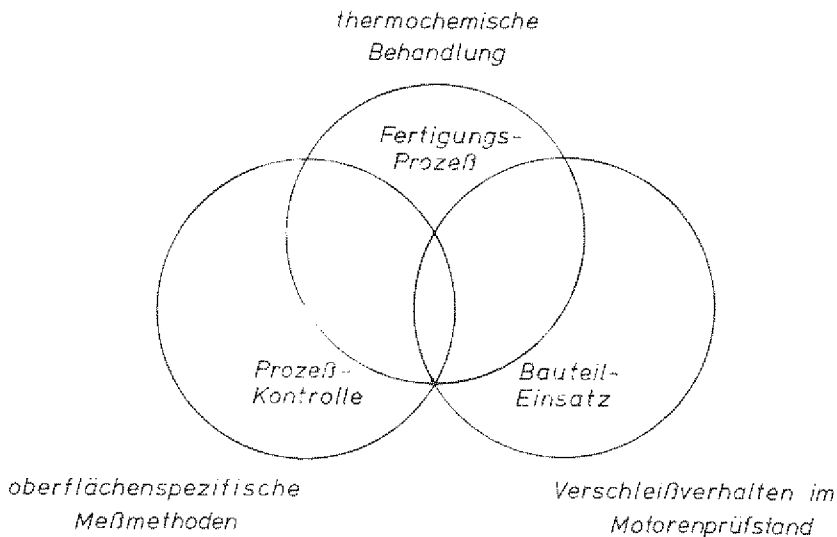


Bild 1: Korrelation von Fertigungsprozeß, Bauteileinsatz und Prozeßkontrolle zur effizienten Entwicklung von Verschleisschutzschichten

Bauteileinsatz zu schaffen (Bild 1). Dieser Weg schließt zufällige Ergebnisse aus und garantiert eine gleichmäßige Produktqualität. Die dabei eingesetzte Prozeßüberwachung erfordert schnelle und aussagekräftige Untersuchungsmethoden für die Verschleisschutzschichten.

Mit der Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) kommt sowohl für die Entwicklung als auch für die Serienkontrolle eine Methode zum Einsatz, die diesen Forderungen entspricht. Im Folgenden soll am Beispiel der Tiefenprofilanalyse von Nitrocarburierschichten die Optimierung dieser Methode dargestellt werden.

2 Tiefenprofilanalyse

2.1 Sputterverhalten und Brennfleckgeometrie

Beim Nitrocarburieren werden die Bauteile in einer Ofenanlage bei 580°C mit einer Gasatmosphäre aus 50% N_2 , 48% NH_3 und 2% CO_2 ca. 90 min behandelt. Dabei entsteht durch Diffusion von Stickstoffatomen in die Bauteiloberfläche und anschließende Fe_4N - bzw. Fe_3N -Verbindungsbildung eine 10 bis 20 µm dicke sog. Verbindungsschicht (Bild 2).

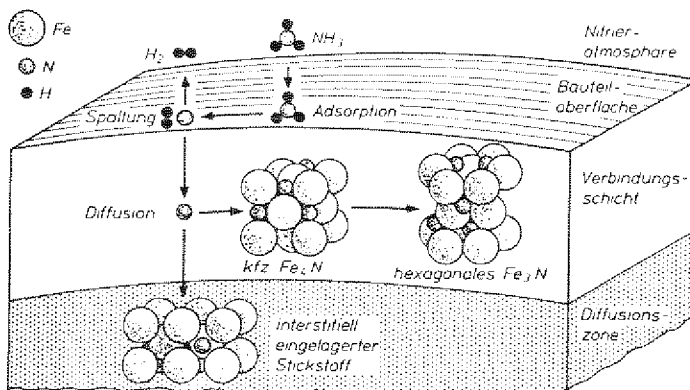


Bild 2: Reaktionen an der Stahloberfläche beim Gasnitrocarburieren

Für die Beurteilung dieser Schichten ist zunächst die schnelle und einfache Bestimmung der Verbindungsschichtdicke von Bedeutung. In diesem Zusammenhang interessiert in erster Linie die Kalibrierung des Tiefenmaßstabes.

Auf der Abszisse des Tiefenprofilidiagrammes ist zunächst die Sputterzeit aufgetragen. Aufgrund des gleichmäßigen Oberflächenabtrags durch die Kathodenzerstäubung kann für definierte Analysenparameter die Sputterraten bestimmt werden. Somit ist einer bestimmten Sputterzeit jeweils eine Sputtertiefe zuzuordnen, und die Bezeichnung der Abszisse durch "Abstand von der Oberfläche" zu ersetzen. Die Einführung eines konstanten Faktors zur Umrechnung von Sputterzeit in Sputtertiefe setzt jedoch gleiche Abtragsraten in Schicht und Grundwerkstoff voraus. Für Nitrocarburierschichten ist diese Forderung annähernd erfüllt. Die experimentelle Bestimmung des Abbauratenfaktors erfolgte durch Vermessung der Tiefen von Brennflecken nach unterschiedlichen Sputterzeiten mit einem Rauhtiefenmeßgerät und am metallografischen Schliff.

Eine Vielzahl von Nitrocarburierschicht-Untersuchungen hat aus dem Vergleich von derart kalibrierten Tiefenprofilen mit den jeweiligen metallografischen Schliffen gezeigt, daß der innere Rand der Verbindungsschicht mit dem in Bild 3 markierten Wendepunkt des Stickstoffverlaufs zusammenfällt. So kann durch GDOS-Analyse mit vergleichsweise geringem Zeit- und Präparationsaufwand die Verbindungsschichtdicke grafisch aus den Tiefenprofilidiagrammen bestimmt werden.

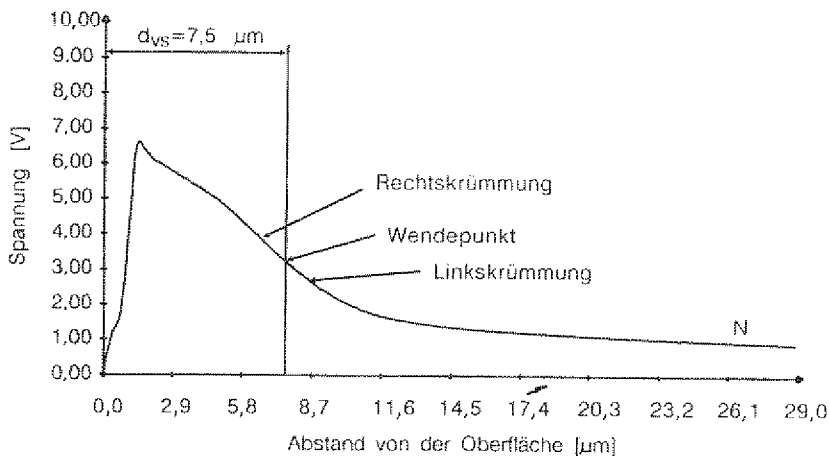


Bild 3: Ermittlung der Verbindungsschichtdicke aus einer GDOS-Analyse

Für die erreichbare Tiefenauflösung ist in erster Linie die Brennflecktopografie maßgeblich. Bei hoher Rauhtiefe im Brennfleck erhält man Elementsignale aus einem breiten Tiefenbereich und damit eine ungenügende Tiefenauflösung.

Die Topografie der Brennfleckoberfläche wird durch die Analysenparameter und die Gefügestruktur in der jeweiligen Sputtertiefe bestimmt. Innerhalb der Verbindungsschicht ist bei einer rasterelektronenmikroskopischen Betrachtung neben einer groben Oberflächenstruktur, die durch die Längsrillen der Ausgangsrauhtiefe verursacht wird, zusätzlich eine Feinstruktur zu erkennen (Bild 4). Die gleiche Struktur ist auch

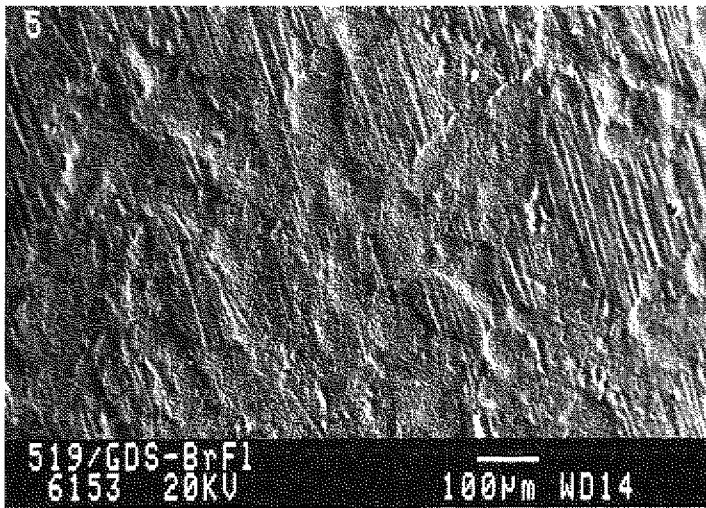


Bild 4: Brennfleckoberfläche innerhalb der Verbindungsschicht (REM-Untersuchung)

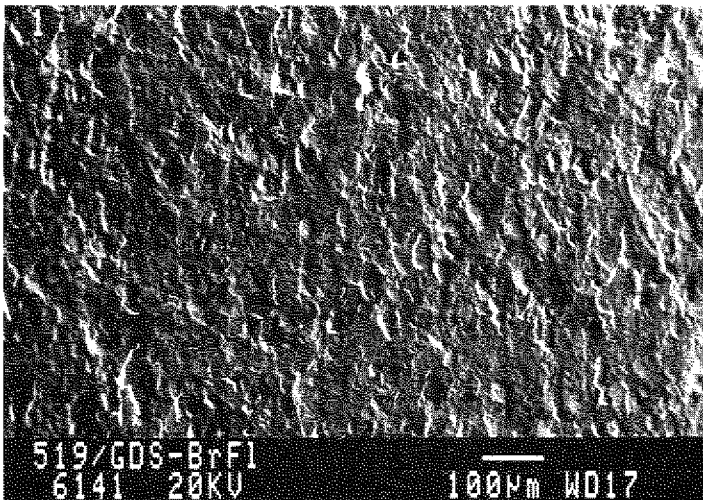


Bild 5: Brennfleckoberfläche im Grundwerkstoff C 45 (REM-Untersuchung)

bei einem metallografischen Schliff parallel zur Oberfläche in diesem Bereich zu beobachten. Der Probenabbau erfolgt durch das Sputtern offensichtlich verstärkt an den Korngrenzen des Verbindungsschichtgefüges. Dies ist auch im etwas grobkörnigeren Gefüge des Stahl-Grundwerkstoffes zu beobachten (Bild 5).

Da die Ausgangsrauhtiefe der Probenoberfläche die Brennfleckrauhtiefe bis in eine abgesputterte Tiefe von ca. $6\mu\text{m}$ beeinflusst, ist für eine hohe Tiefenauflösung die Ausgangsrauhtiefe möglichst gering zu halten.

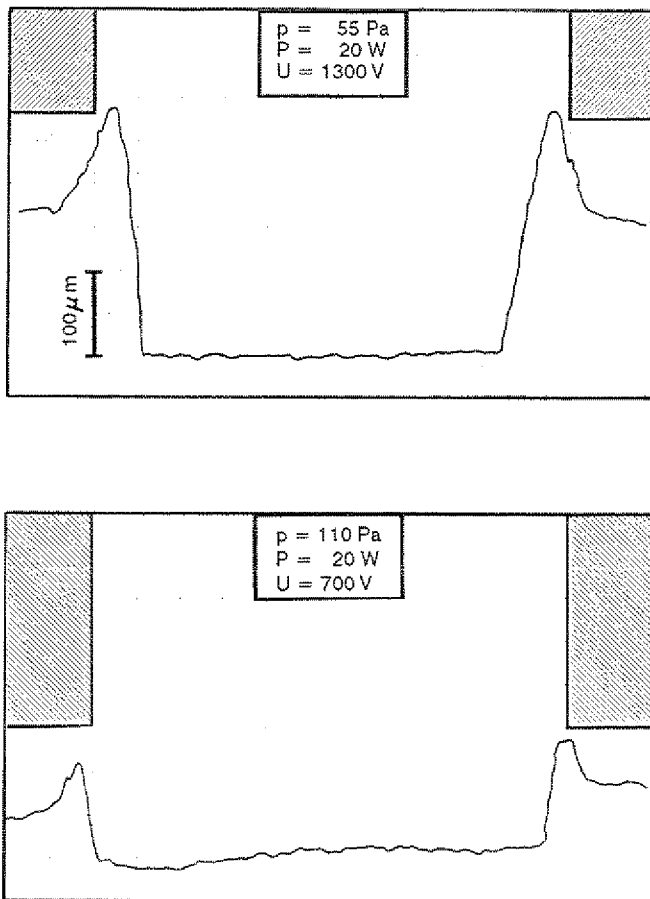


Bild 6: Einfluß des Glimmlampendruckes p auf die Brennfleckgeometrie

Die Tiefenprofilanalyse von Oberflächenschichten mit $30\mu\text{m}$ Dicke und mehr kann zusätzliche Probleme verursachen. Durch die Ablagerungen von abgesputtertem Ma-

terial am Brennfleckrand wird bei langen Sputterzeiten der schmale Spalt zwischen Probe und Anode überbrückt, und die Messung bricht wegen Kurzschluß ab.

Die Variation der voneinander abhängigen Glimmlampenparameter Spannung, Strom und Argondruck hat ergeben, daß nicht die Sputterleistung sondern der Argondruck die maximal mögliche Sputtertiefe beeinflusst. Mit geringem Argondruck werden die größten Sputtertiefen erreicht. Durch die gegenseitige Abhängigkeit der Parameter resultiert bei konstanter Leistung aus dem niedrigen Druck eine hohe Spannung und ein niedriger Strom.

Bild 6 zeigt die nach Messung bei unterschiedlichen Glimmlampendrücken aufgezeichneten Brennfleckprofile. Demnach bildet sich der Wall der Ablagerungen am Brennfleckrand bei niedrigerem Glimmlampendruck mit einem kleineren Durchmesser aus, so daß die Ablagerungen in das Anodenrohr hineinwachsen können ohne einen Kurzschluß zu verursachen.

Besonders bei langen Analysenzeiten erzeugt eine höhere Sputterratenrate eine größere Rauhtiefe im Brennfleck und damit eine schlechtere Tiefenauflösung.

Die ebenfalls bei längeren Analysenzeiten häufig zu beobachtende Krümmung im äußeren Bereich des Brennflecks konnte im Rahmen dieser Untersuchungen an Nitrocarburierschichten nicht festgestellt werden.

2.2 Reproduzierbarkeit von Tiefenprofilmessungen

Der relativ breite Streubereich des Stickstoffsignals bei Wiederholungsmessungen, der sich bereits im Vorfeld der Untersuchungen abzeichnete, gab Anlaß, der Reproduzierbarkeit von Tiefenprofilmessungen ein besonderes Augenmerk zu widmen.

Der Stickstoffsignalpegel wird durch eine Reihe von Faktoren unterschiedlich stark beeinflusst (Bild 7). Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit müssen möglichst viele solcher Einflußfaktoren erkannt und soweit wie möglich ausgeschlossen werden. Die Reproduzierbarkeit kann entweder durch Überprüfung der Deckungsgleichheit von gesamten Tiefenprofilen oder durch statistische Auswertung einzelner charakteristischer Punkte dieser Kurven bewertet werden. Als charakteristische Punkte wurden für die Signalintensität das Stickstoffmaximum und für die Sputterratenrate der bereits für die Vermessung der Schichtdicke verwendete Wendepunkt im Stickstoffverlauf ausgewählt (Bild 3). Für die Untersuchung sind in Zusammensetzung und Dicke über die gesamte Probenoberfläche gleichmäßige Verbindungsschichten als Referenzmaterial erforderlich. Um die, durch die technische Herstellung des Referenzmaterials

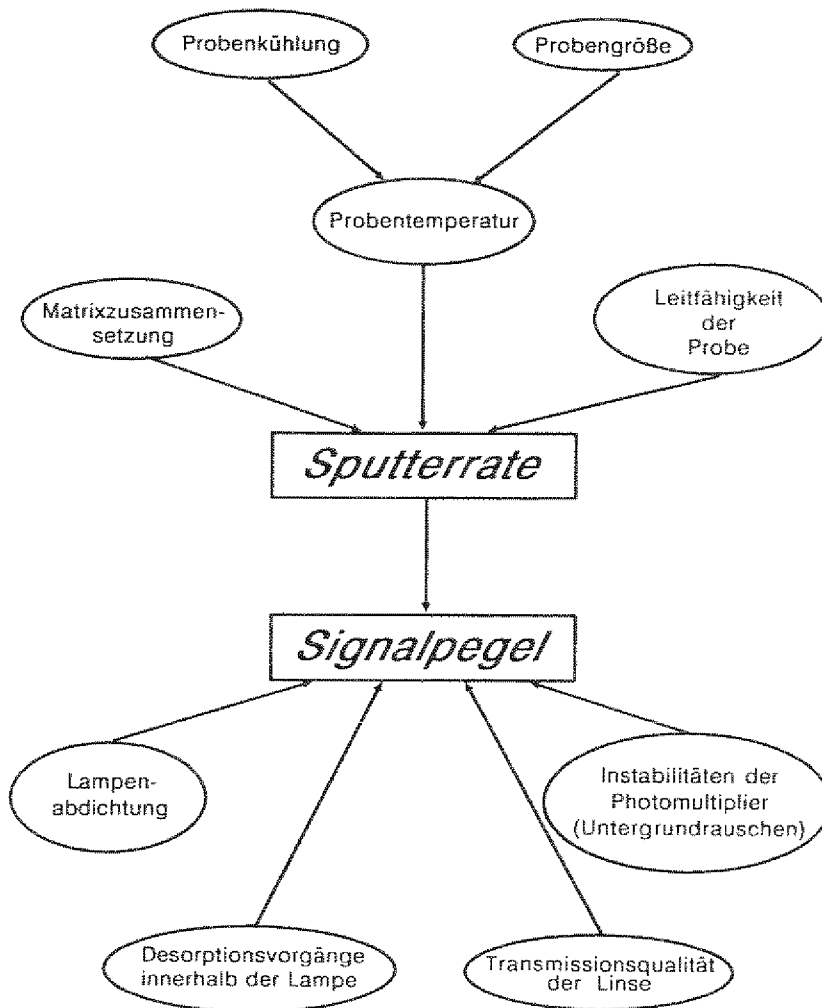


Bild 7: Qualitative Beeinflussung des Signalpegels durch Proben- und Analysenparameter

bedingten Abweichungen gering zu halten, wurden Verbindungsschichten mit möglichst flach ausgebildetem Stickstoffmaximum verwendet.

Die Beurteilung der Größe und Abhängigkeit von Meßwertschwankungen erfolgte durch statistischen Vergleich der charakteristischen Kurvenpunkte für die Elemente Stickstoff und Eisen, das Argonsignal sowie die Glimmlampenspannung bei stromstabilem Betrieb.

Die relative Standardabweichung s_{rel} ist zunächst mit 6,5% für das Stickstoffsignal am größten. Schwankungen in der Intensität des Eisensignals sind mit $s_{\text{rel}}=4,4\%$ zwar geringer, weisen allerdings bei Betrachtung der Einzelmessungen die gleichen Tendenzen der Abweichungen auf. Die geringsten Abweichungen vom Mittelwert liegen bei der Glimmlampenspannung und dem Argonsignal mit ca. 1% vor.

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit wurden mehrere Maßnahmen ergriffen:

- Probenkontaktierung

Bedingt durch das Prinzip der Glimmlampe ist die Probe ein Teil der Kathode. Die Nitrocarburierschichten beeinträchtigen jedoch durch ihre schlechte Leitfähigkeit den elektrischen Kontakt zwischen Probenvorderseite und Kathodenplatte. Die Meßergebnisse schwanken in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Leitfähigkeit einzelner Nitrierschichten. Abhilfe ist durch direkte Kontaktierung der Probenrückseite über einen Leitungsdraht zur Kathodenplatte möglich.

- Reinheit der Atmosphäre

Die Atmosphäre in der Glimmlampe während des Analysenvorganges wird bestimmt

- durch den Argonzufluß, der dem eingestellten Druck entsprechend zudosiert wird,
- der Reinheit des Vakuums vor der Argonzudosierung,
- der Dichtheit zwischen Probe und Kathodenplatte.

Wie mehrere Meßreihen gezeigt haben, ist ein Mindestvakuum von $7 \times 10^{-3} \text{ hPa}$ für die entsprechende Atmosphärenreinheit (Schutz vor Stickstoff der Umgebungsluft) vor Meßbeginn erforderlich. Geringste Probenkrümmungen beeinträchtigen die Dichtigkeit zwischen Probe und Kathodenplatte und führen zu einem geringen, jedoch fehlerhaften Anstieg der Stickstoffanalysenwerte.

- Probenkühlung

Schwankungen der Probentemperatur beeinflussen in erster Linie die Sputterrate und damit indirekt auch die Signalintensitäten. Speziell bei dünnen Proben wirkt sich die Kühlung durch Wasserumspülung der Probenrückseite positiv auf die Reproduzierbarkeit aus.

2.3 Anregungsbedingungen

Die Signalintensitäten hängen, wie bereits mehrfach erwähnt, stark von den Glimmlampenparametern Spannung, Strom und Druck ab. Für eine Optimierung dieser Parameter ist daher von Bedeutung, wie sich die Signalintensitäten mit den Parametern ändern, bzw. ob Bereiche existieren, wo Schwankungen der Parameter mehr oder weniger Einfluß ausüben. Die Untersuchung wurde an einer 4mm-Glimmlampe durchgeführt.

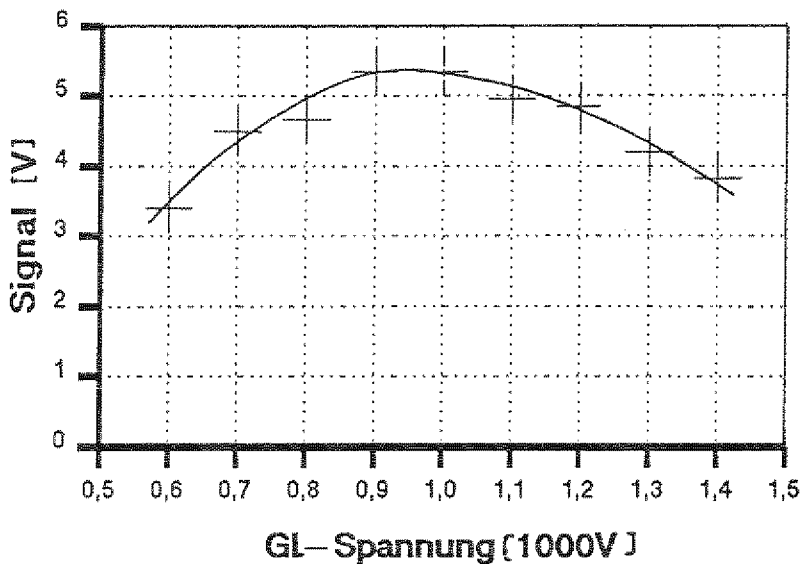


Bild 8: Spannungsabhängigkeit des Stickstoffsignales ($I_{GL} = 15\text{mA}$)

Das Stickstoffsignal steigt bei konstantem Strom von 15mA mit zunehmender Spannung im Bereich von 600 bis 900V an (Bild 8). Mit höherer Spannung und niedrigerem Druck steigt die im Mittel übertragene Stoßenergie im Entladungsplasma. Dies führt dazu, daß mehr Probenatome angeregt werden können und somit die Intensität zunimmt.

Bei weiter steigender Spannung von 900 bis 1400V nimmt das Stickstoffsignal wieder ab. Die weitere Zunahme der mittleren Stoßenergie führt wahrscheinlich dazu, daß ab einer gewissen Spannung die Anzahl angeregter Atome zugunsten von ionisierten Atomen abnimmt und die Signalintensität zurückgeht.

Die Stromabhängigkeit des Stickstoffsignals zeigt ab 20mA nur noch eine geringe Zunahme der Intensität (Bild 9). Vermutlich sinkt durch steigende Ionendichte die mittlere freie Weglänge und damit auch die mittlere Energie, die die Teilchen zwischen zwei Kollisionen aufnehmen können. Dann sinkt auch die Wahrscheinlichkeit der Anregung zur Lichtemission.

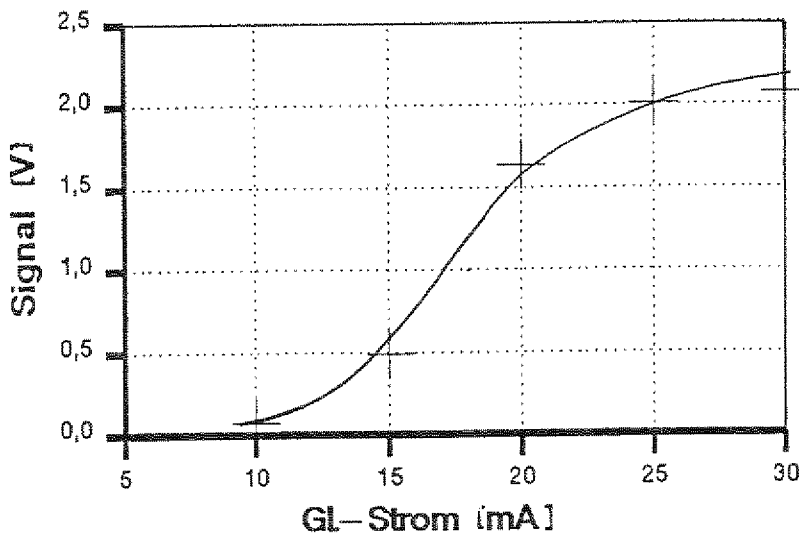


Bild 9: Stromabhängigkeit des Stickstoffsignales ($U_{GL} = 1000V$)

Aus den Diagrammen der Spannungs- bzw. Stromabhängigkeit sind günstige Bereiche für den Betrieb der Glimmlampe zu erkennen. Aufgrund des Intensitätsmaximums für Stickstoff zwischen 900 und 1000V werden sich in diesem Bereich Spannungs- bzw. Druckschwankungen am wenigsten auf die Intensität auswirken. Unter dem gleichen Gesichtspunkt ist der Strombereich von 20 bis 30mA anzusehen.

Ein umfangreicher Vergleich der möglichen Betriebsarten, spannungs-, strom- oder leistungsstabil, hat rein empirisch für die in der Praxis analysierten Nitrocarburierschichten im Betrieb mit konstanter Leistung die beste Reproduzierbarkeit ergeben (Bild 10). Mit der optimierten Nitrocarburierschicht-Analyse können sogar die durch die Strömungsverhältnisse in der Ofenanlage bedingten geringen Unterschiede zwischen Vorderseite und Rückseite der Probe erfaßt werden.

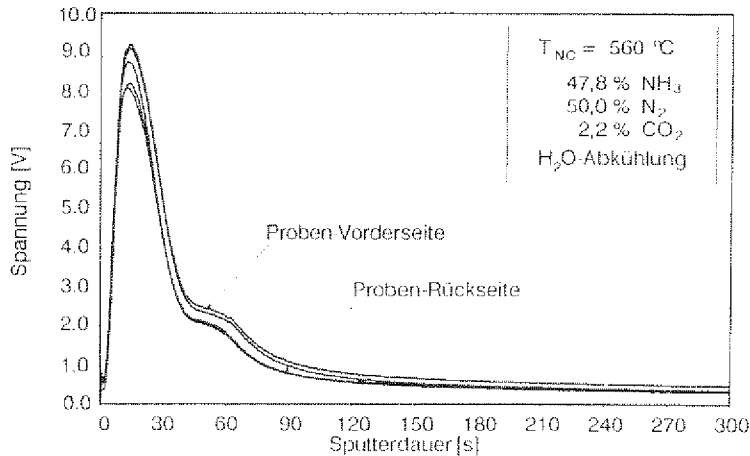


Bild 10: Optimierte Reproduzierbarkeit im leistungsstabilen Glimmlampenbetrieb

3 Anwendungsbeispiele

3.1 Optimierung von Nitrocarburierprozessen

Im Rahmen der Prozeßentwicklung wurden zur Untersuchung des Verbindungsschichtwachstums Proben während eines laufenden Nitrocarburierprozesses aus dem Ofen entnommen und jeweils mit der GDOS analysiert (Bild 11). Aus den Tiefenprofilen ist zu erkennen, wann die Schichtbildung an der Oberfläche beginnt und wie im Laufe der Behandlung Schichtdicke und Stickstoffkonzentration zunehmen. Derartige Versuchsreihen helfen, die für ein bestimmtes Behandlungsziel erforderlichen Prozeßparameter auszuwählen und den Prozeß entsprechend zu steuern.

Eine Übersicht über die Zunahme von Elementgehalt und Dicke der Schichten liefert die Darstellung nach Bild 12. Als Maß für den relativen Elementgehalt der Schicht wird das Integral des Konzentrationsverlaufes über der maximal zu erwartenden Schichtdicke berechnet. Anschließend werden die Integralwerte über der Behandlungsdauer aufgetragen.

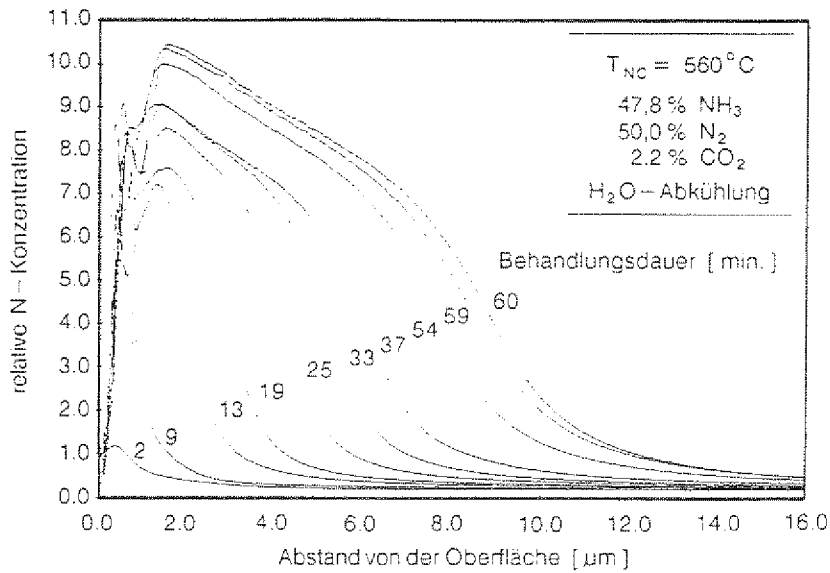


Bild 11: GDOS-Analysen des Verbindungsschichtwachstums beim Nitrocarburieren

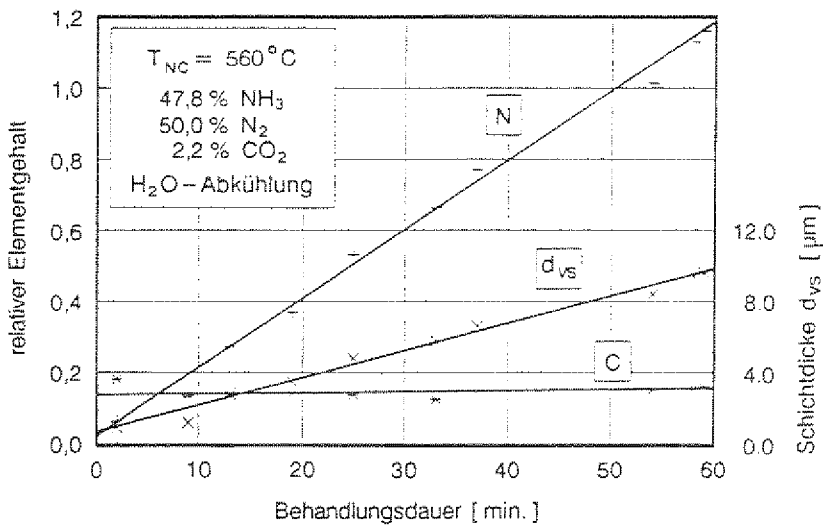


Bild 12: Schichtdickenwachstum d_{vs} sowie N- und C-Elementgehalt eines $15\mu\text{m}$ tiefen Volumenelementes an der Oberfläche während des Nitrocarburierens

3.2 Qualitätsbeurteilung von Boridschichten

Boridschichten können aus zwei verschiedenen Boridphasen, der borreichen FeB- und der borärmeren Fe_2B -Phase, aufgebaut sein. Für den Einsatz als Verschleiss-schutzschicht ist wegen der starken Eigenspannungsunterschiede zwischen diesen beiden Phasen ein monophasier Schichtaufbau aus Fe_2B erwünscht.

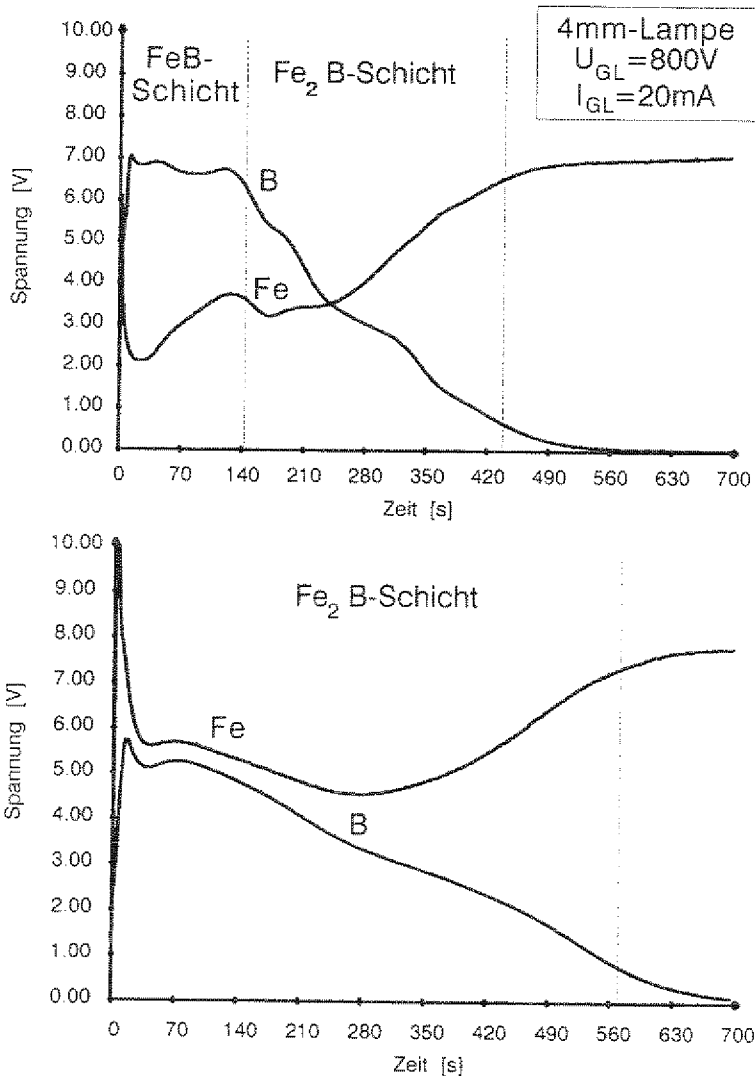


Bild 13: GDOS-Analysen von FeB- und Fe_2B -haltigen Boridschichten

Die Messung des relativen Borgehaltes und die Bestimmung der Schichtdicke kann analog zur Messung an Nitrierschichten mit GDOS durchgeführt werden (Bild 13). Die starke Verzahnung von Boridschichten mit dem Grundwerkstoff führt zu einem sehr flachen Konzentrationsübergang zwischen Bor und Eisen. Der verstärkte Anstieg des Eisens markiert dabei den Beginn und der Wendepunkt im Auslauf des Borprofils das Ende des Verzahnungsbereiches.

3.3 Analytik von Diffusionssperrschichten

Das Prinzip der Schichtbildung bei thermochemischen Oberflächenbehandlungen mit Adsorption, Absorption und Diffusion kann durch Rückstände auf der Oberfläche stark beeinträchtigt werden. Die Rückstände können von Kühlschmiermitteln stammen, wie sie z.B. beim Drehen oder Schleifen eingesetzt werden. Aber auch Rückstände von Reinigungsmitteln, die die Kühlschmiermittel entfernen sollen, behindern die anschließende Schichtbildung.

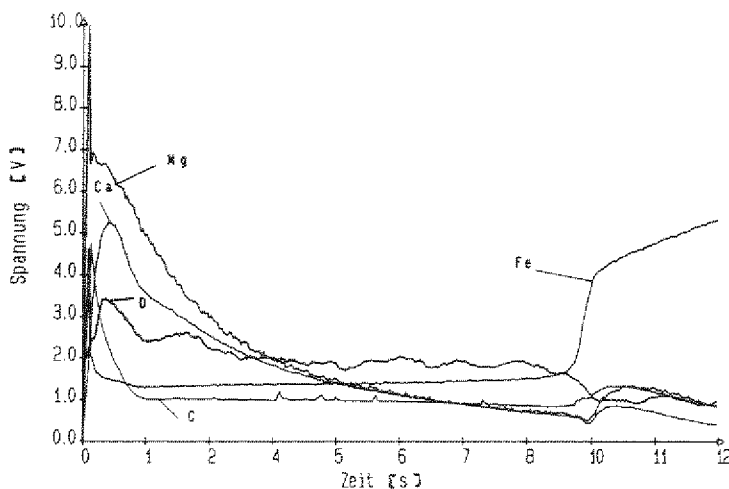


Bild 14: GDOS-Analyse von Reinigungsmittelrückständen aus den Härtebildnern des Stadtwassers

Beispielsweise traten an Kurbelwellen zeitweise Störungen in der Verbindungsschichtbildung beim Nitrocarburieren auf. Durch GDOS-Analyse konnte in den eingetrockneten Reinigungsmittelrückständen vor dem Nitrocarburieren ein erhöhter Gehalt an Ca und Mg festgestellt werden (Bild 14).

Das Reinigungsmittel wurde als wässrige Lösung mit Stadtwasser angesetzt. Der zeitweise hohe Härtegrad des Stadtwassers führte zu einer Oberflächenbelegung mit den diffusionshemmenden Elementen Ca und Mg. Die gleichbleibende Qualität der Verbindungsschichten auf den Kurbelwellen konnte durch Ansetzen des Reinigungsmittels mit 50% entsalztem Wasser (Bild 15) wieder sichergestellt werden.

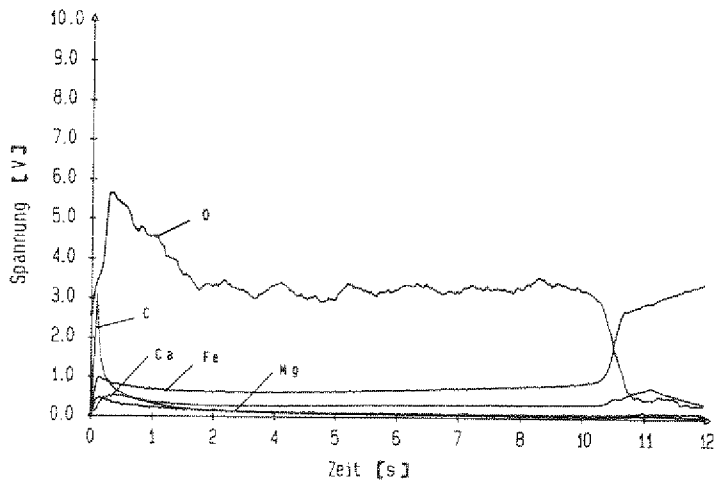


Bild 15: Rückstandsanalyse eines mit 50% vollentsalzten Wasser angesetzten Reinigungsmittels

**SPECTROCHEMISCHE ANALYSE VON ZINK, ZINKLEGIERUNGEN, BLEI, BLEI-
LEGIERUNGEN, CADMIUM UND ALUMINIUM MIT DER GLIMMENTLADUNGSLAMPE**

J. Brits

Vieille-Montagne Overpelt

Fabrieksstraat 144, B-3583 Overpelt

1. The detection limits for trace impurities in zinc (Pd, Cd, Fe, Sn, Cu, Al, Ni, Ag, Co, Tl), in cadmium (Pb, Cu, Ag, Sn, Zn, Tl, Ni), in lead (As, Bi, Sb, Cu, Ag, Tl, Sn, Zn) and in aluminium (Pb, Fe, Sn, Cu, Mg, Ni, Sb, Zn, Si, Mn, Tl) are compared between Glow-Discharge-OES and Sparksource-OES. In all cases GD-OES shows fully linear calibration graphs (range 1-100 ppm).
2. For the analysis of the alloying elements in zinc die-casting alloys, the superiority of GD-OES over XRF as well as over SS-OES is illustrated: GD-OES measurements are highly reproducible which enables a very close control of the alloy specification limits.
3. Specific problems met in operating our GD-spectrometer are commented (memory-effects, line overlaps).
4. Matrix-effects due to sputtering rate differences are avoided by using standard-families with well-defined narrow concentration ranges.

Introduction

At the Overpelt-laboratory of Vieille-Montagne the analysis of trace impurities in pure metals (Zn, Cd, Pb, Al) and the analysis of their alloys for the alloying elements as well as for trace impurities is done by emissionspectroscopical techniques : as early as 1935 by means of emissionspectrography, from 1964 onwards by spark-source emission spectrometry and recently (from 1987 onwards) also by GD-OES.

The ever increasing number of alloys and parallel, the higher quality control requirements led to the situation in which spark-source oes was no longer capable of doing the job : spark-source lacked reproducibility especially for the close control near the alloy specification limits. For Zn-Al die-casting alloys it is shown that also x-ray fluorescence spectrometry gives unsatisfactory results.

This finally led to purchasing a spectrometer with glow-discharge excitation : for Zn-Al alloys the reproducibility of GD-OES is about 5 times better than SS-OES, while the detection limits for trace impurities are comparable.

1.a. Comparison of detection limits for trace impurities in the pure metals zinc, cadmium and lead between GD-OES and SS-OES.

The comparison between GD and SS is made on 2 commercially available simultaneous spectrometers of which the optical characteristics are listed in table 1.

Table 1

	Spectrometer 1 (with SS-exc.)	Spectrometer 2 (with GD-exc.)
Type	Philips PV8210	Spectumat 1000
Mounting	Paschen-Runge	Paschen-Runge
Rowland ϕ	1,5 m	1,0 m
Grating: Grooves	1200/mm	2160/mm
Blaze(1st ord)	450 nm	180 nm
Reciprocal linear dispersion	0,55 nm/mm	0,36 nm/mm
Usefull wavelength range	190-700 nm	110-430 nm
Primary slit	20 μm	30 μm
Secondary slits	50-100 μm	50-70 μm
Lens	Quartz	MgF ₂
Medium	Air	Vacuum
Number of channels	28	45

The comparison made between GD- and SS-excitation is not absolute, since different measuring optics are used.

Nevertheless, it gives an indication of the possibilities of Glow-discharge versus Sparck-source excitation.

The excitation parameters for both techniques are listed in table 2.

Table 2

Excitation parameters.

Parameter	Spark-source (Point to plane)	Glow-discharge
Counter Electrode	Graphite RW 403 (cone 60°)	-
Entrorode	4,5 mm	-
Sample polarity	Zn (negative) Pb, Cd, Al(positive)	-
Medium	Air	Reduced Ar-pressure
		<u>Zn, Pb, Cd</u> <u>Al</u>
Voltage	1000 V	600 V 800 V (pressure regulated)
Current	(± 1,5 A)	200mA 120 mA
	<u>Zn</u> <u>Pb, Cd, Al</u>	
R	50 Ω 0 Ω	-
L	100 μ H 0 μ H	-
C	40 μ F 5 μ F	-
Trigger spark	2,5 nF 2,5 nF	-
Frequency	50 Hz	-
Preburn time	5 s	30 s
Integration time	20 s	20 s

The detection limit (DL) for each element is calculated at the 3-sigma reproducibility level from the background equivalent concentration (BEC) for 10 measurements :

$$DL = 3 \text{ RSD.BEC}/100 \quad (n = 10)$$

The obtained detection limits for both, spark-source and glow-discharge are listed in table 3 (zinc matrix), table 4 (cadmium matrix) and table 5 (lead matrix).

In zinc-matrix 5 elements can be compared at the same wavelength, Pb (405,7 nm) Cd (228,8 nm) Cu (327,4 nm) Al (396,1 nm) and Co (345,3 nm) :

- spark-source shows better detection limits for Cd en Co.
- glow-discharge shows better detection limits for Pb, Cu and Al.

For the 10 elements compared, glow-discharge scores 7 to 3.

For 7 elements (Pb, Cu, Al, Ni, Ag, Co, Tl), glow-discharge shows detection limits of $\leq 0,5$ ppm.

The zinc quality that has to be controlled is Zn 99,995 % (ISO 752) registrated as "Brand Overcor" on the London LME. The permissible impurities are :

<u>Pb</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>	<u>Cd</u>	<u>Al</u>	<u>Sn</u>	<u>Total</u>
0,003 %	0,002 %	0,001 %	0,003 %	0,001 %	0,001 %	0,005 %

Table 3 Pure zinc / Comparison of detection limits.

<u>Element</u>	<u>Exc</u>	<u>Wavelength</u> <u>nm</u>	<u>BEC</u> <u>ppm</u>	<u>RSD</u> <u>%</u>	<u>DL</u> <u>ppm</u>
Pb	SS	405,7	5,6	8,50	1,4
	GDL	405,7	9,3	1,74	0,5
Cd	SS	228,8	18	1,16	0,6
	GDL	228,8	33	1,45	1,4
Fe	SS	302,0	42	1,14	1,4
	GDL	371,9	142	0,45	1,9
Sn	SS	317,5	25	2,00	1,6
	GDL	283,9	50	0,93	1,4
Cu	SS	327,4	3,4	5,15	0,5
	GDL	327,4	10	0,81	0,3
Al	SS	396,1	5,6	3,20	0,5
	GDL	396,1	2,9	1,15	0,1
Ni	SS	341,4	6,0	4,61	0,8
	GDL	349,2	30	0,29	0,3
Ag	SS	328,0	4,8	2,44	0,4
	GDL	338,2	7,0	0,88	0,2
Co	SS	345,3	5,0	1,96	0,3
	GDL	345,3	29	0,57	0,5
Tl	SS	535,0	12,7	1,97	0,8
	GDL	377,5	8,5	0,63	0,2

BEC = background equivalent concentration

RSD = relative standard deviation

DL = detection limit

In Cadmium-matrix 2 elements can be compared at the same wavelength, Pb (405,7 nm) and Cu (327,4 nm) : Pb is better in glow-discharge, Cu is better in spark-source.

For the 7 elements compared, glow-discharge scores 3 to 3. For 4 elements (Pb, Cu, Ag, Tl) glow-discharge shows detection limits of $< 0,5$ ppm.

Zn at 334,5 nm (SS) and 330,2 nm (GD) has poor detection limits for both techniques (respectively 6 and 10 ppm).

The high-grade cadmium that has to be controlled is Cd 99,99.

In Lead-matrix 2 elements can be compared at the same wavelength (Bi 306,7 nm) and Cu (327,4 nm) : in both cases spark-source shows better results.

For the 8 elements compared glow-discharge scores 5 to 3. For 3 elements (Cu, Ag, Tl) glow-discharge shows detection limits of $< 0,5$ ppm. Bi at 306,7 nm shows a very poor detection limit for glow-discharge (12 ppm).

The high grade lead that has to be controlled is Pb 99,99. The permissible impurities are : Ag, As, Cu, Fe, Sb, Sn, Zn, each $< 0,001$ %,

Bi $< 0,005$ % Total $< 0,01$ %

Conclusion :

The detection limits obtained in zinc, cadmium and lead matrices with GD-OES fit the needs of the Overpelt smelter.

Table 4 **Pure cadmium / Comparison of detection limits.**

Element	Exc	Wavelength nm	BEC ppm	RSD %	DL ppm
Pb	SS	405,7	41	1,4	1,7
	GDL	405,7	10	0,62	0,2
Cu	SS	327,4	1,2	1,9	0,06
	GDL	327,4	3,8	0,77	0,09
Ag	SS	328,0	1,0	6,3	0,2
	GDL	338,2	7,6	0,82	0,2
Sn	SS	317,5	27	4,2	3,3
	GDL	283,9	34	1,32	1,4
Zn	SS	334,5	110	1,7	6
	GDL	330,2	160	2,12	10
Tl	SS	535,0	25	3,6	2,7
	GDL	377,5	23	0,8	0,5
Ni	SS	341,4	6,4	3,5	0,7
	GDL	349,2	126	0,7	2,6

Table 5 **Pure lead / Comparison of detection limits.**

Element	Exc	Wavelength nm	BEC ppm	RSD %	DL ppm
As	SS	234,9	54	2,63	4,2
	GDL	189,0	247	0,49	3,6
Bi	SS	306,7	13	1,52	0,6
	GDL	306,7	113	3,66	12
Sb	SS	231,1	40	3,25	3,9
	GDL	206,8	180	0,41	2,2
Cu	SS	327,4	4,6	1,45	0,2
	GDL	327,4	4,6	1,72	0,3
Ag	SS	328,0	7,7	3,89	0,9
	GDL	338,2	7,2	2,20	0,5
Tl	SS	535,0	31	1,23	1,1
	GDL	377,5	7,5	0,85	0,2
Sn	SS	317,5	55	2,04	3,3
	GDL	283,9	68	4,12	8
Zn	SS	334,5	37	2,70	3,0
	GDL	330,2	40	1,99	2,4

1.b. The definition of the practical detection limit.

A special remark has to be made on the definition of the practical detection limit (PDL). The PDL is by spectroscopics often defined as $BEC/10$. This definition clearly disadvantages GD-OES since in general background levels are much higher in GD-OES than in SS-OES. This is illustrated in table 6 for a selection of elements with elevated GD-OES background levels.

In the first column the comparison is given between GD-OES and SS-OES with the PDL defined as $BEC/10$. In the second column this definition is corrected for the relative standard deviation of the BEC. Where, with the first definition spark-source scores better than GD, this situation is often reversed when handling the second definition: the reason is that in general, spark-source shows a low but rather unstable background while GD shows a higher but more stable background.

Table 6 Practical detection limit.

	BEC/10		RSD.BEC/10	
	SS <u>ppm</u>	GD <u>ppm</u>	SS <u>ppm</u>	GD <u>ppm</u>
Zn-MATRIX				
Pb	0,6	0,9	4,7	1,7
Fe	4,2	14	4,7	6,3
Cu	0,3	1,0	1,7	1,0
Ni	0,6	3,0	2,7	1,0
Ag	0,5	0,7	1,3	0,7
Co	0,5	3,0	1,0	1,7
Cd-MATRIX				
Cu	0,1	0,4	0,2	0,3
Ni	0,6	13	2,3	8,6
Ag	0,1	7,6	0,7	0,7
Pb-MATRIX				
As	5,4	25	25	12
Sb	4	18	13	7
Al-MATRIX				
Pb	0,4	44	40	50
Mg	1,0	18	7,3	10

In table 7 the detection limit comparison is listed for aluminium matrix. The given values are only indicative since for GD-OES neither the camera (wavelength selection) nor the excitation parameters, were fully optimized. Furthermore BEC's had to be corrected for the elements for which no pure Al sample was available:

Fe (540 ppm) Cu (28 ppm) Mg (15 ppm) Zn (65 ppm) Si (450 ppm) Ti (25 ppm). The DL calculation for these elements is only approximative.

Table 7**Aluminium**

Element	Exc	Wavelength nm	BEC ppm	RSD %	DL ppm
Pb	SS	405,7	43	9,03	12
	GDL	405,7	440	1,12	15
Fe	SS	302,0	585	1,75	31
	GDL	371,9	1678	2,51	126
Sn	SS	317,5	551	1,11	18
	GDL	283,9	458	2,39	33
Cu	SS	327,4	51	2,82	4,3
	GDL	327,4	44	3,61	5
Mg	SS	282,5	10	7,36	2,2
	GDL	383,8	178	0,64	3
Ni	SS	341,4	166	1,11	5,5
	GDL	349,2	790	2,88	68
Sb	SS	231,1	2750	0,57	47
	GDL	206,8	233	6,61	45
Zn	SS	334,5	1137	2,71	92
	GDL	330,2	2160	7,81	506
Si	SS	288,1	200	1,82	11
	GDL	390,5	1852	1,01	56
Mn	SS	259,3	16	1,61	0,8
	GDL	403,4	167	0,99	5
Ti	SS	337,2	53	1,47	2,3
	GDL	337,2	122	1,47	5,4

1.c. GD-OES calibration graphs.

For calibration the internal standardisation method is used : the element concentration is related to the ratio element intensity/ reference element intensity.

$$C_{el} = f \frac{(I_{element})}{(I_{ref.element})}$$

All calibration graphs obtained with GD-OES are strictly linear : the observed concentration range is from 0 to 100 ppm (for Al to over 1000 ppm). A correlation coefficient of 0,999 is always obtained (for approx. 6 calibration points).

A few examples are given in figures 1 to 4 :

Figure 1 : calibration graph for Cd (228,8 nm) in zinc

Figure 2 : calibration graph for Ag (338,2 nm) in cadmium

Figure 3 : calibration graph for In (410,1 nm) in lead

Figure 4 : calibration graph for Mn (403,4 nm) in aluminium

For internal standardisation the following channels were used :

- zinc : 250,2 nm
- cadmium : 326,1 nm
- lead : 405,7 nm
- aluminium : 396,1 nm

GERAET : SPEC1000

Figure 1

DATUM : 24.04.90

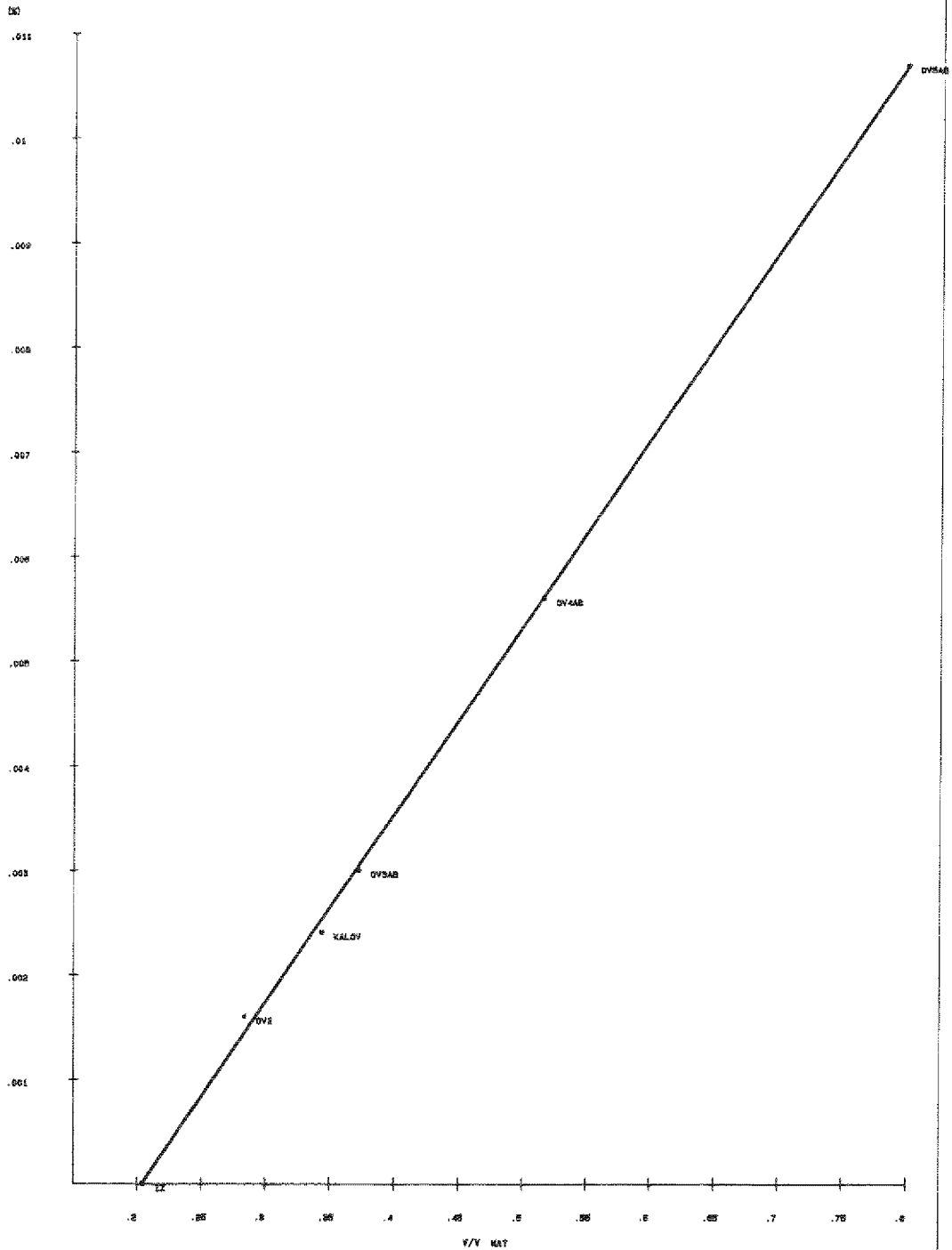
PROG.NAME : OVERCOR

UHRZEIT: 08:41:50

EL.KORR. :

C D

ANREG. : 8

GLEICHUNG : $Y = .01787446X1 - 3.88173E-03 + X1^2 \cdot 0 + X2^2 \cdot 0 + X3^2 \cdot 0$ KORREL.COEFF. : $R = .998768$ 

GERAET : SPEC1000

Figure 2

DATUM : 24.04.90

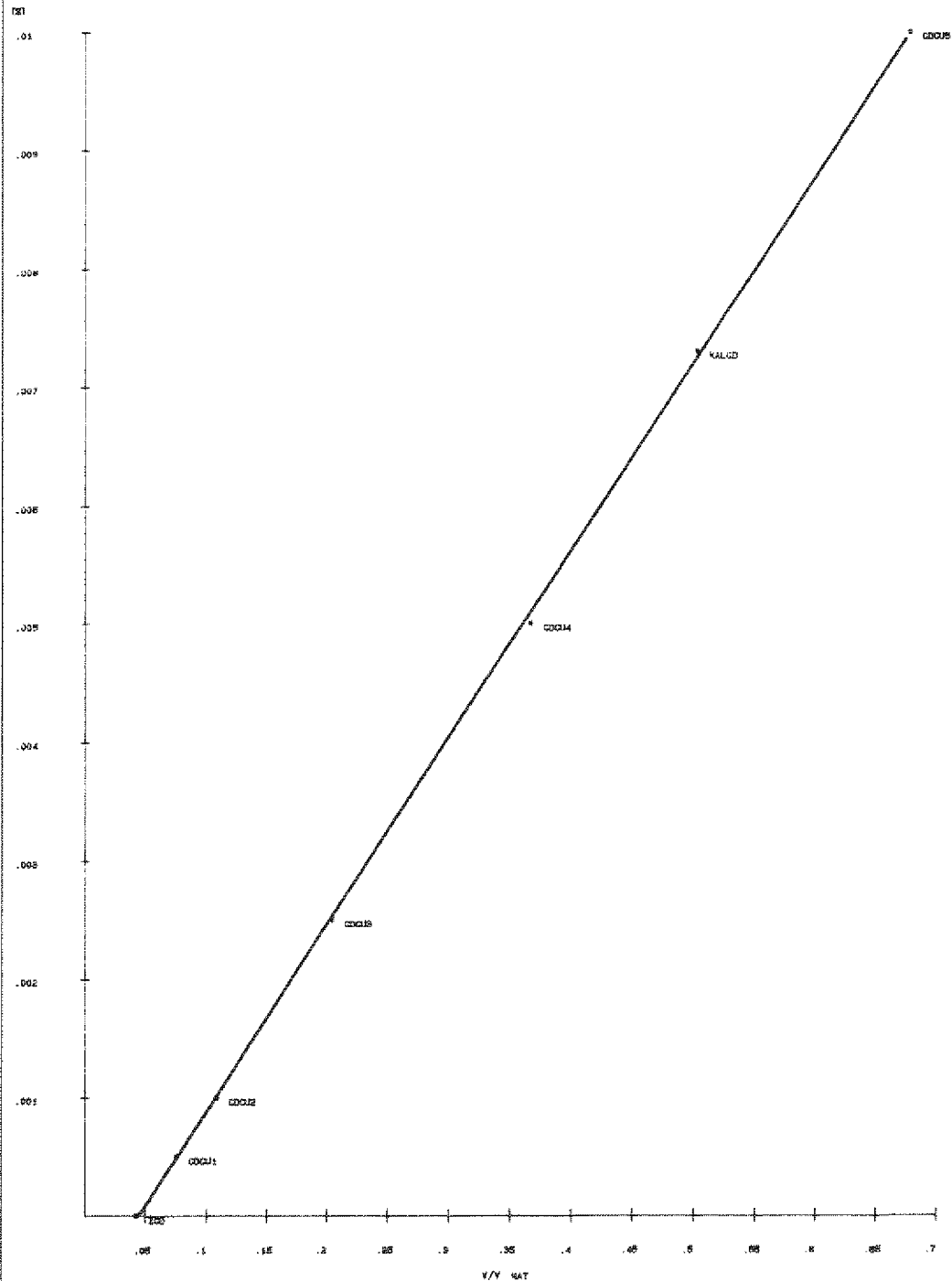
PROG.NAME : CD-BEEKSCU

UHRZEIT: 08:46:14

EL.KORR. :

AG2

ANREG. : 8

GLEICHUNG : $Y = .01564294X - 7.1452E-04 \cdot X^{14} + X^{24} \cdot 0 + X^{34} \cdot 0$ KORREL.COEFF. : $R = .999915$ 

GERAET : SPEC1000

Figure 3

DATUM : 24.04.90

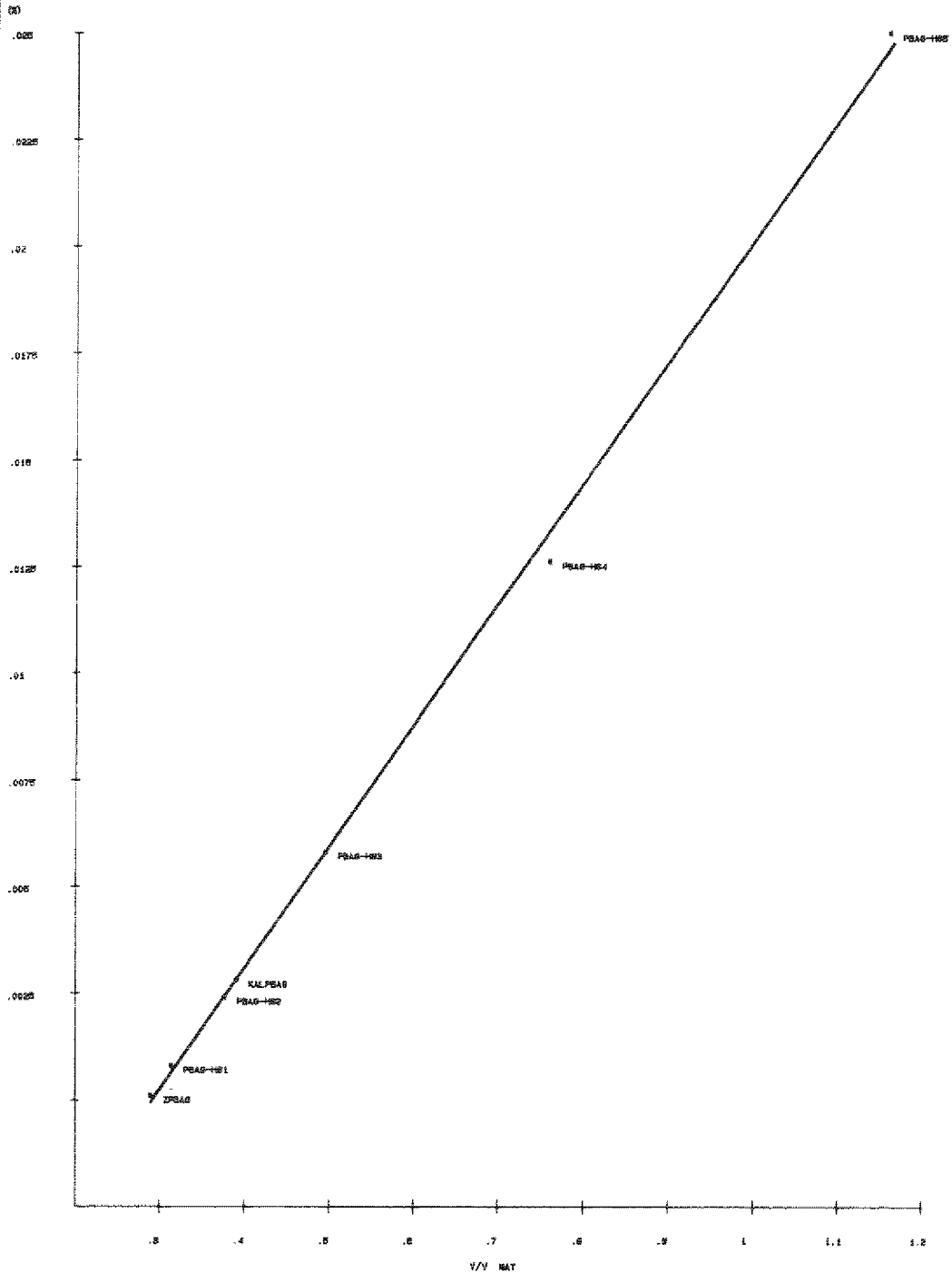
PRGG.NAME : PBAG-HG

UHRZEIT: 08:50:37

EL.KORR. :

I N

ANREG. : 8

GLEICHUNG : $Y = .0285357 \cdot X - 8.33103E-03 + X^2 \cdot 0 + X^3 \cdot 0$ KORREL.COEFF. : $R = .999283$ 

GERAET : SPEC1000

Figure 4

DATUM : 24.04.90

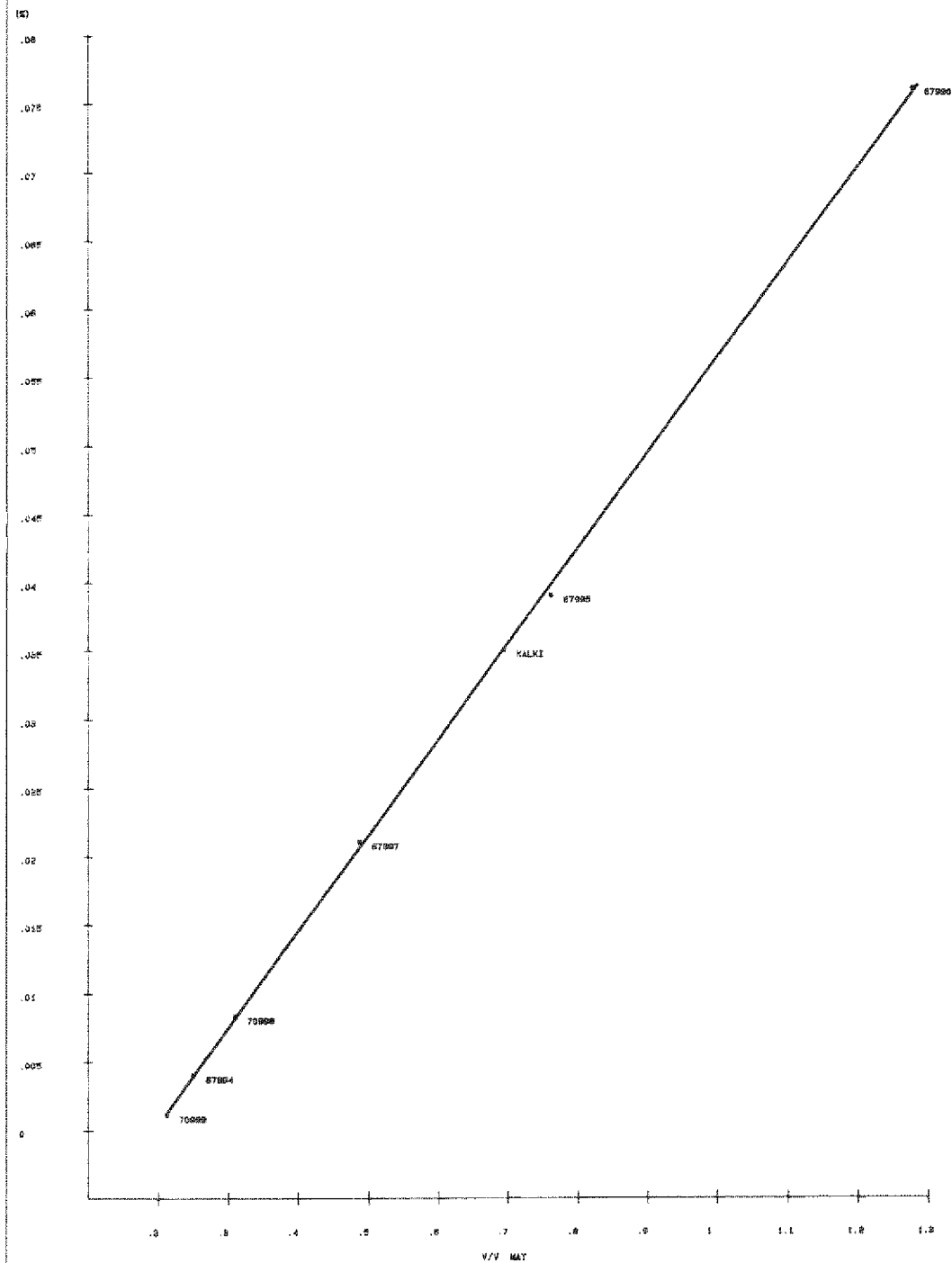
PROG.NAME : ALUMINIUM

UHRZEIT: 08:55:29

EL.KORR. :

M N

ANREG. : 10

GLEICHUNG : $y = .0700855x + -.013626 + x1w$ $0 + x2w$ $0 + x3w$ 0 KORREL.COEFF. : $R = .999883$ 

2. Analysis of alloys.

2.a. Comparison of the reproducibility of glow-discharge vs. spark-source.

The alloys to be analysed are different types of Zn/Al alloys (mainly for die-casting) Zn/Pb alloys (for Leclanché dry batteries) Zn/Ni alloys (for galvanisation) and other zinc alloys for cathodic protection (f.e. Seagard) - see table 8.

Table 9 shows the different Pb-alloys (Pb/Ag, Pb/Cu, Pb/Ca, Pb/Sb, Pb/Bi) to be analysed.

In the analysis of alloys and especially near the alloy specification limits, highly reproducible measurements are required.

The excellent reproducibility of GDOES over SSOES is demonstrated for the zinc die-casting alloy ZAMAK 5. The sample composition is: Al 4,0 % - Cu 1,0 % - Mg 0,05 % - Zn = balance. In table 10 the relative standard deviation for 10 measurements is given for the elements Al, Cu, Mg: in both techniques the internal standardisation method was used.

Table 10 Comparison of reproducibility for the alloy ZAMAK 5.

<u>Element</u>	<u>Glow-discharge</u>	<u>Spark-source</u>
	RSD (n = 10)	RSD (n = 10)
Al	0,45 %	2,56 %
Cu	0,36 %	1,44 %
Mg	0,80 %	1,80 %

It can be seen that the reproducibility for GD is 2 to 5 times better than for SS-excitation. It is remarkable that, for the main alloying elements Al and Cu, the relative standard deviation is < 0,5 % : this equals the reproducibility of wet chemical techniques.

Table 8

Zinc-alloys.

Alloy	Al %	Cu %	Mg %	Fe	Pb	Cd	Sn	Tl + In
ZAMAK 3(ISO301) (ZnAl4)	3,9 - 4,3	< 0,03	0,03-0,06	<0,03	<0,003	<0,003	<0,001	<0,0015
Z400(DIN 1743)	3,7 - 4,1	< 0,03	0,03-0,06	<0,02	< 0,006		<0,001	-
ZAMAK 5(ISO301) (ZnAl4Cu1)	3,9 - 4,3	0,50-1,25	0,03-0,06	<0,03	<0,003	<0,003	<0,001	<0,0015
Z410(DIN1743)	3,7 - 4,1	0,5-1,0	0,03-0,06	<0,02	< 0,006		<0,001	-
ZAMAK 2(ISO301) (ZnAl4Cu3)	3,9 - 4,3	2,50-3,50	0,03-0,06	<0,05	<0,003	<0,003	<0,001	<0,0015
Z430(DIN1743)	3,5 - 4,3	2,5-3,2	0,03-0,06	<0,02	<0,006		<0,001	-
ZAMAK 7	3,9 - 4,3	< 0,1	0,01-0,02	<0,05	<0,002	<0,002	<0,001	≤Ni0,005
Z610(DIN 1743)	5,6 - 6,0	1,2 - 1,6	< 0,001	<0,02	<0,003	<0,003	<0,001	-
ZA 8	8 - 8,8	0,8 - 1,3	0,015-0,03	<0,1	<0,004	<0,003	<0,002	-
ZA 12	10,5- 11,5	0,5 - 1,25	0,015-0,03	<0,075	<0,004	<0,003	<0,002	-
ILZRO 12	11,0- 13,0	0,5 - 1,25	0,015-0,03	<0,075	<0,004	<0,003	<0,003	-
ILZRO 14	0,01- 0,03	1 - 1,5	-	<0,04	<0,004	<0,004	<0,002	-
	% Ti = 0,11 - 0,22							
ILZRO 16	0,01- 0,04	1,0 - 1,5	<0,02	<0,04	<0,005	<0,004	<0,003	-
	% Ti = 0,15 - 0,25 / % Cr = 0,10 - 0,20							
POLYGALVA	0,025-0,040	<0,001	0,008-0,012	-	0,3-0,4	<0,003	0,05-0,08	-
SENDZIMIR *	0,20- 0,40	<0,001	-	-	0,15-0,20	<0,003	<0,001	-
SEAGARD	0,10- 0,50	<0,001	-	-	0,006	0,025-0,15	<0,001	-
TM	-	<0,001	-	-	1,0	<0,003	<0,001	-
KAYEM 1	3,9 - 4,3	2,5 - 3,5	0,03-0,06	<0,03	<0,003	<0,003	<0,001	-
KAYEM 2	3,9 - 4,3	2,5 - 3,5	1,8 - 2,2	<0,03	<0,003	<0,003	<0,001	-
PB	<0,001	<0,001	-	<0,003	0,5-1,0	<0,003	<0,001	-
XE	<0,001	<0,001	-	<0,003	0,2-0,3	0,05-0,07	<0,001	-
ZNNI	% Ni 0,06 - 0,25							
GALFAN	4,0 - 10,0	% Ce = 0,010	% La = 0,020					

< Values are permissible impurities.

* Tailor made on the client specifications.

Table 9

Lead-alloys.

	% Cu	% Zn	% Sb	% Sn	% Bi	% Ag	% As	% Fe	% Mg
Milled lead sheet (BS 1178)	0,03 - 0,06	<0,005	<0,01	<0,005	<0,05	<0,01	-	-	-
Alloys for cable shearing (DIN 17640):									
Kb-Pb	0,03- 0,05	<0,001	0,005		<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Kb-Pb(Sb)	0,03- 0,05	<0,001	0,1-0,15	<0,005	<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Kb-PbSb 0,5	0,03- 0,05	<0,001	0,5-1,0	<0,005	<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Kb-PbTe 0,04))	0,03- 0,05 Te % >0,035	<0,001	<0,005		<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Pb Ca	<0,001 Ca % 0,04-0,09	<0,001	<0,005		<0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Pb Bi	<0,001	<0,001	<0,005		0,2-0,3	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Pb Ag	<0,001	<0,001	<0,005		<0,01	0,72-0,78	<0,001	<0,001	<0,001

< Values are permissible impurities.

2.b.Optimization of GD-OES excitation and measurement parameters (from the point of view of reproducibility).

Three different excitation modes were used :

- voltage stable discharge at constant pressure
- current stable discharge at constant pressure
- current stable discharge, pressure regulated constant voltage.

In table 11 the relative standard deviation (for 10 measurements) is given for the alloying elements Al, Cu, Mg, measured without (A) and with (B) internal standardisation.

Finally the current stable, pressure regulated discharge combined with internal standardisation measurement was chosen.

In setting-up the calibration graphs no significant difference was found in the regression analysis with the three different excitation modes mentioned above.

Table 11

GD - Reproducibility test

		600 V stable i free const.pressure	120mA stable V free const.pressure	120 mA stable 600 V pressure regulated
A	Element Wavelength	<u>RSD</u>	<u>RSD</u>	<u>RSD</u>
	Cu 327,4 nm	1,06 %	0,55 %	0,68 %
	Al 396,1 nm	1,20 %	0,29 %	0,42 %
	Mg 383,8 nm	2,21 %	0,92 %	1,08 %
B	Element ratio Wavelength	<u>RSD</u>	<u>RSD</u>	<u>RSD</u>
	Cu/Zn 327,4/330,2	0,45 %	0,51 %	0,45 %
	Al/Zn 396,1/330,2	0,57 %	0,48 %	0,36 %
	Mg/Zn 383,8/330,2	2,38 %	0,98 %	0,80 %

2.c. X-ray fluorescence measurement of Zn/Al alloys.

It is perhaps useful to give a comment here on the impossibility to measure Zn/Al alloys properly by XRF since the Al-intensity is not constant but increasing in function of time, as if Al is steadily migrating to the surface. Immediately after sample preparation (by polishing or turning by lathe) this phenomenon lasts for at least half an hour which is of course too long to wait for in furnace control analysis.

GD-depth profiling shows what really happens :

As a result of sample preparation zinc gets spread over the sample surface : the upper layer does not contain Al (depth-profile figures 5 and 6).

Half an hour later the equilibrium is restored to a great extent due to Al migrating to the surface (figure 7).

2.d. Calibration graphs.

The quality of the GD-OES calibration graphs is demonstrated with a few examples in the figures 8 to 10 :

Figure 8 : calibration graph for Cu (327,4 nm) in Zn/Al/Cu alloy.

Figure 9 : calibration graph for Al (396,1 nm) in ILZRO 12.

Figure 10: calibration graph for Ag (214,5 nm) in Pb/Ag alloy.

In all cases internal standardisation was used (see also § 1.c.).

3.a. Memory effects.

Memory effects due to changing from one metal matrix to another are practically negligible, and have completely disappeared after maximum 3 analysis cycles (50s each) for cleaning. For example the analysis of Zn as a trace impurity in lead immediately after the analysis of a zinc-metal matrix is perfectly possible (provided 2 or 3 analysis cycles for cleaning are run).

A more severe problem is the contamination of the entrance lens to the camera by sputtered material. Especially in the case of soft materials like cadmium and lead and with the relatively high power excitation conditions used for analysis, the lens is very rapidly contaminated : each analysis cycle (50 s) leads to an intensity loss of about 0,5 to 1 %.

The problem is partially solved by using internal standardisation, however after 50 to 100 runs the original light intensity has dropped with 50 % and the lens needs to be cleaned. It must be emphasized that the Ar-bleed away from the lens into the GD-lamp cannot prevent diffusion of sputtered material and depositing this material on the lens. It was therefore suggested to the manufacturer to protect the lens with an easily removable (for cleaning purposes) entrance window.

3.b. Line overlaps.

The following line overlap corrections have to be made (specific for the line choice of the Overpelt-polychromator) :

<u>Interfering element</u>	<u>Analysed element</u>
Sn (206,860 nm)	Sb (206,833 nm)
In (303,935 nm)	Ge (303,906 nm)

and to a lesser extent :

<u>Interfering element</u>	<u>Analysed element</u>
Ni (345,289 nm)	Co (345,351 nm)
Ni (231,199 nm)	Sb (231,147 nm)

(this correction is only of importance if Ni is a major element as it is in Zn/Ni galvanisation-alloys).

A special case is formed by the lines that fall in the foot of an Ar-peak (and thus leading to elevated background levels): this is extremely embarrassing for one should not forget that Ar is the major matrix:

<u>Interfering element</u>	<u>Analysed element</u>
Ar (372,046 nm)	Fe (371,994 nm)
Ar (294,300 nm)	Ca (294,364 nm)
Ar (403,385 nm)	Mn (403,449 nm)

4. Choice of standard families.

In order to minimize matrix-effects due to sputtering rate differences, standard families with narrow concentration ranges are used : the used concentration ranges seldom exceed 2 % abs. Most standard families are home-made and are analysed for major elements and trace elements by at least 2 independant wet chemical techniques per element : international analysis methods are used (mostly ISO methods). The importance of home made standards lays in the fact that these standards can be composed at random : this is in fact the only way to detect eventual GD (or SS) matrix effects. This is impossible with the commercially available zinc-standards (the earlier GAMS, and the nowadays BCR-material) for the element concentrations are not random, but are evolving for all elements in the same direction.

Figure 5

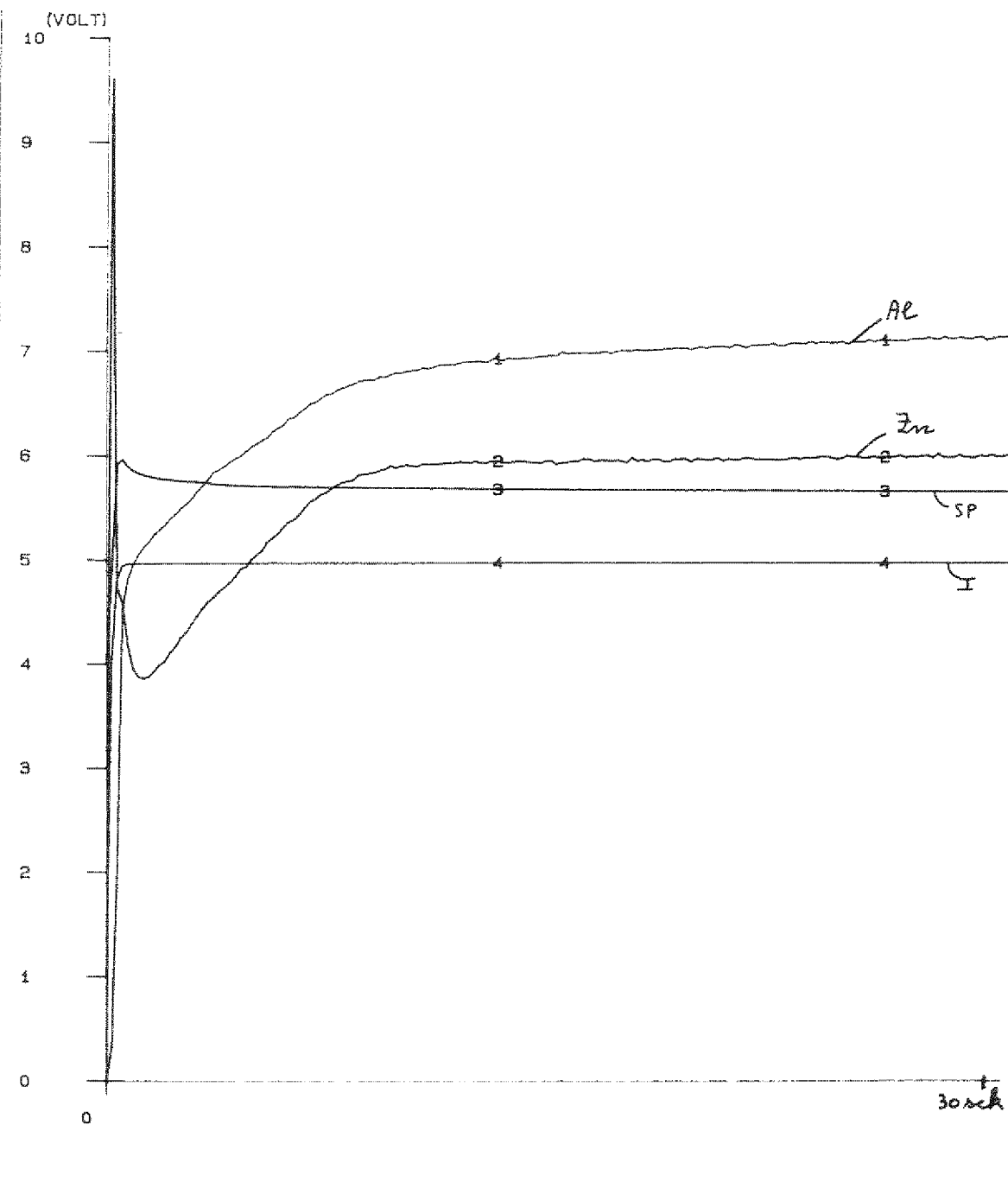


Figure 6

212

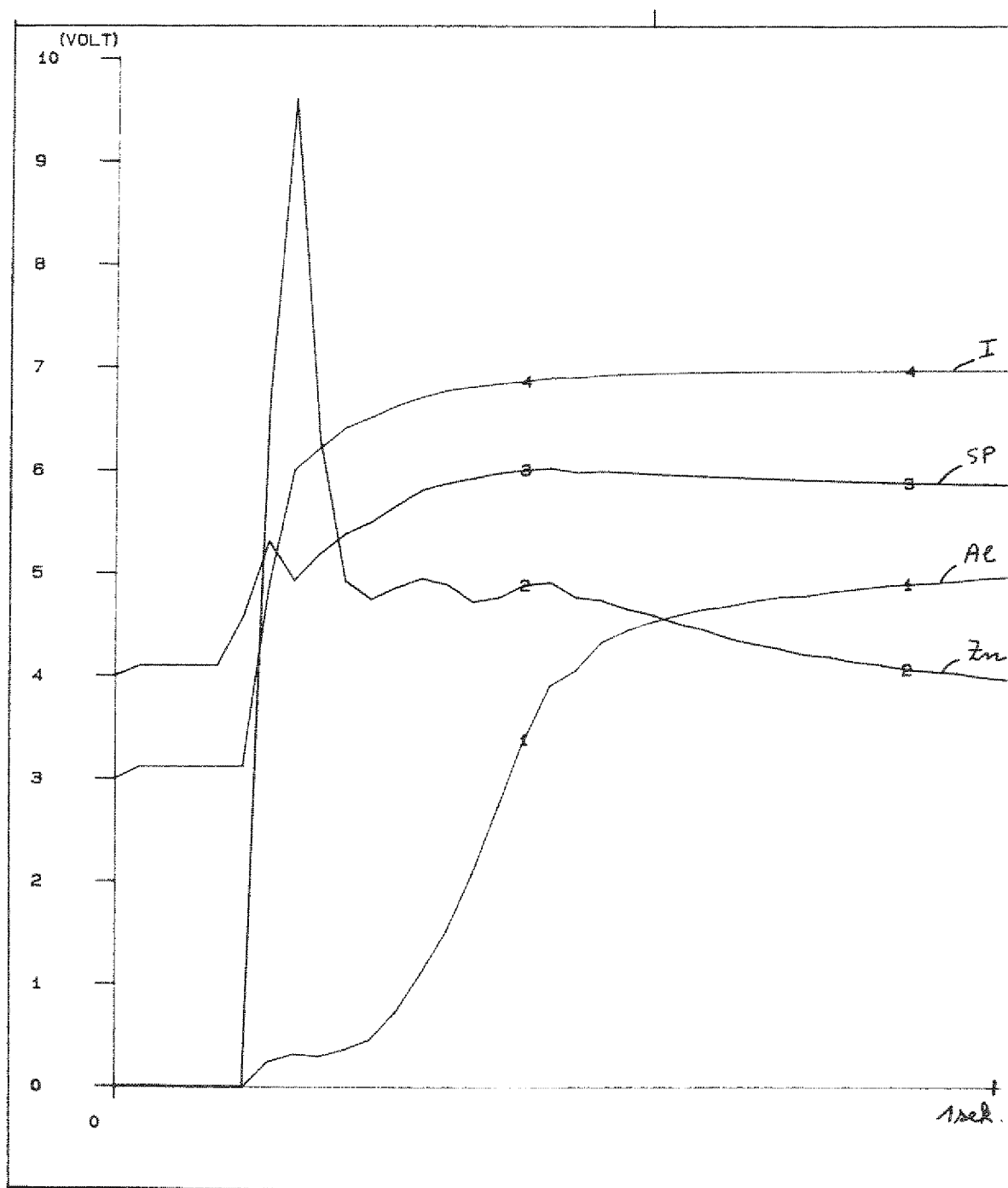
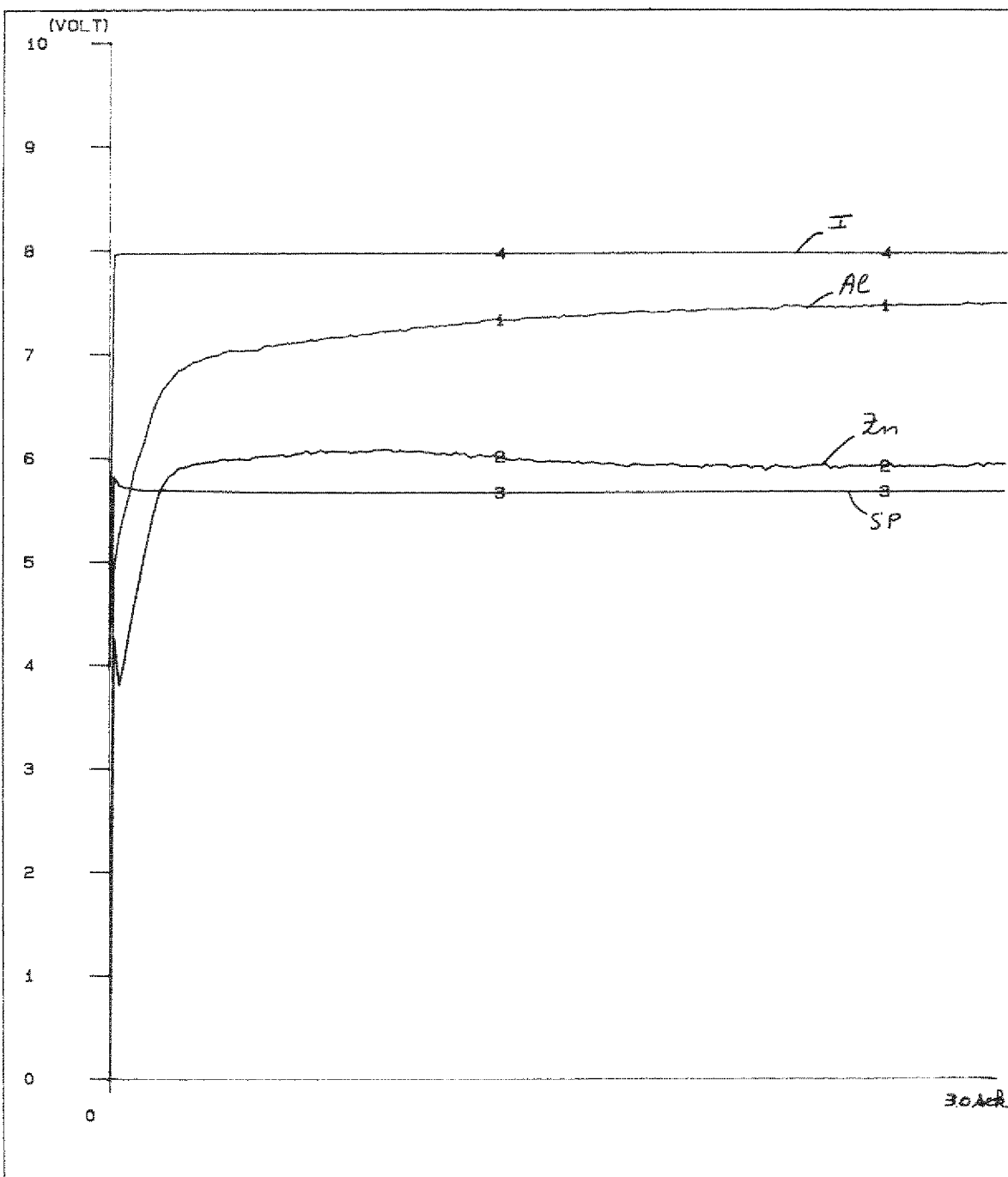


Figure 7

213



GERAET : SPEC1000

Figure 8

DATUM : 24.04.90

PROG.NAME : ZAMAK5

UHRZEIT: 09:00:12

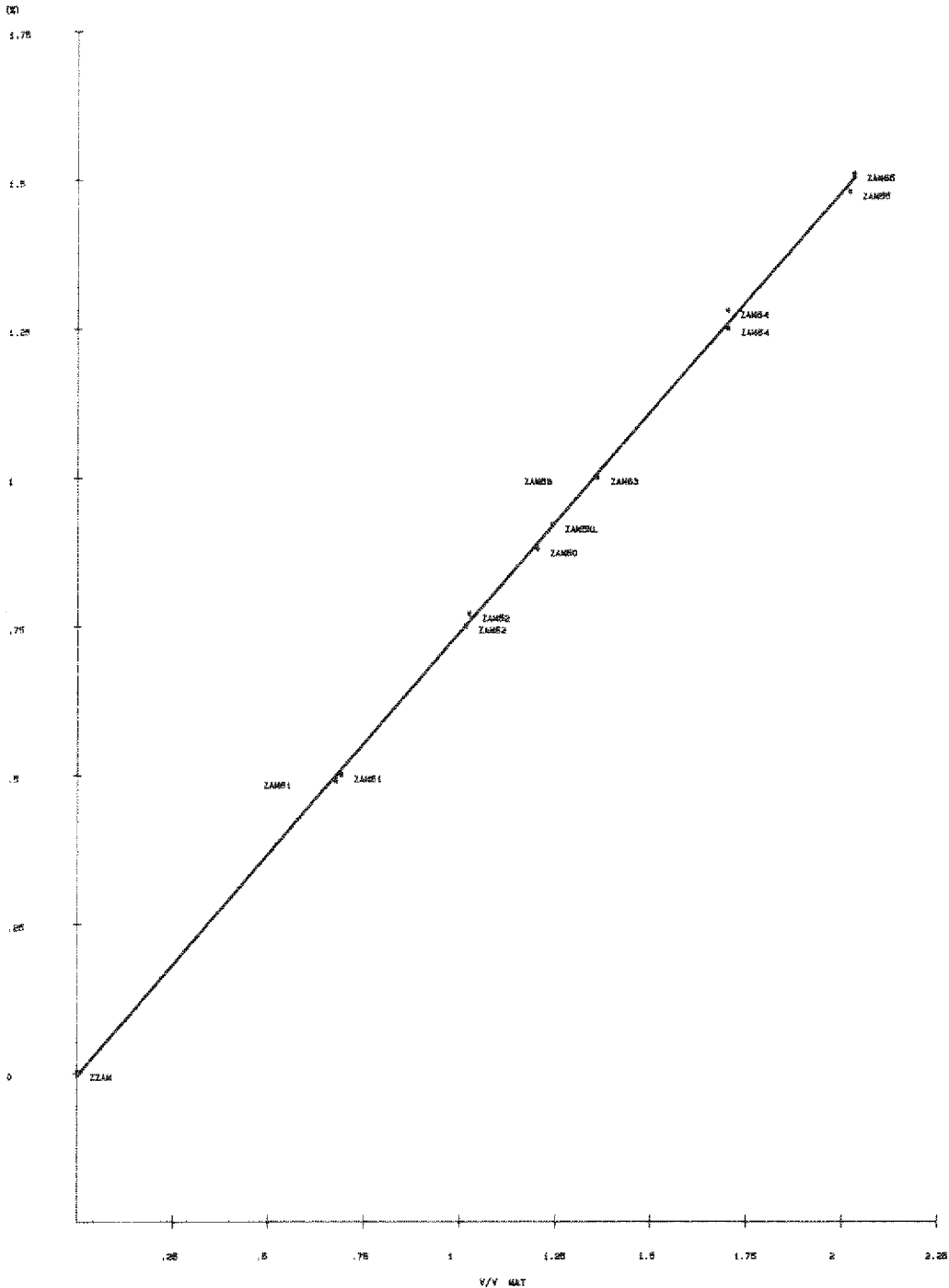
EL.KORR. :

CU

ANREG. : 8

GLEICHUNG : $Y = .745198 \cdot X + -6.98719E-03 \cdot X^2 + 0 \cdot X^3 + 0$

KORREL.COEFF. : R = .998795



GERAET : SPEC1000

Figure 9

DATUM : 24.04.90

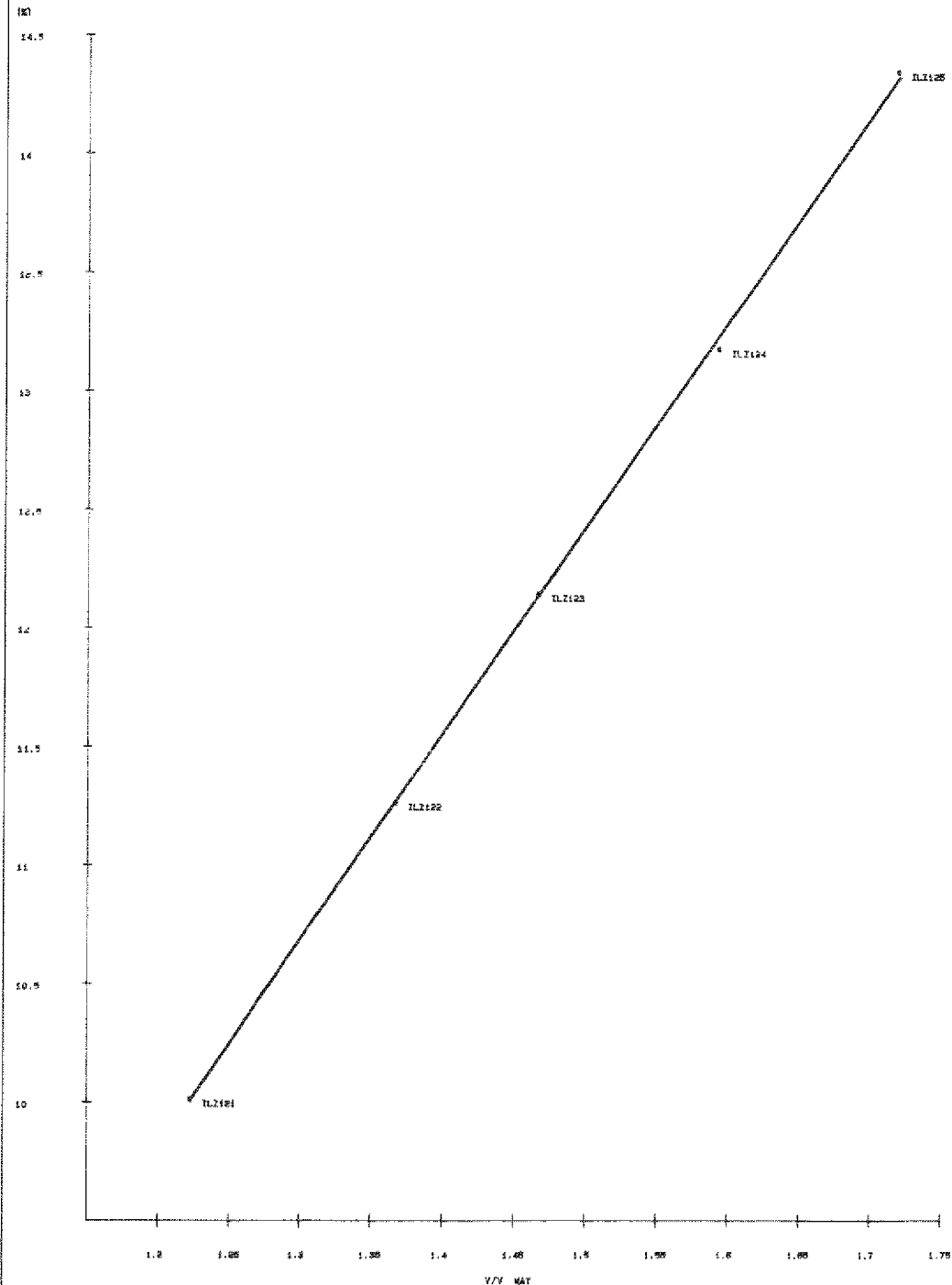
PROG.NAME : ILZRD12

UHRZEIT: 09:04:08

EL.KORR. :

AL

ANREG. : B

GLEICHUNG : $Y = 8.714794X + -6.4881 \times 10^{-12}$ KORREL.COEFF. : $R = .999827$ 

GERAET : SPEC1000

Figure 10

DATUM : 24.04.90

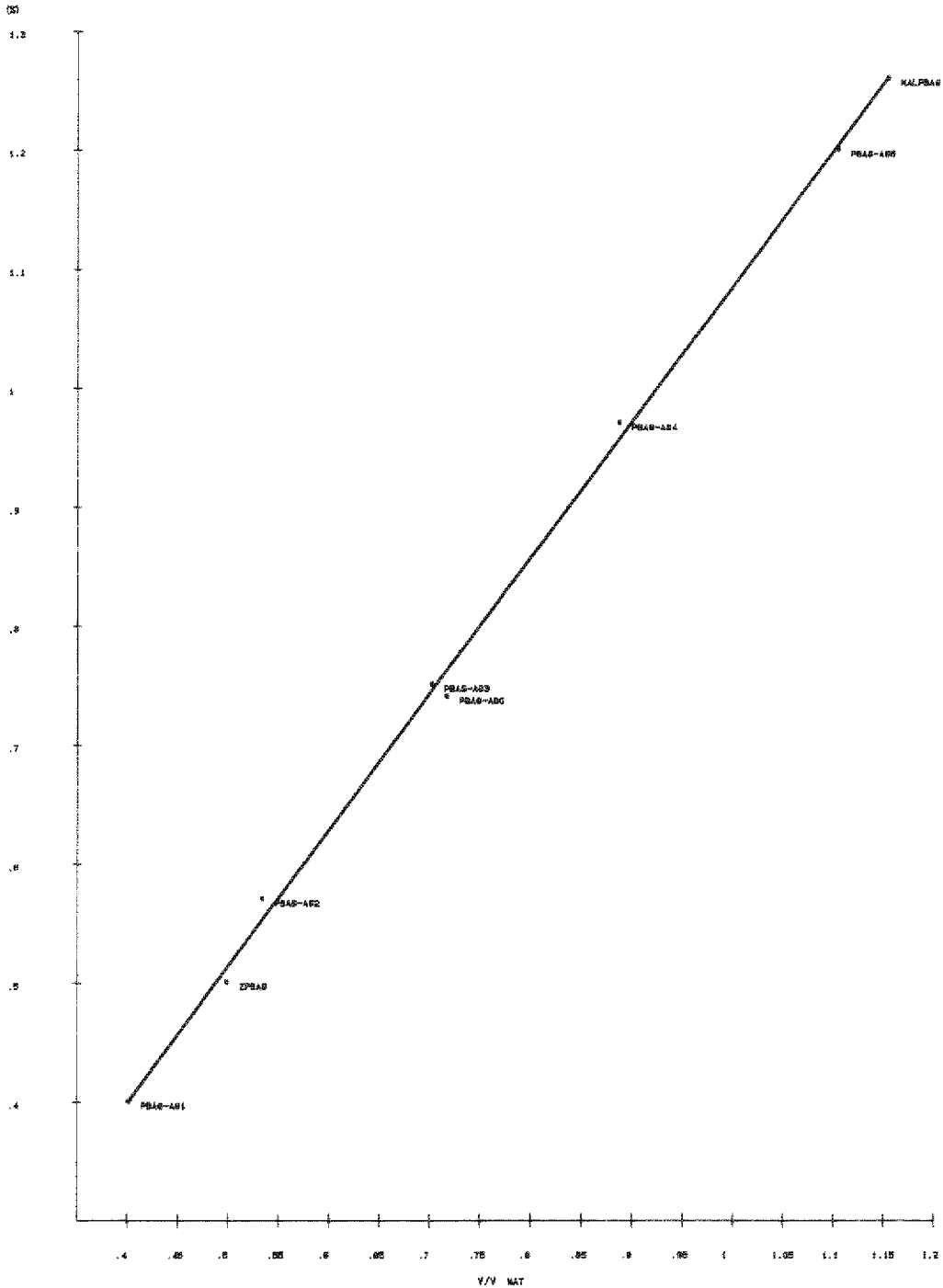
PROG.NAME : PBAG-AG

UHRZEIT: 10:05:40

EL.KORR. :

A G

ANREG. : 8

GLEICHUNG : $Y = 1.148234X + -.0606921 + X1E 0 + X2E 0 + X3E 0$ KORREL.COEFF. : $R = .999188$ 

VORGÄNGE BEI DER UNTERSUCHUNG PULVERFÖRMIGER PROBEN ALS
KUPFERPRESSLINGE IN EINER GLIMMENTLADUNG UND IHRE
ANALYTISCHEN KONSEQUENZEN

H. Scholze* , H. Mai**

* AdW der DDR, Institut für chemische Technologie,
Rudower Chaussee 5, DDR - 1199 Berlin

** AdW der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und
Werkstofforschung, Helmholtzstr. 20, DDR - 8027 Dresden

1. Einleitung:

In der Glimmlampe nach GRIMM [1,2] werden nichtleitende, pulverförmige Substanzen meist als Kupferpreßlinge analysiert. Die wesentlichen Vorteile dieser Analysetechnik sind die vergleichsweise zu thermischen Strahlungsquellen äußerst geringen Matrixeffekte sowie eine hohe Präzision und Richtigkeit der Analysenergebnisse. Diese vorteilhaften Eigenschaften werden einerseits für Universalverfahren, mit denen eine breite Substanzpalette mit einer einheitlichen Eichkurve untersucht werden kann [3,4], und andererseits zur präzisen Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen genutzt. Im letztgenannten Fall muß dann jedoch zur Vermeidung von systematischen Fehlern mit synthetischen Standards geeicht werden, die der Matrixzusammensetzung weitgehend entsprechen [5-12].

2. Vorgänge bei der Untersuchung pulverförmiger Substanzen in einer Glimmentladung:

Die Ursachen für die gegenüber thermischen Strahlungsquellen erheblich reduzierten Matrix- und Bindungseinflüsse lassen sich mit der alleinigen Wirkung der Kathodenzerstäubung nicht erklären.

Ausgehend von den voneinander unabhängigen Wechselwirkungsprozessen beim Ionenstrahlisputtern, die sich in Volumina

von ca. $1-10 \text{ nm}^3$ vollziehen, und von den sich um Größenordnungen unterscheidenden Sputterraten unterschiedlicher Matrices, aber auch verschiedenen gebundener Analyten, wäre eine gravierende Abhängigkeit der Analysensignale von der Bindungsform und der Matrix, aber auch von den Strukturparametern und der Körnigkeit zu erwarten. Da in der analytischen Praxis jedoch die Analysensignale weitgehend unabhängig von den genannten Parametern sind, sollten zusätzliche Prozesse zur Homogenisierung des Analysenvolumens beitragen. Folgende Vorgänge werden angenommen:

- Materialtransport- und Elementaustauschprozesse an den Kontaktkorngrenzen.
- Diffusion in Richtung zur und an die Oberfläche, verstärkt durch strahlungsinduzierte Diffusion (RED).
- Wiederabscheidung von vorher abgetragenen Material.

Bild 1 demonstriert diese Vorgänge. Speziell die Diffusionsprozesse werden durch die Temperaturerhöhung des Targets, die in Oberflächennähe nach Messungen von DEMENY und LAQUA [15] bis zu 873 K betragen kann, hervorgerufen. Sie basieren auf modernen Vorstellungen von SCHATT und Mitarbeitern [16,17] zum Einkomponentensintern des hier als Bindermetall dienenden Kupfers.

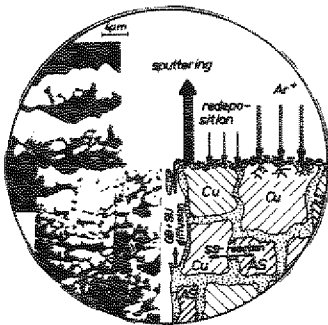


Bild 1:
Targetgefüge und schematische
Darstellung der möglichen
Reaktions- bzw. Transport-
mechanismen

AS - Analysensubstanz

GB - Korngrenzen

SS - Festkörper

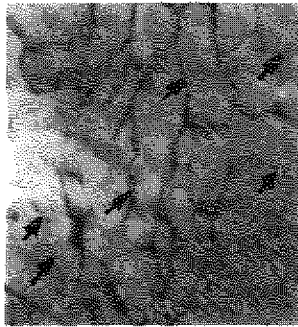
SU - Oberflächen

Voraussetzung dafür sind die im Teilchenkontaktbereich auftretenden Zonen mit erhöhter Versetzungsdichte, die in mit hohen Drucken verpreßten Proben in nahezu idealer Weise verwirklicht sind. Die hier auftretenden kleinen Poren mit verschiedenen Radien gewährleisten in dem Bestreben nach Verminderung der inneren Oberfläche, daß die Teilchen über Korngrenzgleiten eine dichtere Packung einnehmen, wobei sie den Porenraum auffüllen. Die an den Kontaktkorngrenzflächen wirkende Scherspannungskomponente verschiebt die Teilchen oder Teilchengruppen (Cluster) zueinander. Es ist ein diskontinuierlicher Prozeß, bei dem sich zu verschiedenen Zeiten immer wieder andere Teilchen bzw. Teilchengruppen umordnen. Leichtschmelzende Komponenten verstärken diese Effekte noch erheblich und führen zum Grenzfall des Flüssigphasensinterns. Die Wechselwirkungen vollziehen sich dann an den Grenzflächen Schmelze/Teilchen bzw. Schmelze/Pore wesentlich rascher und intensiver. Es sind typische Nichtgleichgewichtsprozesse, die sich durch örtlich und zeitlich unterschiedlich fortgeschrittene Reaktionsstadien auszeichnen. Der Gesamtvorgang ist im übertragenen Sinne etwa vergleichbar mit dem Aufschluß bei der chemischen Analyse, wobei das "Aufschlußmittel" im vorliegenden Fall das Bindermetall ist.

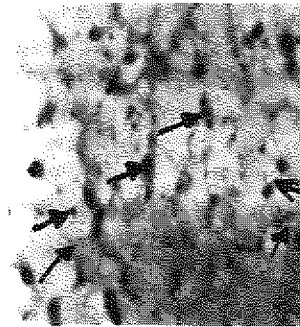
3. Experimente zum Nachweis der postulierten Prozesse:

Der Nachweis der neben dem Zerstäubungsprozeß wirkenden Vorgänge wurde an Modellproben und realen Untersuchungsobjekten geführt. Dazu dienten beobachtende und analysierende Techniken, wie Metallographie (METFI), Raster (REM)- und Hochtemperatur-Rasterelektronenmikroskopie (HT-REM) bzw. Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), Sekundärionenmikroanalyse (SIMA) und Scanning-AUGER-Elektronenmikroanalyse (SAM).

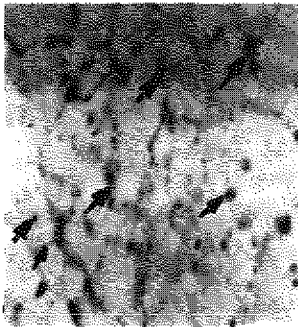
3.1 Untersuchungen an Modellproben: Bereits an geschütteten Kupferpulvern zeigen sich im HT-REM-Versuch an Spitzen und Kanten bei 773 K erste Veränderungen, die auf beginnende Sinterung hinweisen. Wegen der Zunahme versetzungsreicher Zonen sind diese Erscheinungen im Preßling verstärkt bzw. bei wesentlich geringerer Tempera-



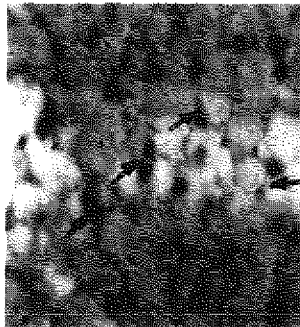
RT



773 K



873 K



973 K

Bild 2: Befügeänderung im Kupferpreßling mit steigender Temperatur (BSE-Bilder)

tur zu erwarten. Wie aus Bild 2 hervorgeht, zeigen sich schon bei 673 K erste Veränderungen, die sich bei Temperaturerhöhung in einer Zunahme der Porendekoration manifestieren. Dies sind deutliche Anzeichen für Leerstellen und damit verbundenen Materialtransport. In zweiphasigen Preßlingen sind außer den erwähnten Vorgängen, wie Oberflächen-, Korngrenzen- und im geringen Umfang auch Gitterdiffusion, auch noch die Heterodiffusion und ggf. Festkörperreaktionen zu erwarten. Veränderungen lassen sich in Kupferpreßlingen mit relativ niedrig schmelzenden Analysensubstanzen gut beobachten,

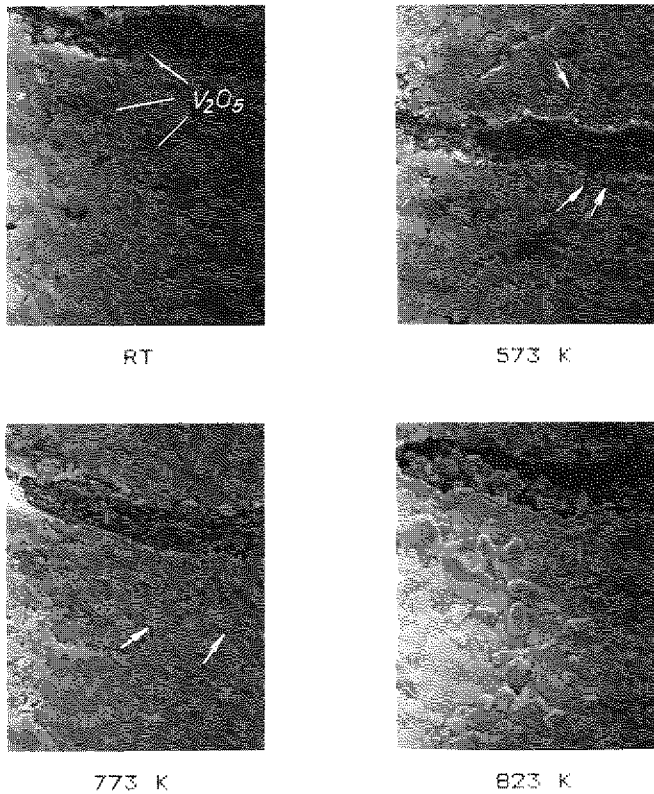
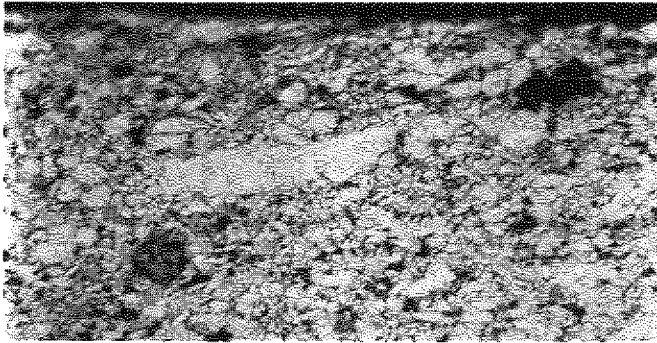
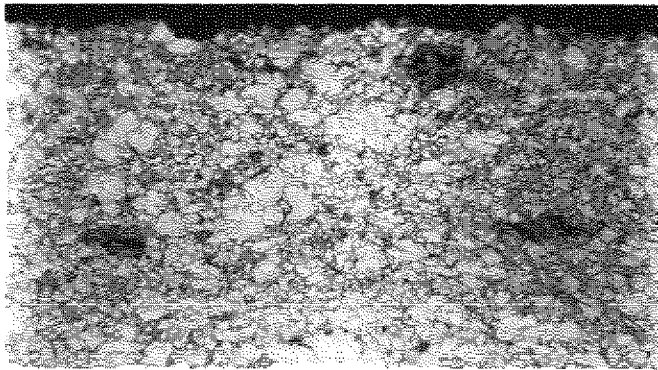


Bild 3: Gefügeänderung im V_2O_5/Cu -Preßling mit steigender Temperatur (BSE-Bilder)

wie Bild 3 am Beispiel der Analysensubstanz Vanadiumpentoxid demonstriert. Bereits bei 573 K lassen sich deutliche Veränderungen am nadelförmigen V_2O_5 -Teilchen (dunkle Phase) erkennen. Oberhalb 573 K wird die fortgeschrittene Umsetzung durch das Porenwachstum einerseits und die Schrumpfung der V_2O_5 -Phase andererseits dokumentiert. Bei 873 K ist die Sinterung bereits weitgehend abgeschlossen, wobei eine im Grauton erscheinende Schmelzphase zu beobachten ist. ESMA-Untersuchungen dieser Phase ergaben eine Zusammensetzung, die etwa der Summenformel $Cu_6V_2O_3$ entspricht.



a - unbehandelt



b - geglimmt

Bild 4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen mit Analysensubstanz $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ - Oxidgemisch

3.2 Untersuchungen an realen Analysensubstanzen: Aus lichtmikroskopischen Aufnahmen an Querschliffen von Preßlingen vor und nach der Glimmprozedur (Bild 4) läßt sich bereits eine Verdichtung und ggf. damit verbundene Homogenisierung nachweisen. Unterschiede in der Elementverteilung demonstriert Bild 5. In den oberen BSE-Bildern sind die Punkte markiert, die mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) analysiert wurden. Die darunter dargestellte Vanadium- und Kupferverteilung lassen ein deutliches "Eindringen" des Kupfers in das Vana-

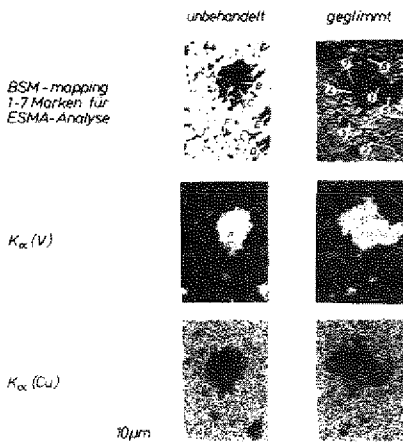
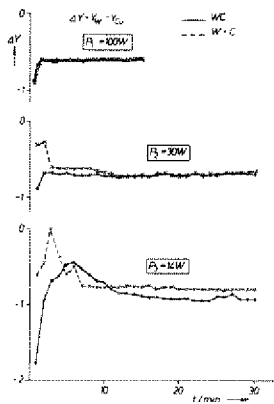


Bild 5:
Mikroanalytische Unter-
suchungen an realen
 V_2O_5/Cu -Preßlingen
 $T_S(V_2O_5) = 953 \text{ K}$

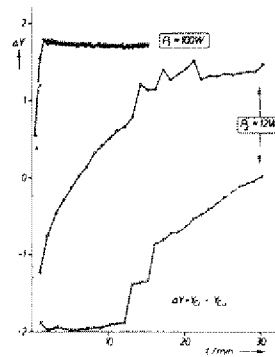
diumteilchen erkennen. ESMA-Analysen ergaben vor der Anregung ein Cu:V-Intensitätsverhältnis von etwa 95:5, nach der Glimmprozedur hingegen etwa 78:22.

Weitere schlüssige Beweise lassen sich auch an höher schmelzenden Analysensubstanzen führen. Aus 15-fach Messungen von Konzentrationsprofilen mittels SCANNING-AUGER-ELEKTRONENMIKROANALYSE (SAM) vor und nach der Glimmprozedur an unterschiedlichen Analysensubstanzen geht hervor, daß sich z.B. im System Cu/Bi_2O_3 die Phasengrenze gegenüber dem Ausgangszustand nahezu verdoppelt; hingegen wird am System Cu/V_2O_5 eine Aufweitung um das etwa 6-7fache beobachtet.

Indirekte Beweise für die Dominanz von thermisch-induzierten Materialtransportprozessen lassen sich auch durch Untersuchung von homogenen und heterogenen Proben bei unterschiedlicher Entladungsleistung führen. Als Untersuchungsobjekte dienten Wolframcarbid bzw. W-C-Gemische und Chromium(3)silicid bzw. das äquivalente Chromium-Silicium-Gemisch. Davon wurden bei Entladungsleistungen von 12W bzw. 14W, 30W und 100W Fahr-spektrogramme aufgenommen, die folgendes erkennen lassen (Bild 6a und b):



a. WC einphasig
W-C-Gemisch



b. Cr_3Si einphasig
Cr-Si-Gemisch

Bild 6: Fahrspetrogramme bei verschiedener Entladungsleistung

Die Schwankungen der von beiden Probearten stammenden Analysensignale steigen mit sinkender Entladungsleistung, gleichzeitig werden erhebliche Abweichungen zwischen beiden Probearten beobachtet. Im System Cr-Si war bei 12W auch nach 30 Minuten kein stationärer Zustand erreicht. Die von der homogenen und heterogenen Probe stammenden Analysensignale weichen etwa um den Faktor 25 voneinander ab. Diese Beobachtungen zeigen, daß sich bei stark reduzierter Leistung verbunden mit einer Verminderung der Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der Probenart unterschiedliche Prozesse vollziehen. Dies demonstriert Bild 7 anhand von Rasteraufnahmen der geglimmten Oberflächen. Bei geringer Entladungsleistung sollten Materialtransportprozesse erheblich reduziert sein, so daß dann wieder wie beim Ionenstrahlputtern eine von der Oberflächenbindungsenergie abhängige selektive Zerstäubung und damit ein gravierender Unterschied im Probeabtrag zu beobachten ist.

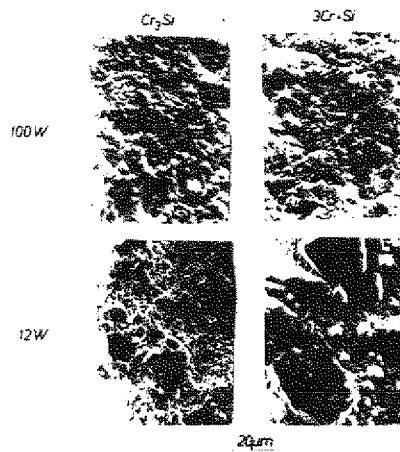


Bild 7: REM-Aufnahmen des Kraterbodens für Cr_3Si bzw. $\text{Cr}+\text{Si}$ nach Glimmen bei verschiedener Entladungsleistung P

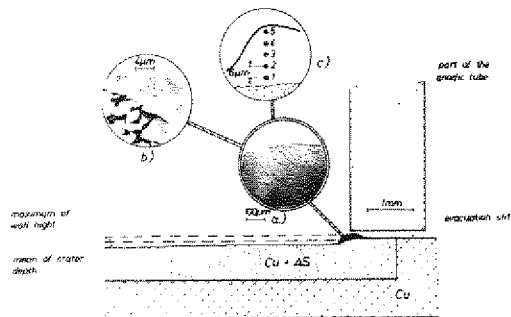


Bild 8: Schematische Darstellung der Glimmlampenordnung in der Umgebung des Kraterwalls

- a. BSE-Bild des Kraterwallquerschliffes
- b. Vergrößertes BSE-Bild des Überganges Kraterwall/Analyseprobe
- c. Markierung des Analysenortes für ESMA

3.3 Homogenisierung des Analysenvolumens durch Redeposition:

Die Wiederabscheidung von abgetragenen Material trägt ebenfalls wesentlich zur Homogenisierung des für die Analyse genutzten Volumens bei. Bild 8 demonstriert schema-

tisch mit Hilfe eines stark vergrößerten Schnittes durch die Kathoden-Anoden-Anordnung in der Glimmlampe den Sachverhalt. Das Gefüge des Kraterwalls, in den Teilbildern Ba Bb dargestellt, ist gegenüber dem des Targets wesentlich homogener. Die mittels ESMA ausgeführten Punktanalysen am Querschliff des Kraterwalls (Bc) ergaben etwa nach dem zweiten Meßpunkt eine der Targetzusammensetzung äquivalente Abscheidung. Das entspricht einer Glimmzeit von ca. 6 Minuten. Der Anteil der Redeposition am Gesamtprozeß der Signalerzeugung kann aus einigen geometrischen Überlegungen und Ergebnissen von DIENDONNE und BRIL [18] abgeschätzt werden. Danach gelangt etwa jedes zweite Atom der Analysensubstanz bzw. des Kupfers wieder auf die geglimmte Oberfläche, d.h. die Analysensignale werden zu etwa einem Drittel aus durch Redeposition vorhomogenisiertem Material erzeugt.

Darin und in den im Kupferpreßling thermisch stimulierten Vorgängen sollten die wesentlichen Ursachen für das ähnliche Verhalten von unterschiedlichen Probearten sowie für die Unterdrückung der Matrix- und Bindungseinflüsse liegen.

4. Schlußfolgerungen für die analytische Praxis:

Für die analytische Praxis sind u.a. die Auswahl des Bindermetalls, das Mischungsverhältnis und der Grad der Homogenität der Ausgangsmischung von eminenter Bedeutung. Darüber lassen sich unter Einbeziehung der Ergebnisse dieser Untersuchungen folgende allgemeine Schlußfolgerungen ziehen:

- 4.1 Bindermetall: Da das Bindermetall als Transportmittel in die oberflächennahe stationäre Gleichgewichtszone (auch STEADY-STATE) dient, ist die Homogenisierung des Analysenvolumens, außer von der Vermischungsgrad der AS/Cu-Mischung auch wesentlich vom Sinterverhalten des Bindermetalls und der Analysensubstanz abhängig. Da die hier postulierten und nachgewiesenen Teilprozesse des Sinterns nach PETZOLD und HINZ [19] bei etwa der halben Schmelztemperatur des kompakten Festkörpers beginnen

Metall	T_S/K	S_{Me}/S_{Cu}	Nachteil
Zn	693	2.29	Oxidation
Al	933	0.57	Oxidation
Ag	1234	1.71	Preis
Au	1336	1.86	Preis
Cu	1356	1.00	
Mn	1533	1.00	Preis
Ni	1725	0.71	Preis
Co	1753	1.00	Preis
Fe	1808	0.71	

T_S = Schmelztemperatur des kompakten Festkörpers in K
nach [19]

$S_{Me} : S_{Cu}$ = Sputterraten in Atom/Atom nach [21]

Tabelle 1: Schmelztemperaturen T_S und relative, auf Kupfer bezogene Sputterraten S_r einiger Metalle

und nach den bereits zitierten Messungen [15] die Temperatur in der Nähe der geglimmten Oberfläche ca. 870 K betragen soll, können bei den in Tabelle 1 angeführten Metallen vorteilhafte Sinterbedingungen erwartet werden. Weggelassen sind unterhalb 600 K schmelzende und toxisch wirkende Metalle. In der Tabelle sind neben den Schmelztemperaturen des kompakten Festkörpers T_S und den relativen, auf Kupfer bezogenen Sputterraten S_r noch die möglichen Nachteile aufgeführt. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich Kupfer besonders gut für die GD-OES eignet. - Es ist relativ billig hochrein darstellbar, besitzt eine hohe Duktilität und hervorragende Sinter-

eigenschaften. Einige Sorten lassen sich jedoch nicht zu brauchbaren Preßlingen verdichten, andere hingegen sind wegen ihrer mangelhaften Reinheit nicht geeignet. Tabelle 2 demonstriert am Beispiel ausgewählter Analyten die sehr unterschiedliche Reinheit einiger kommerziell angebotener Kupferpulversorten (MS-Analysen, ZFW Dresden).

Element	A	B	C	D	E
Mn	0.27	0.5	17	3.7	0.36
Mg	2.0	10	5	24	1.9
Fe	4.2	17	2400	51	11
Sb	5,7	4.9	7.6	22	6.5
Pb	580	87	6.1	126	1800
Sn	1.5	1.0	1200	240	4.2
Bi	0.34	11	1.3	5.2	1.6
Cr	0.32	0.75	7.9	15	0.3
Zn	0.9	3.7	590	54	1.3
Ti	1.1	3.4	1.0	0.9	0.6
Ni	11	1.0	1.0	315	21
B	0.16	0.5	0.5	1.1	0.6
Si	2.1	33	57	55	3.3
Al	2.1	1.7	15	12	11
Ca	27	210	17	39	290

Konzentration c in $\mu\text{g/g}$

Tabelle 2: Reinheit verschiedener Kupferpulversorten A-E (ausgewählte Analyten).

4.2 Mischungsverhältnis: Für die Preßbarkeit einer breiten Palette von sehr unterschiedlichen Analysensubstanzen, z.B. für ein Universalverfahren mittels GD-OES, hat das Verhältnis der Mischung von Analysensubstanz (AS) und Kupferpulver (Cu) einen wesentlichen Einfluß. LAQUA und Mitarbeiter [5] haben ein Verhältnis AS/Kupfer = 1:4 empfohlen, MOAL u.a. [10] erhielten mit einer 1:19-Mischung die reproduzierbarsten Ergebnisse. NAUMANN [22] hat bei der Untersuchung von geologischen Proben, bei Verwendung der in der DDR entwickelten Glimmentladungsstrahlungsquelle [23] mit einem Masseverhältnis von 1:10 gearbeitet. Eigene Untersuchungen wurden stets mit einem Mischungsverhältnis von 1:19 ausgeführt. Diese Arbeitsweise gewährleistet, daß sich unterschiedliche Analysensubstanzen, auch solche mit sehr hohem Porenvolumen problemlos verdichten lassen, wobei durch die relativ hohe "Verdünnung" ein Verlust an Nachweisvermögen natürlich unumgänglich ist.

4.3 Homogenität der Mischung und Analysenfehler: Die Präzision der Analyseergebnisse hängt dominierend davon ab, inwieweit es gelingt, homogene und repräsentative Mischungen von Untersuchungsobjekten und dem Bindermetall herzustellen. Diese Forderung ist um so dringender, je kleiner das Analysenvolumen ist, so daß bei photoelektrischer Registrierung mit z.T. sehr kurzen Integrationszeiten wesentlich höhere Anforderungen an die Homogenität der Mischung zu stellen sind als bei photographischer Spektrenregistrierung mit Expositionszeiten von 5-10 Minuten. BUBERT und HAGENAH [8] sowie LOMDAHL und Mitarb. [9] erreichten z.B. mit photoelektrischer Registrierung relative Standardabweichungen von $s_r=0.02$, was auf eine gute Homogenität der Preßlinge, ggf. aber auch auf die postulierten, homogenisierend wirkenden Vorgänge zurückgeführt werden kann. Eigene Homogenitätsprüfungen an Siliciumdioxid-Kupfer-Mischungen unter Einsatz von Nukliden ergaben für entnommene Einzelproben von ca. 100 mg relative Standardabweichungen $s_r=0.028$. Für hochpräzise Verfahren zur Pulveranalyse mittels GD-

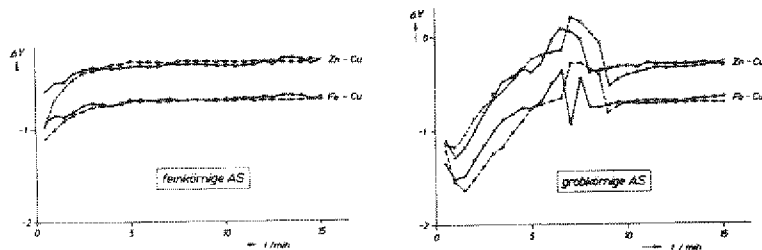


Bild 9: Fahr-spektrogramme von einphasigen ZnFe_2O_3 (----) und entsprechenden $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ge-}$ mischen (- - -) bei verschiedener Körnig-keit der Analysensubstanzen

DES muß jedoch die Präparationstechnik erheblich ver-bessert werden, was ggf. dann im Aufwand etwa der bei der RFA praktizierten Verfahrensweise entspricht.

4.4 Einfluß der Körnigkeit der Analysensubstanz auf die Ana-lysenenergebnisse: Unterschiedliche Körnigkeit der Unter-suchungsobjekte im Vergleich zu den Kalibrationsproben beeinflusst einerseits die Präzision, andererseits aber auch in gravierender Weise die Richtigkeit der Analysen-resultate, wie in Bild 9 anhand von Fahr-spektrogrammen für Fe-Zn-Mischoxid bzw. Oxid-Gemisch demonstriert wird. Vor allem schwer abtragbare grobe Teilchen $>50\text{ }\mu\text{m}$ führen zur systematischen Verfälschung der Analysenergebnisse. Über die Wirkung der Körnigkeit auf die Analysensignale sind ausführliche Rechnungen von KENAWY [7] ausgeführt worden.

4.5 Preßtechniken: In der Praxis werden hauptsächlich drei Techniken zur Herstellung von Preßlingen eingesetzt:

-Herstellung von massiven Preßlingen direkt aus der AS-Cu-Mischung, wenn genügend Material vorliegt.

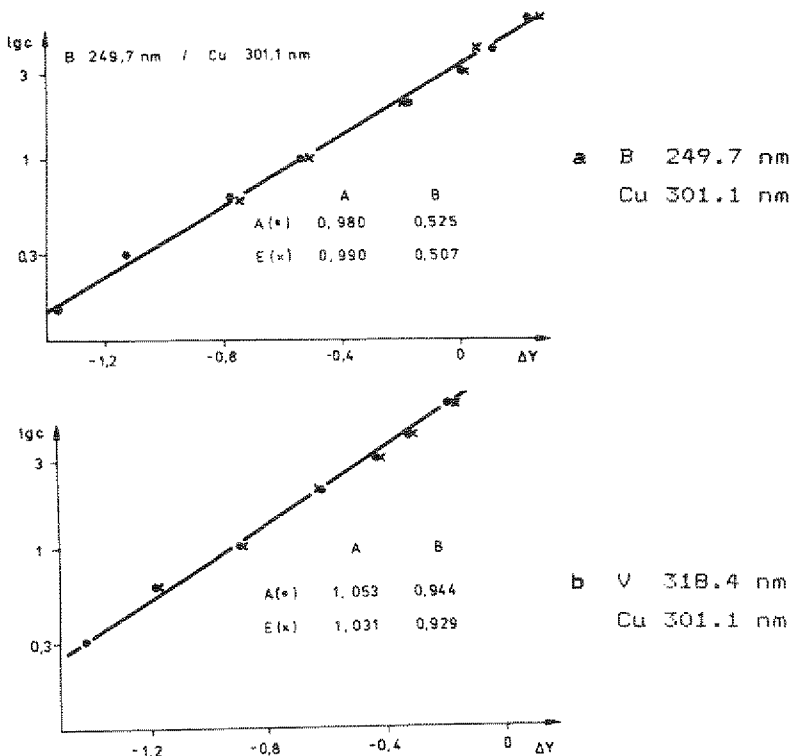


Bild 10: Kalibrationskurven für Bor (a) und Vanadium (b) in einer SiO_2 -Matrix bei Anwendung verschiedener Preßtechniken

A - Aufpreßlinge

E - Einpreßlinge

-Einpreßtechnik (E), AS-Cu-Mischung wird in eine Kupferscheibe oder -matrize eingepreßt.

-Aufpreßtechnik (A): AS/Cu-Mischung wird mit reinem Kupferpulver über- oder unterschichtet und verdichtet.

Der Vorteil der Einpreßtechnik gegenüber den anderen Varianten ist die bessere Abdichtung, da die Dichtfläche an der GDL stets aus reinem Kupfer besteht. Vergleiche von Ein- und Aufpreßtechnik demonstriert Bild 10 am Beispiel von Kalibrationskurven für die Analyten Bor und Vanadium in einer SiO_2 -Matrix. Die gute Übereinstimmung der aus

zwei getrennten Versuchsreihen stammenden Analysensignale wird auch durch die nur geringen Abweichungen der für beide Varianten berechneten Eichkurvenparameter A und B belegt. Bei sorgfältiger Arbeitsweise sind beide Preß-techniken, zumindest für silikatische Produkte als gleichwertig anzusehen, jedoch ist die Aufpreßtechnik wegen des geringeren Zeitaufwandes zu bevorzugen.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von den in der Glimmentladung beobachteten äußerst geringen Matrixeffekten, wurden eigene Vorstellungen über die bei der Untersuchung pulverförmiger Proben ablaufenden Prozesse entwickelt. Die postulierten Materialtransport-, Elementaustausch- und Diffusionsprozesse sowie die Wiederabscheidung von vorher abgetragenen Material sind dabei die neben den Zerstäubungsprozeß wirkenden Vorgänge. Der experimentelle Nachweis dieser Prozesse wurde mit beobachtenden und analysierenden Techniken geführt und Konsequenzen für die analytische Praxis gezogen.

5. Literaturverzeichnis:

- [1] W.Grimm; Naturwissensch. 54, 586 (1967)
- [2] W.Grimm; Spectrochim. Acta 23B, 443 (1968)
- [3] S.El Alfy; K.Laqua; H.Massmann; Fresn. Z. Anal. Chem. 263, 1 (1973)
- [4] H.Scholze; Dissertation, Dresden 1985
- [5] S.El Alfy; K. Laqua; H. Massmann; Proc. XVII. Coll. Spectrosc. Internat. Florenz Bd. II S. 546 (1973)
- [6] S.El Alfy; Dissertation, Dortmund 1978
- [7] I.Kenawy; Dissertation, Dortmund 1980
- [8] H.Bubert; W.-D. Hagenah; U.Braun; Proc. XXI. Coll. Spectrosc. Intern. Cambridge S. 17 (1979)
- [9] G.S.Lomdahl; R.Mc Person; J.V. Sullivan; Anal. Chim. Acta 148, 171 (1983)
- [10] J.Y. Moal; C. Brossier; Proc. XVI. Coll. Spectrosc. Internat. Heidelberg Bd. II S. 75 (1971)
- [11] C.J. Pickford; G. Rossi; Proc. XXI. Coll. Spectrosc. Internat. Prag, Abstr.-Nr. 58 (1977)
- [12] I.B. Brenner; M. Dvorachek; Rep. Ministry of Energy and Infrastructure, geological Survey of Israel, Geochemistry Div. Rep.-Nr. 2 (1980)
- [13] H. Mai; H. Scholze; Spectrochim. Acta 41B, No. 8, 797 (1986)
- [14] H. Mai; H. Scholze; Spectrochim. Acta 42B, No. 11/12, 1187 (1987)
- [15] K. Laqua; persönl. Mitteilung
- [16] W. Schatt; H.-E. Exner; E. Friedrich; G. Petzow; Acta Metallurg. 30, 1367 (1982)
- [17] W. Schatt; E. Friedrich; Powder Met. Int.13, 15 (1981)
- [18] H. Diendonno; J. Bril; Proc. XVI. Coll. Spectrosc. Internat. Heidelberg 1971 Bd. 2, S. 199
- [19] A. Petzold; W. Hinz; "Silikatchemie", Verlag Grundstoffindustrie Leipzig 1978
- [20] A.N. Saidel; W.K. Prokofjew; S.M. Raiski: "Spektral-tabellen" VEB Verlag Technik Berlin 1955

- [21] R. Manns; "Symposium Ionenzerstäubung", Karl-Marx-Stadt 25.-27.9.1973, Tagungsbd. S. 63
- [22] R. Naumann; Vortrag auf Arbeitstagung der Interessengemeinschaft "Glimmlampe", Okt. 1988, Berlin
- [23] H. Tölle; R. Jährling; A. Schulz; H. Scholze; Experim. Techn. Physik 33, H.3; 229 (1985)

UNTERSUCHUNG VON FEINSTPULVERN MIT HILFE DER GLIMMENTLADUNG

U. Stahlberg, V. Hoffmann, G. Ehrlich

AdW der DDR, Zentralinstitut für Festkörperphysik und
Werkstoffforschung

Winterbergstr. 28, DDR - 8027 Dresden

1 Einleitung

In der Werkstoffforschung besteht ein großer Bedarf an der Charakterisierung unterschiedlichster pulverförmiger Proben. Dabei interessiert ein breites Elementspektrum. Zur übersichtsmäßigen Erfassung von 20 - 30 Elementen pro Probe wird zunächst eine Richtigkeit der Analysenergebnisse innerhalb des Faktors 1,5 für ausreichend erachtet. Die genaue Bestimmung weniger ausgewählter Elemente kann dann mittels geeichter spektroskopischer Verfahren oder durch chemische Methoden erfolgen.

Für die übersichtsmäßige Charakterisierung sehr reiner Pulver, z.B. im Zusammenhang mit der HTSL-Forschung, wird im wesentlichen die Festkörper-Massenspektrographie eingesetzt.

Auf den Gebieten Konstruktionskeramik und Funktionskeramik hat in den letzten Jahren die Herstellung und Verarbeitung von Feinstpulvern mit mittleren Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ steigende Bedeutung erlangt. Das Aufmahlen gröberer Pulver erfordert die Kontrolle und Bestimmung des Mahlabriebes (SiO_2), der sich gewöhnlich zwischen 0,1 und einigen Prozent bewegt. Parallel zu dieser Aufgabenstellung sind wechselnde Dotierungen in ähnlichem Konzentrationsbereich zu bestimmen.

Für Übersichtsanalysen in diesem Bereich an einer breiten Substanzpalette (u.a. Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, RuO_2 , PbRuO_2 , BiRuO_2 , Si_3N_4) lag es nahe, die relative Matrixunabhängigkeit der Anregung in der Glimmentladung /1/ zu nutzen und auf der Basis von früher begonnenen Arbeiten /2, 3/ ein "Universalverfahren" der optischen Emissionsspektralanalyse auszuarbeiten.

2 Experimentelle Bedingungen

Probenvorbereitung: Die Proben werden mit Cu-Pulver (Merck p.a., Korngröße $< 60 \mu\text{m}$) im Masseverhältnis 1 : 19 (Konzentrationsbereich 1 - 10 %) bzw. 1 : 4 (Konzentrationsbereich $< 1 \%$) im Achatmörser oder 8 min in einer Spex-Mühle vermischt. Aus diesem Gemisch werden Preßlinge hergestellt, indem man mit 100 MPa/cm^2 vorverdichtete Gemischpreßlinge von 10 mm Durchmesser in auf analoge Weise aus Cu-Pulver hergestellte Matrizen (Durchmesser 22 mm) einpaßt und danach mit 800 MPa/cm^2 verdichtet. Die Anregungs- und Registrierbedingungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Zugunsten eines breiteren dynamischen Meßbereiches wurde trotz des begrenzten Nachweisvermögens auf Einsatz einer Zylinderlinse verzichtet.

3 Ergebnisse

3.1 Matrixabhängigkeit

Systematische Untersuchungen wurden zunächst zur bereits erwähnten Abriebsbestimmung (SiO_2) bei der Feinstpulverherstellung durchgeführt. In diese Untersuchungen sind 6 verschiedene Matrizes einbezogen worden. Nach individueller Kalibrierung für jede Matrix wurden die Parameter der Kalibrationskurven für bestimmte Matrixgruppen sowie eine "universelle" Kalibrationskurve für alle untersuchten Matrizes durch lineare Regression ermittelt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt Tabelle 2 /4/. Die statistische Auswertung erfaßt hier als "zufällige" Fehler auch die durch die nur näherungsweise gültige universelle Kalibrationskurve bedingten Abweichungen. Da diese bei einem halbquantitativen Verfahren relativ groß sind, wurde eine logarithmische Normalverteilung der Meßwerte zugrundegelegt. Maß für die Streuung sind dann die entlogarithmierten Standardabweichungen der Meßwertlogarithmen, die sogenannten Fehlerfaktoren $v/5$.

Tab. 1: Anregungs- und Registrierbedingungen

Anregungsquelle: Glimmentladungslampe (ASMW Berlin)

Entladungsleistung	90 W (leistungsstabilisiert)
Entladungsspannung	ca. 550 V
Entladungsstrom	ca. 160 mA
Gasdruck	1,6 kPa
Entladungsgas	Ar
Beschußfläche	0,5 cm ²
Vorglimmzeit	3 min.
Analysenzeit	4 min.
Ringspalt	0,2 mm
Elektrodenabstand	0,15 mm

Spektrograph: PGS2 (C. Zeiß, Jena)

Gitter III, K = 651 Striche/mm (1. Ordnung)

- Blazewellenlänge $\lambda_B = 300 \text{ nm}$ - Winkel $\theta = 6,35^\circ$ Registrierter Wellenlängenbereich $\Delta\lambda = 225 - 445 \text{ nm}$ Spaltbreite $S = 15 \mu\text{m}$

Bezugslinie: Cu 303,6 nm

Abbildung: Direktabbildung mit Achromat 75,8 mm

Photoplatten: ORWO - blau extrahart, 9 x 30 mm²
 Entwicklung 4 min. in MH28 1 : 4 verdünnt,
 20 °C, Unterbrecherbad verdünnte Essigsäure

Tab. 2: Parameter der Kalibrationsfunktionen

$$\Delta Y = a + b \log c; \Delta Y = \log I_{\text{Si } 268,1 \text{ nm}} - \log I_{\text{Cu } 303,6 \text{ nm}}$$

	b	a	v	b	a	v	b	a	v

Pb ₂ RuO ₂ ₆	1,02	-0,81	1,11	1,03	-0,88	1,18	1,06	-0,93	1,29
RuO ₂	1,06	-0,91	1,12						
Bi ₂ RuO ₂ ₇	1,09	-0,96	1,12						
Al ₂ O ₃	1,04	-1,02	1,13	0,91	-0,94	1,24			
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	0,87	-0,87	1,11						
GeO ₂	1,18	-0,99	1,12						
$v \approx 1,12$ -----> $v \approx 1,20$ -----> $v \approx 1,30$ individuelle Kalibration gruppenspezifische Kalibration generelle Kalibration									

$v \approx 1,12$ -----> $v \approx 1,20$ -----> $v \approx 1,30$
 individuelle gruppenspezifische generelle
 Kalibration Kalibration Kalibration

Diese Fehlerfaktoren charakterisieren bei gruppenspezifischer und genereller Kalibration grob Präzision und Richtigkeit des Verfahrens und können deshalb in diesen Fällen nicht zur Schätzung von Konfidenzintervallen für Wiederholungsmessungen verwendet werden.

Die Fehlerfaktoren steigen von 1,12 für individuelle über 1,20 für matrixgruppenspezifische auf 1,30 für eine generelle Kalibration. Das bedeutet, daß bei Verwendung der "universellen" Kalibrationskurve die relativen Abweichungen der gemessenen von den "wahren" Konzentrationen im mittleren Konzentrationsbereich der Kalibrationskurve mit hoher Wahrscheinlichkeit unter 50 % liegen. Damit erfüllt ein auf dieser Grundlage beruhendes "Universalverfahren" nach einmaliger Kalibration die eingangs genannten Anforderungen an die Übersichtsanalyse unterschiedlichster Materialien.

3.2 "Universalverfahren"

Für 33 Elemente wurden Kalibrationskurven mit synthetischen Kalibrationsproben auf Basis GeO_2 aufgestellt. In Tabelle 3 sind die in die Untersuchungen einbezogenen Elemente und die Konzentrationsbereiche der Kalibrationskurven angegeben.

Tab. 3: Konzentrationsbereich der Kalibrationskurven

Element	Konzentrationsbereich/%
Ti, Zr, Be, Ag, Ga, Cr, B, Mn, In	0,02 - 10
Mg, Ca	0,03 - 10
Mo, Si, V, Co, Pb	0,08 - 10
Cd, Ba, Sn, Sb, Au, Bi, Zn, Fe, Ru, Nb	0,2 - 10
Ni, W, Al, As, Re, Ta, Ce	1 - 10

Die Leistungsfähigkeit des ausgearbeiteten "Universalverfahrens" wurde durch Analysieren verschiedener Kalibrationsproben geprüft. Abbildung 1 demonstriert das am Beispiel der SiO_2 -Bestimmung.

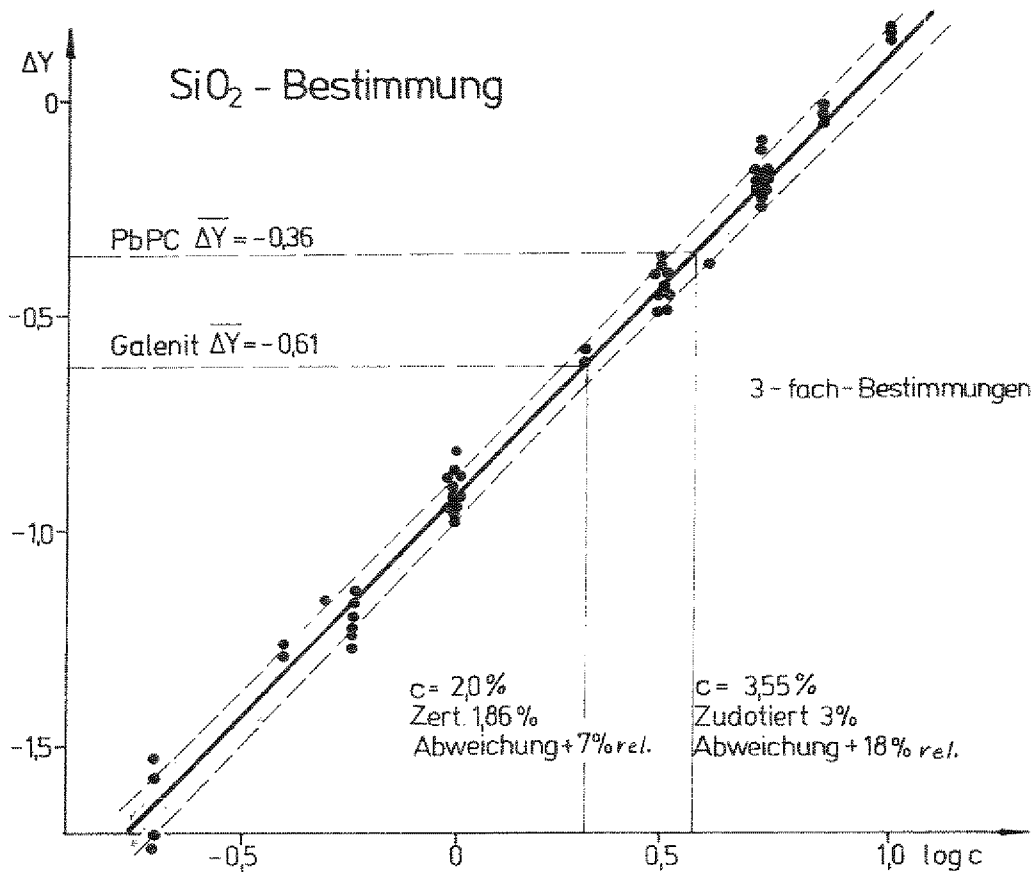


Abb. 1: SiO₂-Bestimmung, Gesamtkalibrationskurve

Galenit - Matrix PbS, PbPC - Matrix Pb Ru₂O₆

Wiedergegeben ist die Kalibrationskurve mit den Originalmeßwerten sowie dem Konfidenzband ($P = 0,95$) um die Ausgleichsgerade [6]. Für die geologische Standardprobe Galenit (Matrix PbS) und eine synthetische Kalibrationsprobe PbPC (Matrix Pb Ru₂O₆) sind mittlere $\overline{\Delta Y}$ -Werte, daraus bestimmte Konzentration sowie Zertifikatwert bzw. zudotierter Gehalt angegeben. Die gefundenen Konzentrationswerte stimmen auch für seltene Matrices, wie PbS, innerhalb des angestrebten Faktors 1,5 mit den "wahren" Werten überein.

Auf diese Weise sind die Kalibrationskurven für weitere 12 Elemente in 11 unterschiedlichen Matrizen überprüft worden. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse. Aufgetragen ist die Häufigkeit der Abweichungen vom "wahren" Gehalt. Entsprechend den im Abschnitt 3.1 begründeten Erwartungen zeigen ca. 80 % der Bestimmungen Abweichungen $< 35\%$ rel., ca. 95 % Abweichungen $< 50\%$ rel.

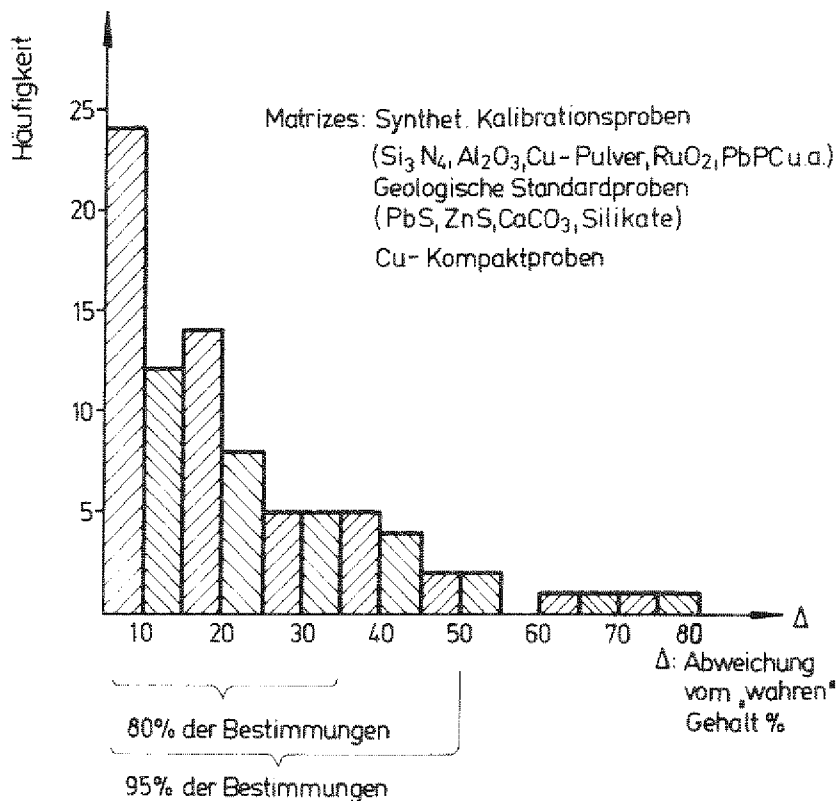


Abb. 2: Abweichung der mittels "Universalverfahrens" erhaltenen Analyseergebnisse vom "wahren" Gehalt

3.3. Anwendung des "Universalverfahrens" zur Untersuchung von Feinstpulvern

Beispiele für den Einsatz des ausgearbeiteten "Universalverfahrens" zur SiO_2 -Kontrolle beim weiteren Aufmahlen von Feinstpulvern und Vergleiche mit alternativen Verfahren sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Der Tabelle 4 ist der Anstieg des SiO_2 -Gehaltes mit wachsender spezifischer Oberfläche zu entnehmen. Der Mahleffekt wurde außerdem durch Bestimmung der Teilchengröße-Verteilung kontrolliert, die für 2 ausgewählte Proben in Abbildung 3 dargestellt ist.

Die SiO_2 -Bestimmung durch Differenzwägung (Rückwägen der Mahlkugeln) zeigt erwartungsgemäß Minderbefunde, da der Abrieb vom Mahlgefäß nicht erfaßt werden konnte.

Tab. 4: Bestimmung des Mahlabriebes beim Aufmahlen von $\text{Pb Ru O}_{2,2,6}$ und $\text{Bi Ru O}_{2,2,7}$

Probe	$\text{SiO}_2/\text{m-}\%$ GD-DES	$\text{SiO}_2/\text{m-}\%$ Differenzwägung ^{x)}	BET-Oberfläche/ m^2/g ⁻¹
BiPC3	1,4	1,2	7,0
BiPC8	11,5	8,0	25,0
PbPC2	1,0	0,8	7,2
PbPC3	2,1	1,6	9,9
PBPC4	3,5	3,1	12,1
PbPC5	5,7	4,8	14,5

^{x)} Berücksichtigt wurde nur der Abrieb von den Mahlkugeln

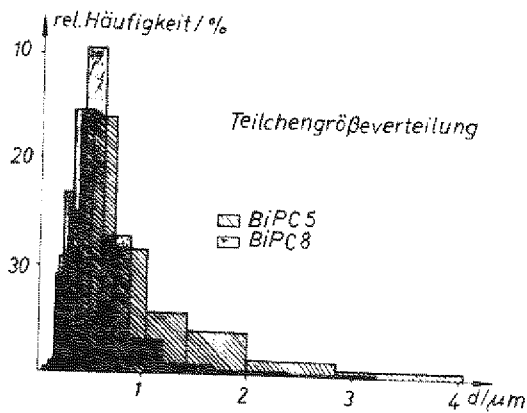


Abb. 3:
Teilchengrößeverteilung
für $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -Proben
(s. auch Tab. 4)

Die mittels "Universalverfahrens" über GD-OES bestimmten SiO_2 -Gehalte im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Tabelle 5) stimmen sehr gut mit den nach Aufschluß über chemische Verfahren bestimmten Werten überein. Der Aufwand ist wesentlich geringer als bei Anwendung chemischer Verfahren.

Tab. 5: Bestimmung des Mahlabriebes beim Aufmahlen von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Probe	SiO_2 /m-% GD-OES	SiO_2 /m-% Chemische Analyse
AZ 93 E	1,25	1,20
AZ 93 F	1,25	1,20
AZ 84 E	1,32	1,44

3.4 Möglichkeiten zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Messungen

Die exakte Bestimmung ausgewählter Elemente nach einer matrixbezogenen Kalibration erfordert eine verbesserte Verfahrenspräzision, d.h. höhere Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse sind mit der in der Grimm-schen Glimmlampe üblichen Anordnung erhalten worden, bei der die Probe den Entladungsraum gegen die äußere Atmosphäre abschließt. Für die untersuchten Feinstpulverproben war die Reproduzierbarkeit der Wiederholungsmessungen (Bestimmung des Intensitätsverhältnisses $I_{\text{Analyselinie}} / I_{\text{Cu}}$) durch Fehlerfaktoren um 1,09 charakterisiert. Von Aufnahme zu Aufnahme unterschiedlich intensive Bandenspektren wiesen auf mangelnde Dichtheit der Preßlinge, auch bei sorgfältiger Präparation, als eine Ursache für diese relativ schlechte Präzision hin.

Aus diesem Grund wurde der gesamte Preßling in den vorevakuierten und mit Ar gespülten Raum einbezogen, wodurch die in der Originalanordnung vorgesehene Kühlung der Probenrückseite entfällt /7/. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Intensitätsverhältnissen verbesserte sich mit dieser Anordnung auf Fehlerfaktoren um 1,06. Deshalb wurde die Aufstellung der Kalibrationskurven für den Konzentrationsbereich $< 1\%$ wiederholt. Die Ergebnisse sind am Beispiel der Mg-Bestimmung Abbildung 4 zu entnehmen. Dargestellt sind die Kalibrationskurven bei ursprünglicher und veränderter Probenanordnung, d.h. mit und ohne Kühlung der Probenrückseite. Deutlich sind das schmalere Konfidenzband ($P = 0,95$) um die Ausgleichsgerade und die kleineren Konfidenzintervalle ($P = 0,95$) für die Konzentrationsbestimmung bei den geänderten Bedingungen erkennbar. Der Effekt ist auch an allen anderen in die Untersuchungen einbezogenen Elemente nachweisbar. Außerdem liegen für alle Elemente die Anstiege der Kalibrationskurven näher an 1. Für einige Elemente sind die Parameter der Kalibrationsfunktionen in Tabelle 6 zusammengestellt.

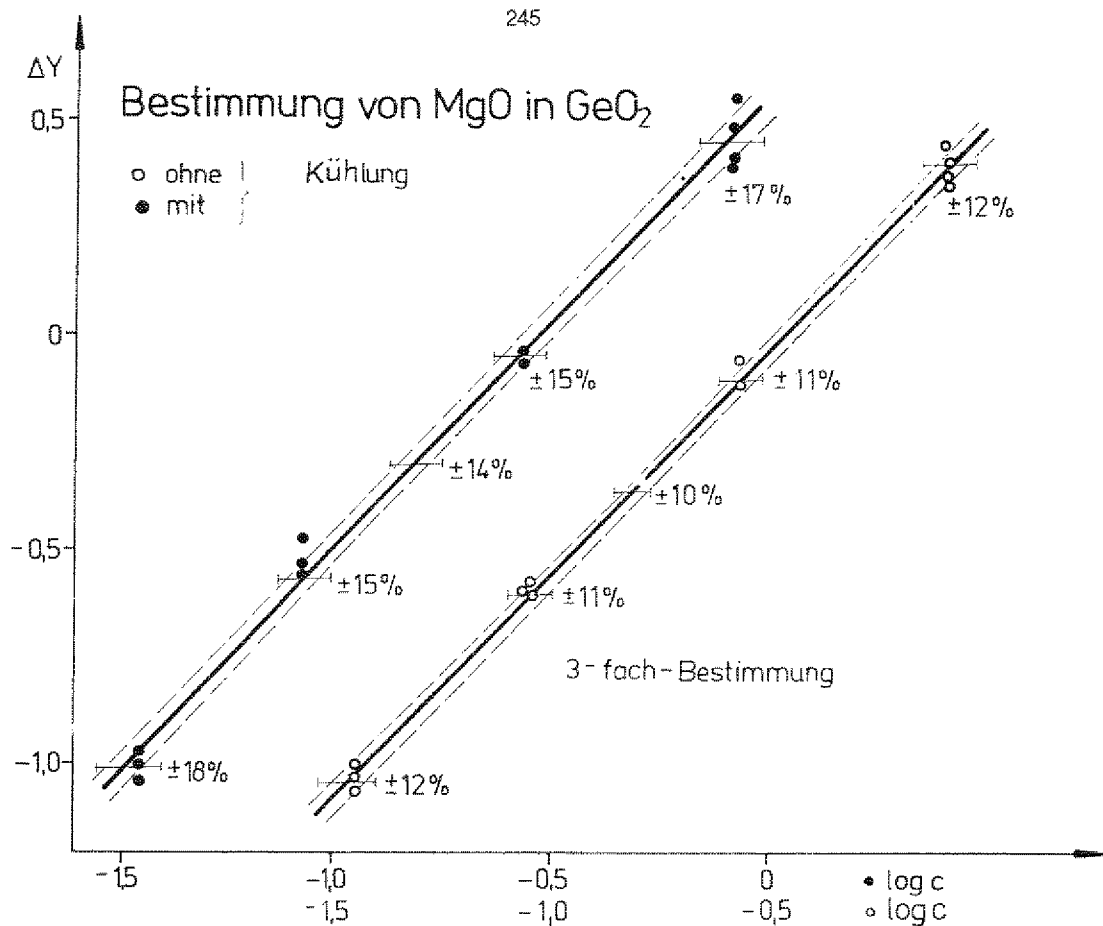


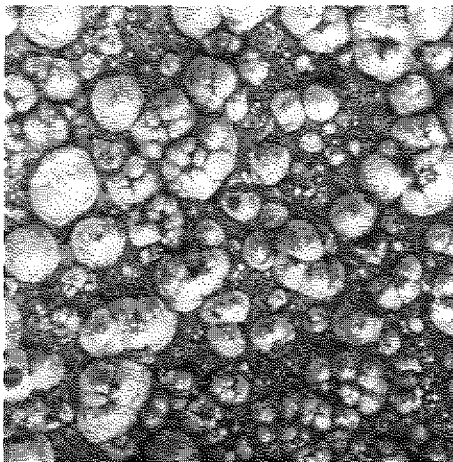
Abb. 4: MgO-Bestimmung in Germaniumdioxid

Tab. 6: Parameter der Kalibrationsfunktionen (0,025 – 1,0 %)

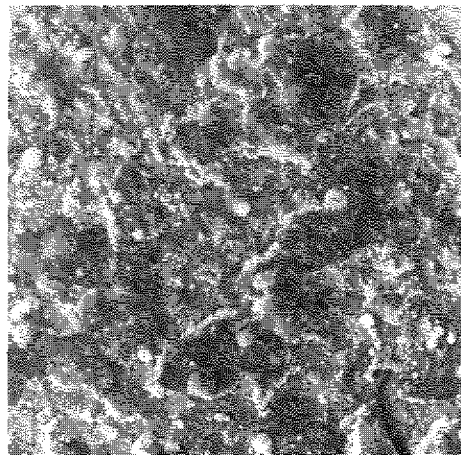
$$\Delta Y = a + b \log c; \Delta Y = \log I_{\text{Analysenlinie}} - \log I_{\text{Cu}}$$

Element	Analysenlinie	mit Kühlung		ohne Kühlung	
		b	a	b	a
Ag	338,3 nm	0,83	-0,04	0,94	0,17
Be	234,8 nm	0,80	0,13	0,95	0,35
Zr	343,8 nm	0,89	-0,18	0,90	-0,12
Mg	285,2 nm	1,07	0,58	1,04	0,49
Ca	317,9 nm	0,82	0,34	0,84	0,50
Ga	294,4 nm	0,80	0,01	0,89	0,06
In	325,6 nm	0,81	-0,04	0,92	0,12
Cr	357,9 nm	0,90	0,27	1,06	0,43

Zur Beurteilung des Einflusses der fehlenden Kühlung an der Probenrückseite auf den Probenabtrag sind Sputterkrater von Cu/GeO_2 -Preßlingen (4 : 1 Masseanteile) mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht worden (SE-Bilder, Vergrößerung 2500). Bei intensiver Kühlung der Probenrückseite sind die heller erscheinenden Cu-Teilchen zu erkennen sowie zwischengelagerte Ge-reichere Phasen, die durch den höheren Grauwert deutlich von den Kupferkörnern zu unterscheiden sind (Abb. 5a). Ohne Kühlung sind starke Festkörperreaktionen an den Korngrenzen nachweisbar, und die typischen Cu-Strukturen verschwinden (Abb. 5b).



a) $\text{-----} \downarrow 10 \mu\text{m}$



b) $\text{-----} \downarrow 10 \mu\text{m}$

Abb. 5: Sputterkrater Cu/GeO_2 -Preßling (4 : 1 Masseanteile),
REM-Aufnahmen

a) intensive Probekühlung

b) ohne Kühlung der Probenrückseite

Der Vergleich dieser Bilder mit entsprechenden Aufnahmen aus früheren Untersuchungen /2/ läßt erkennen, daß durch die neue Probenanordnung ohne Kühlung der Probenrückseite Temperaturen über 500 °C im Preßling entstehen. Somit bewirkt die neue Probenanordnung außer der Unterdrückung des Auftretens von Bandenspektren wahrscheinlich auch eine verbesserte Homogenisierung des Analysegebietes /1/, die zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit beiträgt. Für das "Universalverfahren" ist dadurch auch eine Verbesserung der Richtigkeit der Analyseergebnisse zu erwarten. Systematische Untersuchungen dazu stehen noch aus.

4 Zusammenfassung

Es wird ein "Universalverfahren" zur übersichtsmäßigen Bestimmung von 20 - 30 Elementen pro Probe mit einer Richtigkeit der Analyseergebnisse besser Faktor 1,5 vorgestellt und das ausgearbeitete Verfahren an praktischen Beispielen erprobt. Weitere Untersuchungen dienen der Verbesserung der Verfahrenspräzision durch Einbringen des gesamten Probenpreßlings in einen vorevakuierten und mit Argon gespülten Rezipienten.

Für die Durchführung der REM-Untersuchungen danken wir Herrn Dr. Edelmann aus unserem Institut.

Literatur

- [1] H. Mai, H. Scholze: Spectrochim. Acta 41B, 797 (1986)
und Spectrochim. Acta 42B, 1187 (1987)
- [2] H. Scholze: Dissertation, AdW der DDR 1985
- [3] G. Ehrlich, H. Scholze: Ber. d. Phys. Techn. Bundes-
anstalt, PTB-W-41, Braunschweig 1989, S. 141
- [4] U. Stahlberg, G. Ehrlich: Poster XXVI CSI, Sofia 1989,
Abstracts III, S. 33
- [5] G. Ehrlich, U. Stahlberg, H. Scholze: Spectrochim.
Acta 37B, 45 (1982)
- [6] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming,
Y. Michotte, L. Kaufman: Chemometrics: a textbook,
Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo,
1988, S. 86
- [7] V. Hoffmann, N. Jakubowski, U. Stahlberg,
D. Stuewer: Konferenzreihe der KFA Juelich,
im Druck

Atomemissionsspektrometrie mit Hilfe einer
Glimmentladungslampe nach Grimm

Rauschuntersuchungen und Einsatz der Fourier
Transformationsspektrometrie

J.A.C. Broekaert und F. Leis

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS),
Postfach 10 13 52, 4600 Dortmund 1

Zusammenfassung: - Eine Glimmentladungslampe mit potentialfreiem Restriktor und Leistungsdichten von $110 - 225 \text{ W/cm}^2$ sowie $400 - 600 \text{ Pa}$ Argondruck wurde für die Analyse von Aluminium-, Kupfer- und Stahlproben optimiert. Mit Hilfe einer schnellen Fourier-Transformation wurde das Rauschen der Emissionssignale untersucht (1). Diskrete Rauschbanden konnten auf die Vakuumversorgung zurückgeführt werden, während im allgemeinen ein weißes Rauschen dominiert. Messungen mit einem hochauflösenden Fourier Transformationsspektrometer (Los Alamos National Laboratory, U.S.A.) zeigten, daß im Falle von "End-on" Beobachtung Selbstabsorption bei Resonanzlinien wie Cu I 324.8 nm auftritt und, daß die Kombination einer Glimmentladungslampe mit der Fouriertransformationsspektrometrie für die Übersichtsanalyse an metallischen Kompaktproben sehr geeignet ist. Dies wird gezeigt am Beispiel der für die Bestimmung von Molybdän in Stahl erhaltenen Signale und einer Nachweisgrenze, die, ohne daß eine Optimierung durchgeführt wurde, bei etwa $30 \mu\text{g Mo/g}$ liegt.

EINLEITUNG

Glimmentladungen mit ebener Kathode sind heute wichtige Strahlungsquellen und Ionenquellen für die direkte atomspektrometrische Analyse von leitenden festen Proben mit Hilfe der Atomemissionsspektrometrie bzw. der Elementmassenspektrometrie. Wegen des stationären Gleichgewichtes bei der Materialverflüchtigung durch Kathodenzerstäubung und der in der Zeit stabilen

Anregung können auch sequentielle Multielementbestimmungen durchgeführt werden. Zusätzlich ist die Betriebsstabilität hoch, so daß mit einer hohen Präzision gerechnet werden kann. Die Grenzen des Verfahrens sind aber in dieser Hinsicht noch nicht voll ausgeschöpft, so daß eine systematische Studie der Rauscheigenschaften erwünscht ist, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wird. Außerdem sind die Emissionsspektren im Vergleich zu denen anderer Strahlungsquellen linienarm, wodurch die Glimmentladungslampe dank ihrer Stabilität als Strahlungsquelle für die Fourier Transformationsspektrometrie (FTS) geeignet ist. Über Messungen von Linienbreiten und erste Abschätzungen des erreichbaren Nachweisvermögens bei einer Glimmentladungslampe, die mit Hilfe der FT Spektrometrie durchgeführt wurden, wird berichtet.

EXPERIMENTELLES

Die verwendete Glimmentladungslampe hat ein potentialfreies Restriktorröhrchen. Ein Ring aus Macor^R befindet sich um den Restriktor herum, um Nebenentladungen zu vermeiden. Die Entfernung zwischen dem Restriktor und dem Macor Ring sowie der Probe ist 0.25 mm. Das Restriktorröhrchen hat einen Innendurchmesser von 7.5 mm und eine Länge von 25 mm. Es wurde eine einstufige Ölrotationspumpe mit einer Saugleistung von 60 l/min zur Aufrechterhaltung des Vakuums verwendet. Der Druck in der Lampe wurde mit Hilfe eines kapazitiven Transducers (MKS Baratron) gemessen und zur Druckeinstellung wurde ein erstes Nadelventil in der Argonzuführung und ein zweites in der Vakuumleitung verwendet. Die Versorgung (0-5 kV, 0-400 mA DC) (Universal Voltronics) konnte bei konstantem Strom oder konstanter Spannung betrieben werden. Um Durchschläge beim Einsetzen der Entladung zu vermeiden wurde eine 6 H Induktionsspule in Serie mit der Lampe vorgesehen.

Ein 0.35-m Czerny-Turner Monochromator (Gitter: 1200 Linien/mm) wurde zur Strahlungsmessung verwendet. Der Strom eines 1P28 RCA Photomultiplikators wurde mit Hilfe eines Picoamperemeters (Keithley 274) gemessen.

Die Strom-Druck-Spannungs Charakteristiken sind sehr stark vom Kathodenmaterial abhängig, da für Metalle die Zerstäubungsrate unterschiedlich ist und etwa 2 mg/min beträgt bei 110 W/cm², so daß die Konzentration an Analytatomen im Plasma bei ca 1 % liegt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Rauschspektren

Bei der Registrierung der Rauschspektren wurden nicht-interessierende Frequenzbereiche mit Hilfe elektronischer Filter (Krone-

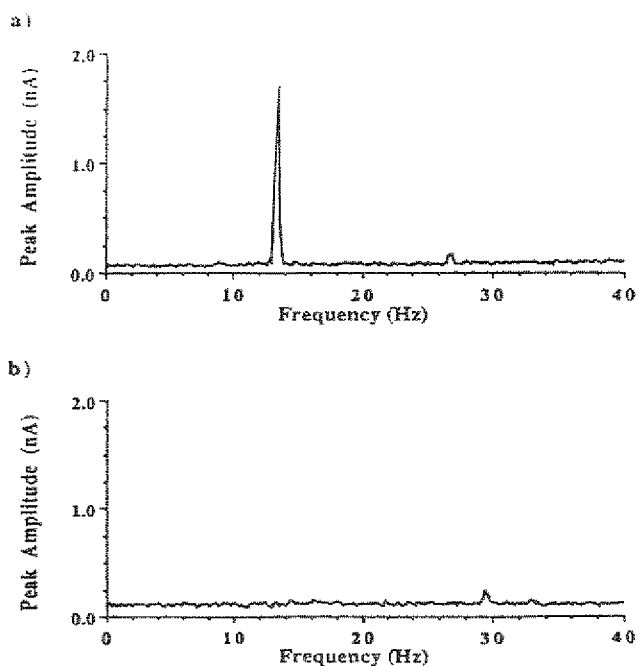


Fig. 1: Rauschspektrum Fe Probe (50 mA, 600 Pa, 1000 V), Fe I 371,9 nm. (a) ohne und (b) mit Nadelventil in Vakuumleitung

Hite Model 3342) unterdrückt. Das Signal wird digitalisiert (Lab-Master board), die Daten gespeichert (IBM-AT kompatibeler PC, LECO 386) und Rauschspektren durch schnelle FT berechnet.

Die Spektren zeigen, daß vorwiegend weißes Rauschen und kaum $1/f$ oder flicker Rauschen auftritt. Diskrete Rauschbanden rühren von der Netzfrequenz (60 Hz) oder von der Pumpe her (12 Hz) (kann mit Nadelventil eliminiert werden (Fig. 1)). Andere Banden konnten nicht identifiziert werden. Im niedrigen Frequenzbereich treten keine zusätzlichen Banden mehr auf, während bei 100 - 300 Hz noch zusätzliche Rauschfrequenzen vorhanden sind, deren Ursprung nicht erklärt werden konnte. Im Falle von Al Analysen wurden bei etwa 2000 - 3000 Hz bei höheren Stromstärken starke Rauschbanden festgestellt. Diese können eventuell durch die Bildung von Mikrobögen bei Durchschlägen an Oxidschichten verursacht werden. Hier kann die Stabilität der Analysensignale durch Einsatz elektronischer Filter dann verbessert werden. Mit Abnahme der Signalintensitäten bis zum spektralen Untergrund nehmen die Intensitäten der Rauschbanden ab, bis schließlich nur ein weißes Rauschen und ein Band vom Netz übrig bleiben.

Fourier Transformations Spektrometrie

Das Plasma der Entladung wurde 1:1 auf die 8-mm Eingangsöffnung des Los Alamos FT Spektrometer (2) abgebildet. Die Emissionsspektren zwischen 300 und 600 nm wurden errechnet aus den Interferogrammen, die bei einer Armverstellung von 17 cm gemessen wurden. Bei einer Meßfrequenz von 5000 Hz betrug die Registrierzeit 7 min. Bei 300 nm war die Auflösung 0.39 pm.

Für Resonanzlinien wie Cu I 324,7 nm wurde bei "End-on" Beobachtung eine starke Selbstumkehr festgestellt. Bei i : 15-70 mA und p : 430-600 Pa sind die physikalischen Linienbreiten 1-2 pm. Sie nehmen zu mit der Leistung, besonders bei Resonanzlinien, was auf Verfälschung der Messungen durch Selbstumkehr zurückzuführen sein könnte (Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Breiten für Analyselinien. Stahlprobe (Cr): 2,39 % und (Mo): 0,13 %

Arbeitsbedingungen	Linie (nm) Linienbreite (pm)			
	Fe 371,9	Mo 3798,8	Cr 359,3	Cr 425,4
430 Pa, 50 mA, 200 W/cm ²	2,1	1,6	1,6	1,9
530 Pa, 50 mA, 120 W/cm ²	1,8	1,7	1,7	1,6
600 Pa, 50 mA, 115 W/cm ²	1,5	1,7	1,5	1,4
600 Pa, 70 mA, 270 W/cm ²	1,6	1,6	1,9	1,7
600 Pa, 60 mA, 190 W/cm ²	1,6	1,6	1,7	1,6
600 Pa, 30 mA, 50 W/cm ²	1,2	-	1,3	1,0
600 Pa, 15 mA, 20 W/cm ²	1,2	-	-	-

Aus Messungen an Stahlproben wurde für Mo die Nachweisgrenze abgeschätzt. Wegen des hohen Auflösungsvermögens des Spektrometers sind von der Seite der spektralen Interferenzen meistens keine Einschränkungen des Nachweisvermögens zu erwarten. Auch können, da die Änderungen der Konzentrationen an Spurenelementen den Gesamtstrahlungsfluß kaum beeinflussen, Extrapolationen bis zum Rauschpegel (bestimmt durch die Wurzel aus der Untergrundintensität in der Nähe der Analyselinie) durchgeführt werden. So liegt die Nachweisgrenze für Mo bei etwa 30 µg/g. Dies ist höher als es mit konventionellen Spektrometern erreicht wurde, es fehlt jedoch bis jetzt eine systematische Optimierung.

Aus den Aufnahmen für Stahlproben (Fig. 2) wird deutlich, daß die FT Spektrometrie es ermöglicht, im Falle von Glimmentladungen mit spektral aufgelösten Linien zu arbeiten und einen inneren Standard zu verwenden.

SCHLUßFOLGERUNG

Die aufgenommenen Rauschspektren zeigen, daß die Stabilität einer Glimmentladungslampe sehr gut ist. Rauschbeiträge, die von der Pumpe herrühren, können leicht beseitigt werden.

Erste analytische Messungen mit der FT Spektrometrie an einer Glimmentladungslampe nach Grimm zeigen, daß die Unterschiede zwischen dem erreichbaren Nachweisvermögen bei der FTS und dem eines dispersiven Spektrometers geringer sind, als bei der ICP-Emissionsspektrometrie. Dies soll ein Stimulus zum Einsatz der FTS für diagnostische und analytische Studien im Falle der Glimmentladungslampe sein.

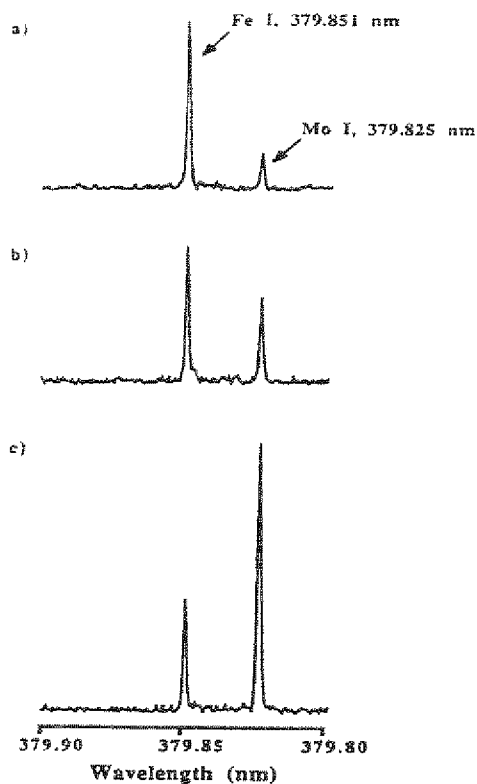


Fig. 2: Signale für Fe und Mo. 50 mA, 470 Pa, 1340 V. (a): 218A (Mo): 0,13 %; (b): 224A (Mo): 0,41 %; (c): 221A (Mo): 1,48 %.

Literatur

- (1) J.A.C. Broekaert, K.R. Brushwyler, C.A. Monnig and G.M. Hieftje, "Fourier Transform Atomic Emission Spectrometry with a Grimm-Type Glow-Discharge Source", Spectrochim. Acta B, im Druck.
- (2) B.A. Palmer, Los Alamos Technical Bulletin, August 1985, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos NM 87545 (U.S.A.).

**SELECTION OF INTERNAL REFERENCES
FOR BULK ANALYSIS OF ALLOYS
BY GLOW DISCHARGE
OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY
(GD-OES)**

**Philippe HUNAULT – Yannick BAILLY – I.B. (Joe) BRENNER –
ISA JOBIN-YVON**

INTRODUCTION

Characteristics of the Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) are now very well known:

- Spectral background minimized.
- Matrix effects and self-absorption minimized.
- Linear calibration curves over a wide range of concentration.
- Spectral lines are narrower than those of spark emission.
- Determination of traces, minor and major elements.

However, the long and short term precision, accuracy and linear calibration range for bulk multielement analysis of alloys and metals by GD-OES are greatly improved by selection of the appropriate internal references.

PURPOSE OF THE STUDY

The aim of this paper is to emphasize the importance of using an internal reference and to select that which provides the best results for ferrous material analysis, especially low alloy and stainless steels.

SUMMARY OF STUDY

In this report we describe the use of a new commercial GD-OES combination simultaneous-sequential spectrometer system (JY 50 GDS) offering flexible selection of the internal reference. A statistical evaluation is made for the analysis of alloys.

Emphasis is made on the improvement of precision (long and short term), accuracy and dynamic calibration range as a function of the internal reference.

APPARATUS

The optical configuration of the JY 50 GDS spectrometer is illustrated in Figure 1.

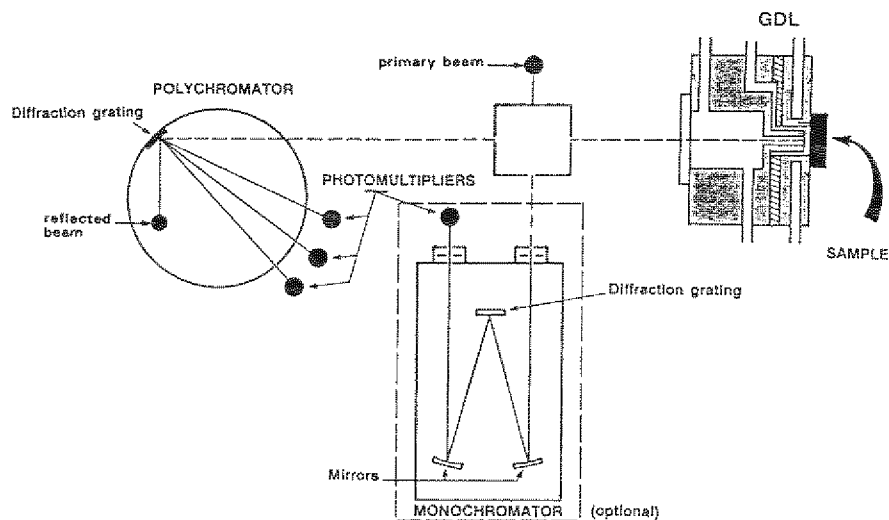


Figure 1: Schematic configuration of the JY 50 GDS Combination (simultaneous and sequential) spectrometer

The JY 50 GDS is a combination GD-Spectrometer including a polychromator and a monochromator. Both spectrometers are computerized.

A sequential spectrometer has the advantage of free selection of analytes and internal reference lines, thus facilitating the optimization of each element for superior analytical performance.

A polychromator has the advantage of high sample throughput and superior precision due to the absence of movable components.

For each element determined, it is possible to select an internal reference from the following list:

- No ratio (raw intensity).
- Major element (Fe in the case).
- Major element using the "virtual method" when the Fe content is not the same for all the standard samples (computations are performed by the computer).
- Primary beam (see Figure 1). This is the total radiation emitted by the GD lamp.
- Reflected beam. This is the radiation emitted at the zero order of the grating.
- Any element on the polychromator (virtual or not).
- Any wavelength on the monochromator.

RESULTS

Effect of different internal references on calibration curves

In order to quantify the effect of all the internal references employed on calibration curves, two parameters were considered:

- BECs.: Background Equivalent Concentration
- CSDs. σ : Calibration Standard Deviation (Standard Error of Estimate) given by the following formula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (C_{c,i} - C_{th,i})^2}{n - 1}}$$

where :

$C_{th,i}$ = theoretical concentration (certified value) of standard sample i

$C_{c,i}$ = calculated concentration (extrapolated from the calibration curve) of standard sample i

n = number of standard samples

Obviously, when BECs and CSDs are smaller, the calibration curves are better.

Results for Low Alloy Steels

Tables 1 and 2 list the BECs and CSDs for the various modes of internal reference for the determination of 10 elements.

Note: the lowest values are underlined for each element

Table 1: LOW ALLOY STEELS
EFFECTS OF RATIO ON THE BECs (%)

ELEMENT	NO RATIO	RATIO			
		Fe	Fe (virtual method)	Primary Beam	Reflected Beam
C	0.024	0.005	—	0.016	0.025
P	0.005	0.004	—	0.005	0.005
S	0.011	0.011	—	0.011	0.012
Si	0.031	0.026	—	0.030	0.035
Cu	0.003	0.015	—	0.006	0.002
Ni	0.036	0.03	—	0.036	0.027
Mo	0.034	0.034	—	0.039	0.035
Mn	0.023	0.012	—	0.025	0.026
V	0.033	0.043	—	0.030	0.032
Cr	0.009	0.004	—	0.007	—

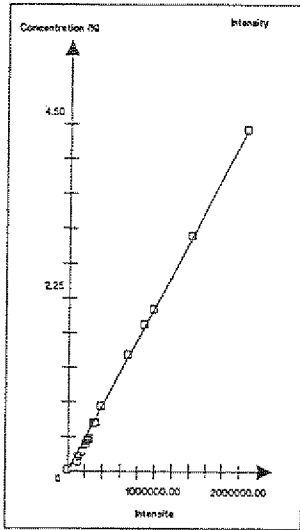
Table 2: LOW ALLOY STEELS
EFFECTS OF RATIO ON THE CSDs (σ : %)

ELEMENT	NO RATIO	RATIO			
		Fe	Fe (virtual method)	Primary Beam	Reflected Beam
C	0.0215	0.0330	0.0267	0.0151	0.0229
P	0.0015	0.0038	0.0040	0.0010	0.0012
S	0.0018	0.0024	0.0020	0.0017	0.0018
Si	0.0171	0.0169	0.0096	0.0092	0.0158
Cu	0.0110	0.0388	0.038	0.0077	0.0117
Ni	0.0263	0.0197	0.0197	0.0152	0.0388
Mo	0.0190	0.0144	0.0149	0.0149	0.0174
Mn	0.0498	0.0675	0.0501	0.0310	0.0493
V	0.0085	0.0334	0.0194	0.0064	0.0079
Cr	0.0271	0.0179	0.0148	0.0152	—

The data show that the use of an internal reference does not result in an improvement of the BECs. However the use of the primary beam as an internal reference results in the lowest CSDs for all elements (except for small differences for Mo).

Figures 2, 3 and 4 illustrate the results for Ni.

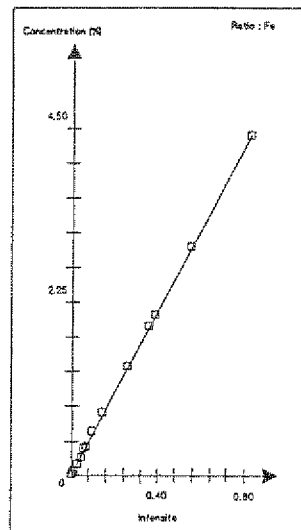
Calibration 1st order : Ni 341,477 nm $\sigma = 0.026$



B.E.C. = 0.036 %

Figure 2

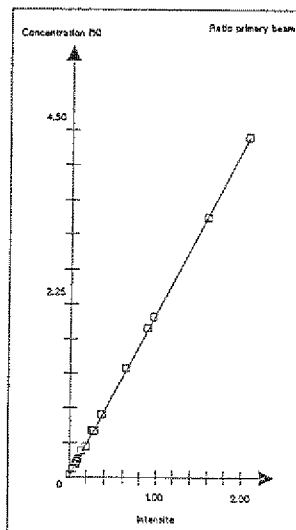
Calibration 1st order : Ni 341,477 nm $\sigma = 0.020$



B.E.C. = 0.030 %

Figure 3

Calibration 1st order : Ni 341,477 nm $\sigma = 0.015$



B.E.C. = 0.036 %

Figure 4

LOW ALLOY STEEL

Results for Stainless Steels

The BECs and CSDs are listed in Tables 3 and 4 for each internal reference mode.

The results confirm those obtained for low alloy steel standards.

The internal reference does not influence the BECs, but significantly improves the quality of the calibration, the primary beam providing the lowest CSDs.

*Table 3: STAINLESS STEEL
EFFECT OF RATIO ON THE BECs (%)*

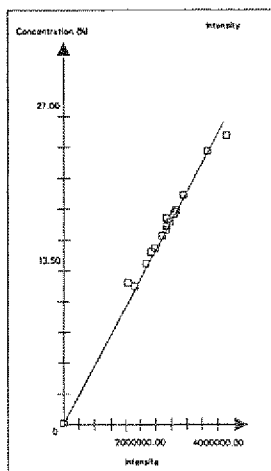
ELEMENT	NO RATIO	RATIO		
		Fe	Fe (virtual method)	Primary Beam
C	0.023	0.026	—	0.017
P	0.004	= 0	—	0.006
S	0.006	0.004	—	0.006
Ni	0.150	1.043	—	0.034
Cr	0.217	0.54	—	0.374
Si	0.036	0.015	—	0.040
Cu	0.010	0.008	—	0.007
Mo	0.051	0.034	—	0.054
Mn	0.012	0.034	—	0.025

Table 4: STAINLESS STEELS
EFFECT OF RATIO ON CSDs (α : %)

ELEMENT	NO RATIO	RATIO		
		Fe	Fe (virtual method)	Primary Beam
C	0.0112	0.0215	0.0178	0.0084
P	0.0030	0.0043	0.0037	0.0025
S	0.0017	0.0025	0.0023	0.0020
Ni	0.2520	1.0978	0.0083	0.093
Cr	0.3650	1.7391	0.2192	0.1362
Si	0.0206	0.0622	0.0174	0.0143
Cu	0.0026	0.0052	0.0031	0.0032
Mo	0.021	0.0612	0.0185	0.0133
Mn	0.0299	0.0809	0.0324	0.0175

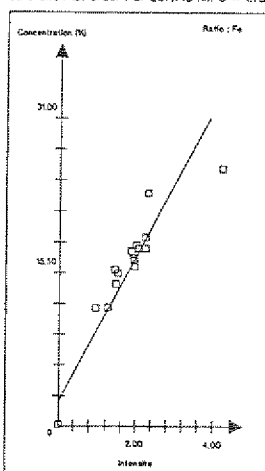
Cr calibration curves employing different internal references are displayed in Figures 5, 6 and 7. These curves indicate that the use of the primary beam as the internal standard results in a significant improvement in the calibration.

Calibration 1st order : Cr 267.713 nm $\sigma = 0.365$



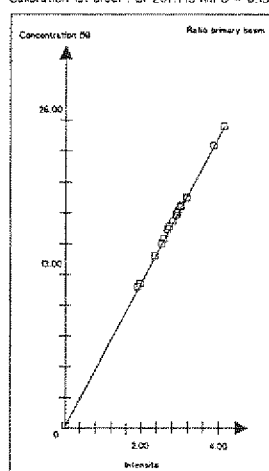
B.E.C. = 0.217 %

Calibration 1st order : Cr 267.713 nm $\sigma = 1.739$



B.E.C. = 2.540 %

Calibration 1st order : Cr 267.713 nm $\sigma = 0.136$



B.E.C. = 0.374 %

Figure 5

Figure 6

Figure 7

STAINLESS STEELS

Effect of different internal references on repeatability

Relative Standard Deviation (% RSDs) for intensities and for Intensity Ratios (RSDI), listed in Table 5 for 9 elements, 3 internal reference modes and for 10 consecutive measurements were calculated using the following formula:

$$RSDI = (100 / \bar{x}) \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

where:

- $\bar{x}$ = average intensity (ratio)
- d = deviation of determination from the mean
- n = number of determinations ($n = 10$)

Note: The analysis was performed using a stainless steel sample.

Again, it is evident that the primary beam ratio provides the best results.

*Table 5: STAINLESS STEEL
EFFECT OF RATIO ON REPEATABILITY (% RSD)*

ELEMENT	NO RATIO	INTENSITY RATIO	
		Fe	Primary Beam
C	2.19	1.96	1.86
P	0.76	1.38	0.81
S	1.08	1.24	1.05
Ni	0.55	0.47	0.42
Cr	0.87	0.35	0.37
Si	1.15	1.00	0.81
Cu	2.84	2.27	2.32
Mo	1.05	1.13	0.51
Mn	0.93	1.38	0.68

Effect of different internal references on reproducibility

Reproducibilities were calculated by sputtering a stainless steel sample 10 times every fifteen minutes (Table 6).

The results indicate that reproducibility improves with the use of an internal reference. However, there is no preference for either Fe or the Primary Beam.

Table 6: STAINLESS STEEL
EFFECT OF RATIO ON REPRODUCIBILITY (% RSD)

ELEMENT	NO RATIO	INTENSITY RATIO	
		Fe	Primary Beam
C	2.22	1.95	2.08
P	1.50	1.38	0.65
S	2.25	0.76	1.79
Ni	1.12	0.54	0.55
Cr	1.08	0.52	0.44
Si	1.12	0.84	0.49
Cu	1.42	1.13	1.15
Mo	0.97	0.85	0.78
Mn	0.72	1.54	0.65

CONCLUSION

In this study the most suitable ratio was determined for Glow Discharge Optical Emission Spectrometric analysis of ferrous materials.

The conclusions can be summarized as follows:

<u>Figures of Merit</u>	<u>Suitable ratio</u>
BECs	No effect
Calibration Standard Deviation	Primary Beam
Short term repeatability	Primary Beam
Long term repeatability	Primary Beam or Fe

The application of internal references produces more repeatable results than the use of the raw intensities. Moreover, the CSDs of the calibrations are smaller and the technique is now applied universally.

EFFECT OF CATHODE MATERIAL ON SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE HOLLOW CATHODE DISCHARGE

Jerzy Mierzwa

University of M. Curie-Skłodowska, Central Laboratory
20-031 Lublin, Poland

Wiesław Żyrnicki

Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy
of Rare Elements, Technical University of Wrocław
50-370 Wrocław, Poland

Abstract

Processes of evaporation and excitation in hollow cathode discharge (HCD) have been examined.

A demountable lamp with hollow cathodes made of graphite, copper, nickel and cobalt was used. Argon was the carrier gas. Background emission and spectral line intensities of some rare earths and yttrium excited in different cathodes have been measured and analysed. The repeatability of intensity of some spectral lines and molecular bands measurements and stability of HCD have been investigated. The line intensity ratio of Ar I /Ar II at different matrices has been studied.

Introduction

In scientific literature only general principles of choice of hollow cathode material have been reported.

In spectroanalytical practice graphite hollow cathodes have usually been used. In some cases metal cathodes were also applied. For example, Harrison and Daughtrey (1) tested copper, aluminum, steel and graphite cathodes for gold determination. Caroli and co-workers (2) investigated (in the d.c. discharge without and with microwave field superposition) aluminum, copper, graphite and stainless steel as materials used for the hollow cathodes. Szilvássy and co-workers (3) examined also aluminum, copper, iron and graphite as cathode materials, concluding that in the presence of cadmium the excitation of

chromium was less effective, regardless of the material of metal cathode cup. Czakow (4) listed some properties of possible cathode materials, such as: cathode spectrum, background level, thermal conductivity and melting point, susceptibility to cathode sputtering, chemical resistance, machinability, toxicity, purity and cheapness. Caroli and co-workers (2) required, that the choice of material should be made taking into account such items as the necessity of avoiding interferences between spectral lines emitted by the cathode material and analyte, and compatibility of cathode material with the solution to be dried therein.

The aim of present study has been to investigate applicability of some metal cathodes for excitation and spectrochemical analysis of yttrium and several rare earth elements (REE) in hollow cathode discharge.

Experimental

- Instrumental and working conditions

A demountable hollow cathode lamp with uncooled cathodes was used. Spectra emitted by the hollow cathode discharge were recorded photographically. Emulsion calibration was performed with the aid of three-step filter of the spectrograph. The blackening of the lines was measured on the microdensitometer and finally converted to the corresponding intensity values. The main experimental data are summarized in the table 1.

- Sample preparation and excitation

Sample solutions of yttrium and REE were prepared by dissolving their powdered oxides of high purity in 6 M HCl and diluting with bi-distilled water. Other elements as their halide solutions were used. The solutions were pipetted into the hollow cathodes and evaporated to dryness under an IR lamp. The treatment resulted in deposition of a thin and homogeneous salt film to the bottom and lower half of the cathode inner wall. After drying the solutions residues were examined in the hollow cathode discharge. Graphite cathodes were examined at argon pressure of 350 Pa. The excitation conditions in HCD with the graphite cathode used here were similar to those applied by

Broekaert (5,6). Spectra of samples placed in metal cathodes were excited at working gas pressure of 800 Pa.

Table 1
Instrumentation and working conditions

<u>Hollow cathode discharge</u>	
cathodes	copper, nickel, cobalt and graphite cathodes (spectral purity), 4.0 mm of cavity diameter, 18.0 mm of cavity depth
discharge	- direct current, 100 mA (copper, nickel, cobalt cathodes) - direct current, 140 mA (graphite cathodes) - high frequency (27.2 MHz), output power about 40 W (copper cathodes)
carrier gas	argon (99.995%) flowing continuously under the pressure of 350 to 800 Pa
<u>Spectra measurements</u>	
spectrograph	2 m, plane grating, PGS-2 (Zeiss-Jena) 1st order at reciprocal dispersion 0.7 nm/mm
illumination	intermediate
slit width	0.06 mm
plates	Kodak SA No 3
exposure times	210 s after 30 s preburn at 25 mA
densitometer	microdensitometer MD-100 with recorder K-201 (Zeiss-Jena)

Results and discussion

Spectra of yttrium and REE (mass of each element 2 μg) were excited in graphite, copper, nickel and cobalt cathodes. The recorded spectra were very rich. Lines of the carrier gas, Ar I and Ar II, the cathode material and elements of the examined samples (REE) were identified in the spectra. Some molecular bands were also observed, e.g. OH, N_2^+ , N_2 , NO and CuCl (in the

copper cathodes, in the case of nickel and cobalt cathodes, correspondingly, a little weaker NiCl and CoCl bands). In spectra excited in graphite cathodes OH, N_2^+ , N_2 , NO, CN, CH and CO molecular bands were observed. It proved complexity of reactions in the discharge plasmas. Intensities of some spectral lines of Y and REE have been measured and compared in Fig. 1. It is shown that intensities of lines of the elements excited in the metal cathodes are higher than in the graphite cathode. Yttrium and REE signals produced in cathodes made of copper, nickel and cobalt are comparable, but on the other side, both nickel and cobalt spectra are more rich in lines than the copper spectrum. Repeatability of some spectral lines and molecular bands was analysed. Relative standard deviations (RSD) for some analysed samples (mass of each element was 2 μ g) are presented in the table 2. Values of RSD are comparable for all kinds of metal cathodes (a little greater for spectra excited in nickel cathodes).

Table 2

Reproducibility of line intensities of some species in the copper, nickel and cobalt hollow cathode discharge

Species and wavelengths [in nm]	reproducibility (% RSD) [*]		
	copper cathodes	nickel cathodes	cobalt cathodes
Y II 371.03	11.0	14.3	11.3
Tm I 410.58	16.8	17.0	15.1
Ho I 379.68	10.0	10.5	10.2
Er II 369.26	8.8	8.9	9.7
OH 306.36	16.7	17.5	17.7
N ₂ 337.13	20.4	22.0	20.1

^{*} — from 6 measurements

Moreover, background intensities near investigated lines of yttrium and REE were measured. Results are showed in Fig. 2 on example of one yttrium spectral line. The best ratio of

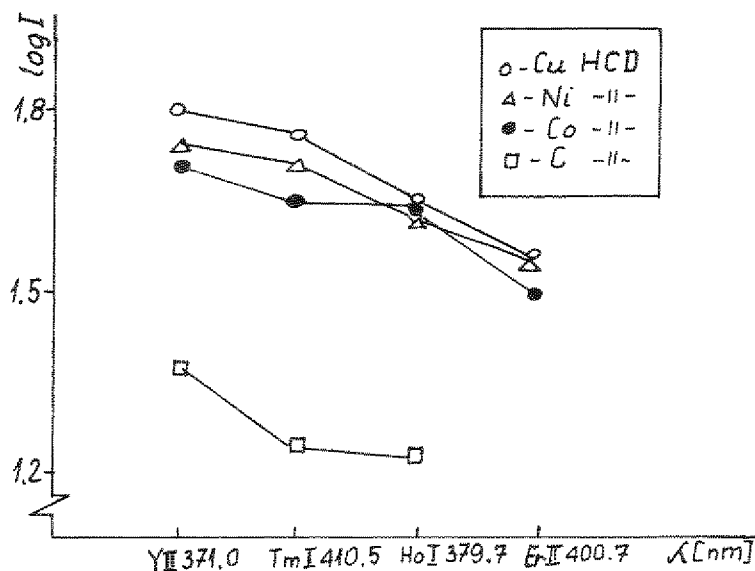


Fig.1 Intensities of chosen spectral lines in C, Cu, Ni and Co d.c. hollow cathode discharges.

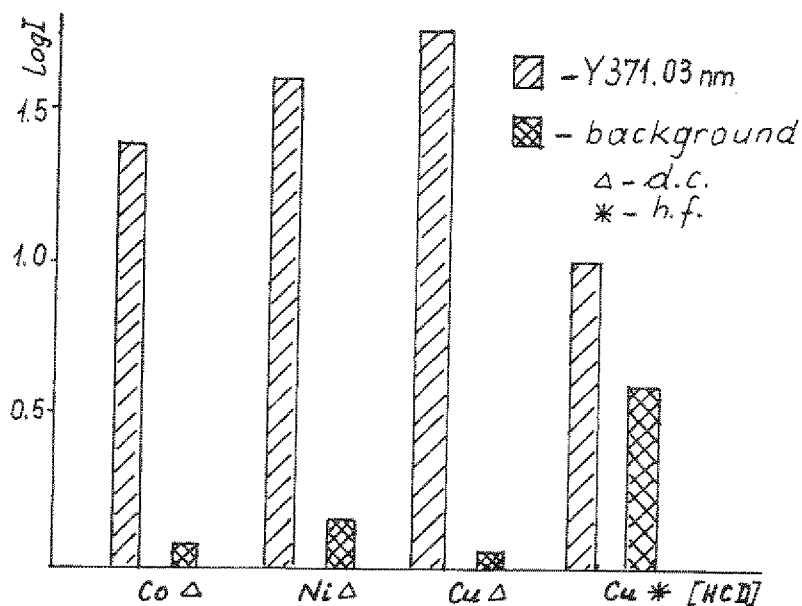


Fig.2 Intensities of the yttrium (Y II 371.03 nm) line and background in different discharges.

signal-to-background has been observed for the copper cathode in d.c. discharge. For the comparison, spectra of investigated elements were excited in high frequency current copper hollow cathode discharge (27.2 MHz, output power about 40 W). In the h.f. discharge, high level of the background and low ratio of signal-to-background have been observed for samples analysed here. Study of intensity versus time has shown that d.c. copper hollow cathode discharge is a stable discharge. The intensity vs. time curves for copper, argon and yttrium lines (sample containing of 15 μg yttrium) are presented in Fig. 3. The stability of copper and argon lines make possible their application as internal standard lines in the copper - argon discharge.

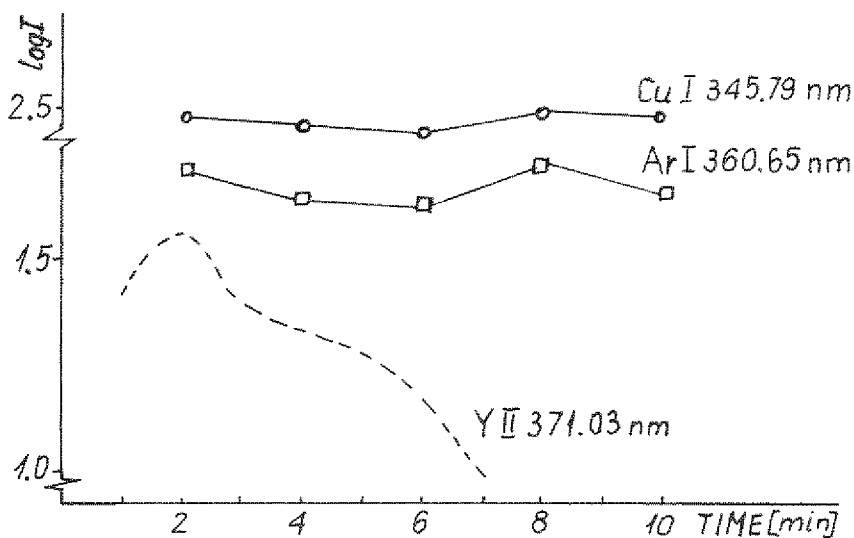


Fig.3 Intensities of the Cu I, Ar I and Y II lines versus time in the Cu - Ar hollow cathode discharge.

Samples without and with added different mass of several matrices have been studied. The intensity ratio of Ar I and Ar II lines was then measured and some of results are shown in Fig. 4. Addition of Ba (Fig. 4), Sr, Ca (7) and Ce chlorides (Fig. 4) practically does not influence the intensity ratio of Ar II/Ar I. This supports conclusion that in these cases

electrons originate mainly from argon ionization. The addition of easily ionized element as potassium (in the form of KCl or KI), changed the Ar II/Ar I intensity ratio (Fig. 4) and electron density of plasma studied here. However this addition did not influence significantly intensities of yttrium and REE lines.

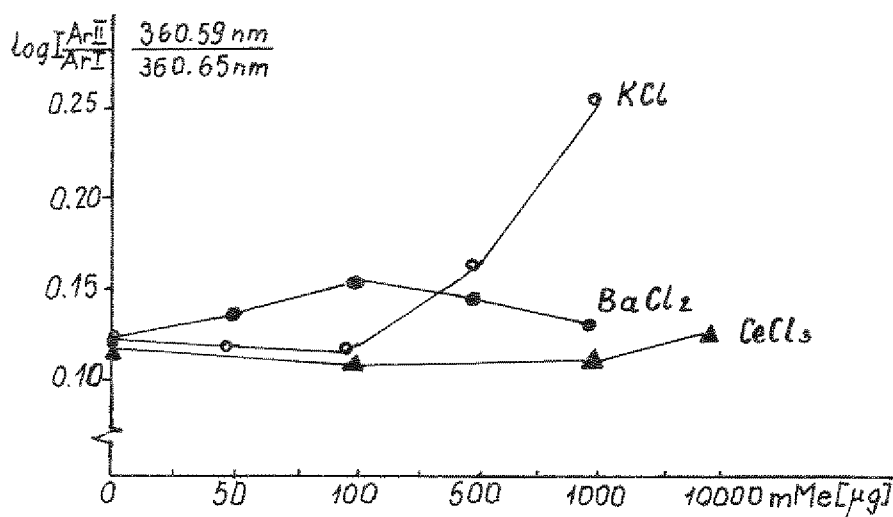


Fig.4 The Ar II/Ar I intensity ratio for different contributions of several matrices (in the d.c. HCD).

Conclusions

The following conclusions can be drawn:

- Metal cathodes made of cobalt, nickel and copper have been found much more suitable (considering line intensities, level of background, ratio of signal-to-background) for spectrochemical analysis of yttrium and rare earths than traditionally used graphite cathodes. Although comparable results have been obtained for Co, Ni and Cu, copper seems to be the best choice for the cathode material.
- The results derived here indicate that the copper hollow cathode discharge is a quite stable discharge with good reproducibility of line intensities.

- For analytical studies both argon (Ar I and Ar II) and copper (Cu I) lines may be considered as internal standards to compensate fluctuations of plasma processes.
- Introduction of elements with very low ionization energies leads to changing the intensity ratio of Ar II/Ar I and causes increase of electron number density in HCD. However this is not connected in simple way with the value of analyte signal. Excitation of REE atoms (ions) in HCD is a complex process and collisions of the atoms (ions) with electrons are only one from possible reaction channels.

Acknowledgments

The study was supported by the CPBP 01.17 Research Project.

References:

1. W.W. Harrison, E.H. Daughtrey, Anal. Chim. Acta 65, 35 (1973)
2. S. Caroli, O. Senofonte, C. Alvarez Herrero, Can. J. Spectrosc. 29, 6 (1984)
3. Zs. Szilvássy, A. Buzási, E. Házi, Acta. Chim. Hung. 126, 353 (1989)
4. J. Czakow, Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy, p. 35-51, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1985)
5. J.A.C. Broekaert, Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 261 (1976)
6. J.A.C. Broekaert, Spectrochim. Acta 35 B, 225 (1980)
7. J. Mierzwa, W. Żyrnicki, 25th Coll. Spectrosc. Int., Sofia 1989, Abstracts vol.1, 244 (1989)

Einsatz der Glimmentladungstechnik zur Untersuchung von keramischen Hoch- T_c -Supraleitermaterialien

D.Schiel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt
3300 Braunschweig

1. Einleitung

Die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung mikroelektronischer Bauelemente auf der Basis von Hoch- T_c -Supraleitermaterialien ist sowohl für die Industrie als auch für Staatsinstitute wie die PTB von großem Interesse, da die Verwendung dieser Materialien erhebliche Vorteile verspricht. In der PTB wird zur Zeit beispielsweise erprobt, Hoch- T_c -Materialien für die Herstellung von Spannungsnormalen oder von SQUID's (empfindliche Magnetometer) einzusetzen.

Für die mikroelektronische Verwendung werden dünne Supraleiterschichten durch Laserablation oder Aufdampfverfahren mit anschließender Sinterung hergestellt. Die elektrischen Eigenschaften dieser Schichten sind in besonderem Maße von ihrer stofflichen und strukturellen Zusammensetzung abhängig. Zur Optimierung der Herstellungsverfahren und zur Qualitätskontrolle ist daher die genaue chemische und kristallographische Charakterisierung erforderlich.

Zur Untersuchung der Proben auf Phasenreinheit und Struktur wird in der PTB die Raman-Spektrometrie eingesetzt. Elementanalysen werden zur Zeit noch mit der ICP-AES durchgeführt, gestalten sich jedoch schwierig, da das Material zur Analyse vom Träger chemisch abgelöst werden muß. Der Einsatz der Glimmentladungstechnik zur atomspektrometrischen Elementanalyse wäre von großem Vorteil, da keine chemische Probenvorbereitung erforderlich ist und außerdem Tiefenprofilanalysen der Schichten möglich sind.

In diesem Beitrag werden erste Ergebnisse der Untersuchung von $YBa_2Cu_3O_7$ mit der Glimmentladungstechnik vorgestellt. Diese Messungen sollten zunächst die prinzipielle Einsetzbarkeit der Methode für diese Stoffe klären. Es wurde mit der Untersuchung polykristalliner pulverförmiger Materialien, die zu vakuumdichten, für die Glimmentladungstechnik geeigneten Preßlingen verarbeitet wurden, begonnen. Erstes Teilziel der Arbeiten war die Bestimmung der für dieses Material charakteristischen Entladungsbedingungen. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden dann quantitative Elementbestimmungen von Yttrium und Barium durchgeführt.

2. Meßaufbau und Probenherstellung

Für die Messungen wurde eine Glimmentladungsapparatur mit Stromversorgungs- und Steuereinheit der Firma Spektruma und ein Monochromator der Firma Jarell-Ash mit photoelektrischer Strahlungsdetektion eingesetzt. Technische Kenndaten des Glimmentladungs- und opto-elektrischen Systems: Durchmesser des Abbrennflecks: 8 mm, Arbeitgas: Argon, wahlweise Strom-, Spannungs- oder Leistungsregelung bis 150 mA, 1500 V bzw. 200 W, Brennweite: 3,4 m, Gitter: 600 Linien pro mm, Dispersion bei 300 nm: 0,5 nm/mm, Eintritts- und Austrittsspaltweiten: jeweils 10 μ m. Der Photomultiplier der Firma Hamamatsu, wurde in Photonenzählweise betrieben. Zur Spektrenregistrierung diente ein Schreiber.

Der Argondruck im Entladungsraum der Glimmlampe wurde einmalig mit einer durchbohrten Probe gemessen und die Beziehung zu dem vom Gerät angezeigten Druck in der Ringspaltabsaugung ermittelt. Die in dieser Arbeit gezeigten Diagramme enthalten immer den Druck im Entladungsraum. Die Proben wurden während der Messung mit einem wasserdurchströmten Kupferblock gekühlt, der eine Temperatur von etwa 15 $^{\circ}$ C hatte.

Das polykristalline Hoch-Tc-Supraleitermaterial und die Kalibriersubstanzen mit bis zu zehn Prozent von der Supraleiter-Zusammensetzung abweichenden Anteilen der metallischen Komponenten wurden aus den Ausgangssubstanzen Y_2O_3 , CuO und $BaCO_3$ in üblicher Weise /1/ durch zweimaliges Sintern und anschließende Sauerstoffbehandlung hergestellt. Dieses grobkristalline Material wurde dann in einer Mörsermühle zerkleinert und anschließend gesiebt. Die Abtrennung von Teilchen größer 40 μ m erwies sich als unbedingt erforderlich, um eine ruhige störungsfreie Glimmentladung erreichen zu können. Zur Herstellung der Probenkörper wurde ein für nichtleitende Substanzen entwickeltes Verfahren /2/ angewendet. Dazu wurden etwa 200 mg des Probenmaterials zunächst nur unter leichtem Druck zu Tabletten mit einem Durchmesser von 12 mm, vorgepreßt, dann in einem Preßwerkzeug mit 25 mm Durchmesser in der Mitte zentriert, mit etwa 10 g Kupferpulver bedeckt und unter hohem Druck von ca. 10 kbar zu vakuumdichten Probenkörpern gepreßt. Diese Einpreßtechnik mußte verwendet werden, da sich das Supraleitermaterial allein nicht zu vakuumdichten Proben pressen ließ.

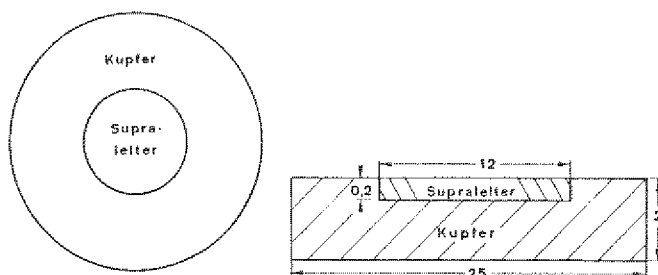


Abb.1 Schematische Darstellung des Aufbaus eines Preßlings.
Links: von oben, rechts: Seitenansicht.

3. Ergebnisse und Diskussion

Es ist zunächst festzustellen, daß das Hoch- T_c -Supraleitermaterial $YBa_2Cu_3O_7$ zur Untersuchung mit der Glimmentladungstechnik geeignet ist. Die hohe elektrische Leitfähigkeit bereits bei Raumtemperatur ermöglicht die Ausbildung eines Entladungsplasmas im Kathodenraum und damit die Oberflächenzerstäubung der Probe (s. Abb.4 rechtes Teilbild). Eine Zumischung von metallischen Pulvern, wie z.B. Kupfer oder Silber, zur Leitfähigkeitserhöhung ist daher nicht erforderlich.

In den folgenden Darstellungen sind die charakteristischen Glimmentladungsparameter, die mit dem supraleitenden Material ermittelt wurden, aufgetragen. Im Vergleich zu den charakteristischen Entladungsbedingungen für Metalle /3,4/ sind die des Supraleitermaterials prinzipiell ähnlich, unterscheiden sich jedoch ganz erheblich hinsichtlich des Druckbereichs, in dem diese Bedingungen erreicht werden.

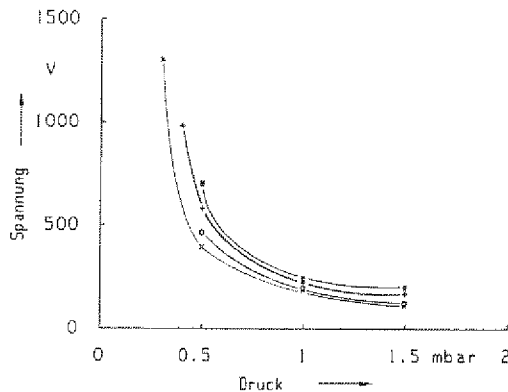


Abb.2 Spannung-Druck Charakteristik der Glimmentladung von $YBa_2Cu_3O_7$ bei stromstabilisierter Arbeitsweise, wobei x 60 mA, o 90 mA, + 120 mA und * 150 mA bedeuten.

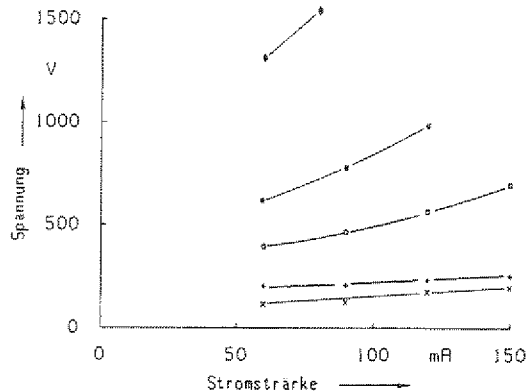


Abb.3 Spannung-Stromstärke Charakteristik der Glimmentladung von $YBa_2Cu_3O_7$ bei verschiedenen Argondrücken. Kennzeichnung: # 0,3 mbar, * 0,4 mbar, o 0,5 mbar, + 1 mbar, x 1,5 mbar.

Abb.2 zeigt, daß bei Drucken bis etwa 1 mbar durch Druckänderung kaum eine Spannungsänderung bewirkt werden kann. In der Spannungs-Strom Darstellung, Abb.3, drückt sich dieser Sachverhalt dadurch aus, daß eine Stromvariation zwischen 50 mA und 150 mA die Entladungsspannung nur unwesentlich beeinflusst. Derartiges Verhalten deutet auf eine normale, nicht die gesamte Kathodenfläche bedeckende Glimmentladung hin. Bei Drucken unter 1 mbar steigt die Spannung steil an.

Außergewöhnlich ist der niedrige Druck, bei dem dieses Verhalten beobachtet wird. Prinzipiell ähnliche Zusammenhänge findet man auch bei Metallen, dort jedoch bei etwa zehnfach höherem Druck. Das Supraleitermaterial muß eine besonders ergiebige Elektronenquelle sein, das schon bei relativ geringen Entladungsspannungen und vergleichsweise niedrigem Druck für hohen Stromfluß sorgt.

Eine Folge dieser Eigenschaft sind sehr hohe Stromdichten im Entladungsplasma, die vor allem bei niedrigen Spannungen zu Bogenentladungen führen können. Durch Schmelzen des Supraleitermaterials, das die Wärme am Überschlagspunkt des Bogens nicht schnell genug abführen kann, entstehen kegelförmige Krater auf dem Brennfleck. In Abb.4 ist ein Krater auf einer Elektronenmikroskopaufnahme zu sehen.

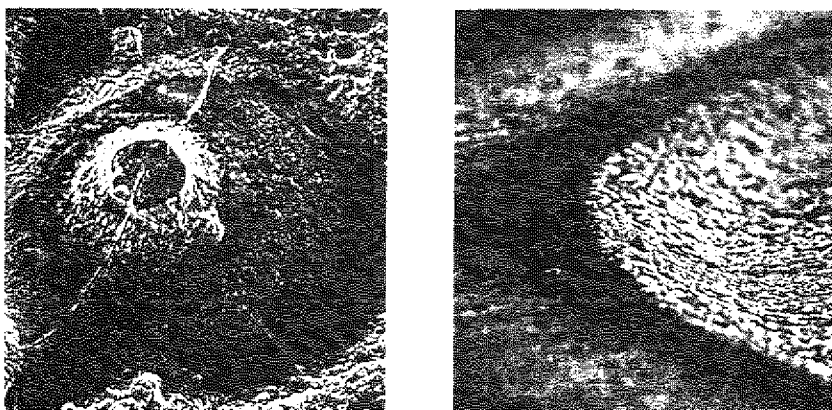


Abb.4 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Brennflecks von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Links: Krater, der durch eine Bogenentladung im Plasma entstanden ist. Rechts: Rand des Brennflecks. Vergrößerung: 200-fach. Arbeitsbedingungen: 200 V, 150 mA, 1,5 mbar.

Die Messungen der emittierten Strahlungsleistung wurden an den Yttriumlinien 366,46 nm und 360,65 nm sowie einigen Argonlinien, die in der Nähe dieser Spektrallinien lagen, durchgeführt. Da alle Linien ähnliches Verhalten zeigten, sind hier im folgenden nur die Ergebnisse der 360,65 nm Linie dargestellt. Als Maß für die von der Probe in einer Spektrallinie emittierte Strahlung wurde das Maximum der Spektrallinie verwendet. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Abhängigkeiten der in dieser Linie emittierten Strahlungsleistung vom Argondruck und der Entladungsspannung.

Die Bereiche um 0,5 mbar sowie 500 V sind wegen der maximalen Intensität besonders günstig für quantitative Messungen geeignet, zumal Druck- bzw. Spannungsschwankungen an den flachen Maxima der Kurven kaum Intensitätsänderungen bewirken. Außerdem zeigte sich, daß in stromstabilisierter Betriebsweise bei 90 mA und 420 V die günstigsten Entladungsbedingungen hinsichtlich der Stabilität der emittierten Strahlung sind. Höhere Stromstärken bringen zwar höhere Strahlungsintensität, führen aber zu unruhigerem Abglimmen, möglicherweise durch Ablösung von Kristalliten aus der Probenoberfläche.

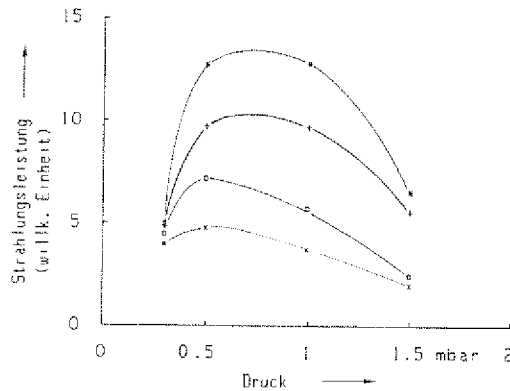


Abb. 5 Strahlungsleistung der 360,65 nm Linie des Yttriums in Abhängigkeit vom Argondruck der Glimmentladung bei stromstabilisierter Betriebsweise, wobei x 60 mA, o 90 mA, + 120 mA, * 150 mA bedeuten.

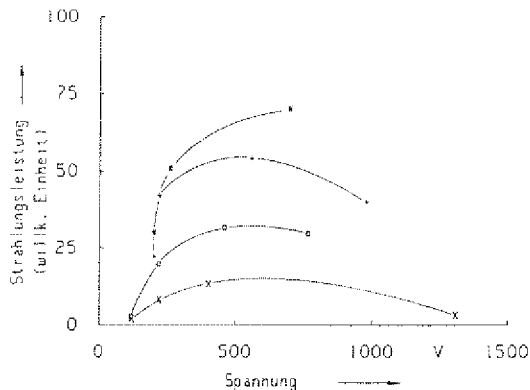


Abb. 6 Strahlungsleistung der 360,65 nm Linie des Yttriums in Abhängigkeit von der Spannung der Glimmentladung in stromstabilisierter Betriebsweise. Kennzeichnung: x 60 mA, o 90 mA, + 120 mA, * 150 mA.

In Abb.6 ist noch bemerkenswert, daß in dem Bereich niedriger Spannungen um etwa 200 V die emittierte Strahlungsleistung beim Sprung von 120 mA auf 150 mA erheblich zunimmt, während die Spannung nahezu konstant bleibt. Hier muß offensichtlich die Erhöhung der Elektronendichte im Plasma die Ursache für zunehmende elektronische Anregung der Atome und die damit verbundene Intensitätszunahme der Spektrallinie sein.

In Abb.7 sind die Abtragungsraten des Supraleitermaterials abhängig von der Entladungsspannung aufgetragen. Sie sind nur unwesentlich kleiner als die der Metalle, wenn die Abtragungsrate auf die elektrische Leistung bezogen wird. Dieser Unterschied könnte von der geringeren Dichte des Pulvermaterials verursacht sein. Bezogen auf den Argongasdruck sind die Abtragungsraten aber erheblich höher als die der metallischen Materialien, bei denen erst über etwa 1 mbar bis 2 mbar merkliche Abtragungen beobachtet werden.

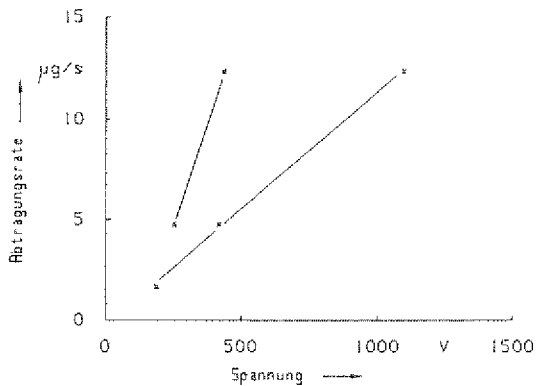


Abb.7 Abtragungsrate von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Entladungsspannung bei stromstabilisierter Betriebsweise. Kennzeichnung: x 90 mA, * 150 mA.

Die Abtragungsrate ist von großer Bedeutung für die mit diesem Verfahren später geplanten Tiefenprofiluntersuchungen von Supraleiterschichten für die Mikroelektronik. Diese Schichten sind in der Regel sehr dünn und machen geringe Abtragungsraten erforderlich. Die Entladungsbedingungen müssen so gewählt werden, daß bei ausreichender Meßempfindlichkeit hohe Tiefenauflösung möglich ist. Das wird bei der Analyse der chemischen Hauptbestandteile sicherlich kein großes Problem bedeuten. Die Analyse von Verunreinigungen im Spurenbereich, die z.B. durch Diffusion aus dem Trägermaterial in den Supraleiter gelangen können, stellt dagegen an die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur hohe Anforderungen.

Ein besonderes Problem der quantitativen Zusammensetzungsbestimmung besteht darin, daß die zu analysierenden Elemente Yttrium, Barium und Kupfer in hohen Konzentrationen vorliegen und außerdem der Sauerstoffgehalt im Plasma relativ hoch ist. Dadurch können Matrixeffekte und nichtlineare Kalibrierkurven, die die chemische Analytik erheblich erschweren, verursacht werden. Vorteilhaft wird sich demgegenüber der relativ geringe Druck im Entladungsplasma auswirken.

Für die Erprobung des Verfahrens wurden Kalibrierproben, zunächst nur für Yttrium und Barium, mit bis zu zehn Prozent von der idealen Zusammensetzung abweichenden Stoffmengenanteilen eines Elementes gefertigt und an jeweils zwei Spektrallinien gemessen. Als optimale Betriebsparameter hatten sich 420 V und 90 mA in stromstabilisierter Arbeitsweise erwiesen. Die sich bei einer Probe bei 90 mA Stromstärke einstellende Spannung wurde über Veränderung des Drucks auf 420 V gebracht. Abb.8 zeigt die Kalibrierkurven für Yttrium und Barium jeweils an einer Spektrallinie.

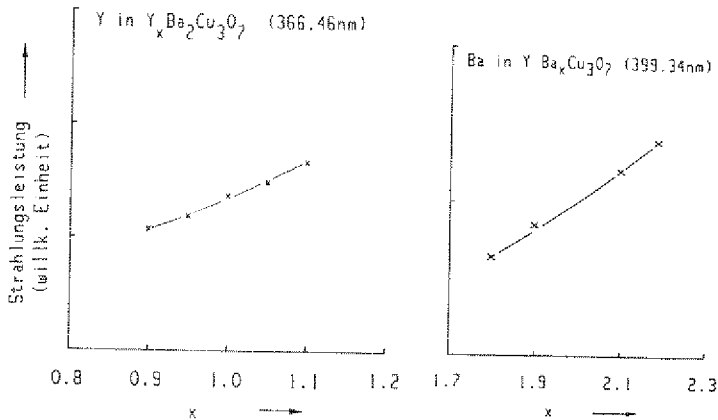


Abb.8 Im linken Teilbild ist die Yttrium-Kalibrierkurve für die 366,46 nm Linie und im rechten die von Barium für die 399,34 nm Linie. Als Abszisse wurde die Yttrium- bzw. Barium Stoffmenge gewählt, die im Supraleiter eins bzw. zwei ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Glimmentladungstechnik für Elementanalysen von $YBa_2Cu_3O_7$ eingesetzt werden kann. Vermutlich aufgrund der geringen Plasmadichte sind die Kalibrierkurven im interessierenden Bereich nahezu linear und bilden damit sehr gute Voraussetzungen für die quantitative chemische Analyse.

Es zeigte sich, daß mit der Verwendung einer Argonlinie als Intensitätsstandard keine Verbesserung der Meßergebnisse zu erreichen ist. Die in dieser Arbeit angegebenen Strahlungsleistungen, sind daher immer die direkt mit dem Photomultiplier gemessenen Signale der Elementlinien.

Die Kalibriermaterialien, deren Zusammensetzung von der des Supraleitermaterials abweichen, bilden sicherlich nicht eine homogene Kristallphase wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, sondern enthalten Anteile unterschiedlicher Metalloxide. Die in Abb.8 verwendete Summenformel $\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_3\text{O}_7$ soll daher nur die mittlere Zusammensetzung repräsentieren.

Es ist beabsichtigt, dieses Verfahren bis zur praktischen Anwendbarkeit weiterzuentwickeln, wobei zunächst folgende Aufgaben im Vordergrund stehen:

- Bestimmung von Kupfer,
- Prüfung der Kalibrierkurve eines Elementes auf Abhängigkeit von den Anteilen der anderen Komponenten,
- Ermittlung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens,
- Bestimmung der Abhängigkeit der Glimmentladungseigenschaften von der Zusammensetzung des Materials,
- Spurenanalyse auf Verunreinigungen,
- Messung dünner polykristalliner Schichten,
- Tiefenprofilanalyse.

4. Raman-Spektrometrie

Die Raman-Spektrometrie hat sich als eine der effektivsten Meßverfahren zur Untersuchung von Hoch- T_c -Supraleitern erwiesen. Anhand eines Raman-Spektrums lassen sich eine Reihe auch für die Glimmentladungstechnik nützlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften der Supraleitermaterialien analysieren. In der folgenden Übersicht sind einige Beispiele zusammengestellt. Ein Raman-Spektrum von polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Material ist in Abb.9 dargestellt.

- Fremdphasen, wie zB. Y_2BaCuO_5 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ oder BaCuO_2 können am Auftreten charakteristischer Banden im Spektrum erkannt werden. Die Bande bei 640 cm^{-1} zeigt zB. BaCuO_2 an.
- Strukturunordnung bezüglich der Sauerstoffketten im Kristall ist am Erscheinen einer Bande bei ca. 600 cm^{-1} festzustellen.
- Der Sauerstoffgehalt, eine für die Supraleitung sehr wichtige Stoffeigenschaft, kann an der Lage der Bande bei etwa 500 cm^{-1} bestimmt werden. In der nicht supraleitenden sauerstoffarmen tetragonalen Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ liegt die Bande bei etwa 480 cm^{-1} , während sie beim $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Material bei über 500 cm^{-1} zu finden ist.
- Die Orientierung von Einkristallen läßt sich anhand von Intensitätsmessungen vor allem der Bande bei 338 cm^{-1} im Vergleich zu der bei 500 cm^{-1} bei verschiedenen Polarisationszuständen des eingestrahnten und gestreuten Lichtes ermitteln.

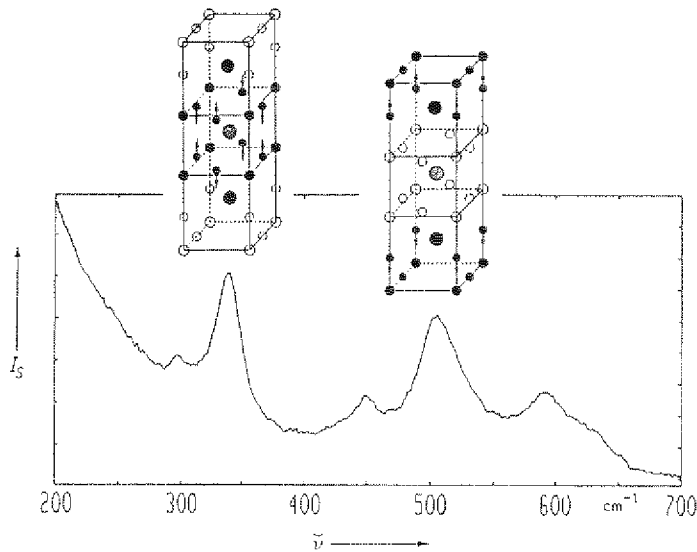


Abb.9 Raman-Spektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im Gitterschwingungsbereich. Die den Banden bei 338 cm^{-1} und etwa 500 cm^{-1} zuzuordnenden Schwingungsformen des Kristallgitters sind in den Modellen eingezeichnet. Alle Eckpunkte der drei die Einheitszelle bildenden "Würfel" sind mit Kupferatomen besetzt. Dazwischen liegen auf den Kanten die Sauerstoffatome, das Zentralatom im mittleren "Würfel" ist Yttrium und das der beiden anderen "Würfel" Barium. I_s Streustrahlungsleistung in willkürlichen Einheiten, Wellenzahl.

Für die chemische Analytik wird hauptsächlich die Phasenreinheitsbestimmung von Bedeutung sein. Wir haben vor, diese in der PTB vorhandene Methode für die Untersuchung der abgetragenen Oberflächen der Proben einzusetzen. Es wird interessant sein zu sehen, ob sich durch die Glimmentladung Kristallstrukturen verändern oder Fremdphasen bilden. Diese Untersuchungen sind auch von grundsätzlichem Interesse für die Mikroelektronik, die Entladungsprozesse zur Oberflächenbehandlungen dieser Materialien einsetzt.

Literatur:

1. zB.: G.Fritsch, Physik in unserer Zeit 18 (1987), 188
2. S.El Alfy, K.Laqua und H.Massmann, Z.Anal.Chem. 263 (1973), 1
3. W.Grimm Spectrochim. Acta 23B (1968), 443
4. P.W.J.M. Boumans, Analytical Chemistry 44 (1972), 1219

Spektrographisches Verfahren zur chemischen Multielementanalyse

D. Schiel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt
3300 Braunschweig

A. Ülgen

Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkei

Y. S. Kim

Korea University, Choong-nam 339-800, Korea

Einleitung

Für die rationelle Multielementanalyse sehr unterschiedlich zusammengesetzter Materialien hat sich die Atomemissionsspektrographie in Verbindung mit einer automatisierten Photoplattenauswertung als besonders leistungsfähig erwiesen / 1, 2 /. Dieses Verfahren nutzt die vorteilhaften Eigenschaften der Photoplatte, insbesondere die simultane Erfassung aller zur Analyse verwendeten Elementlinien sowie die hohe Genauigkeit, mit der die Wellenlänge dieser Analysenlinien bestimmt werden kann. Durch eine automatisierte rechnergestützte Spektrenregistrierung und Spektrenauswertung erreicht das Verfahren hohe Effektivität.

In diesem Beitrag wird über den Stand der Weiterentwicklung eines kürzlich aufgebauten und auf dem "2. GDL-Anwendertreffen" vorgestellten Auswertungsverfahrens photographisch detektierter Atomemissionsspektren berichtet / 3 /. Ziel dieser Arbeiten war, den Einsatzbereich des Verfahrens zu erweitern, die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Analyse zu verbessern sowie die quantitative Spektrenauswertung vorzubereiten.

Meßaufbau und Datenverarbeitung

Eine ausführliche Beschreibung des Meßaufbaus, der Funktionsweise und der Datenverarbeitung ist im Bericht über das Anwendertreffen 1988 enthalten / 3 /. Daher wird das Verfahren hier nur stichwortartig dargestellt.

- Strahlungsquelle: Glimmentladungseinrichtung der Firma Spektruma, Entladungsspannung: 800 V stabilisiert, Argondruck: 5 mbar.
- Spektrograph: Hersteller: Jarell-Ash, Brennweite 3,4 m, Dispersion 0,5 nm/mm bei 300 nm, Eintrittsspaltweite 0,015 mm; von der Photoplatte erfaßter Spektralbereich: 220 nm - 320 nm, Plattentyp: Kodak Nr.1, Belichtungszeit: 5 Minuten.
- Spektrenregistrierung: Automatisiertes Mikrodensitometer zur Photoplattenabtastung und Digitalisierung der Spektren; Abtastschrittweite auf der Photoplatte 0.002 mm entsprechend einem Punktabstand von etwa 0.001 nm im Spektrum; Datenspeicherung im Rechner vom Typ Hp 300 (100000 Daten pro Spektrum).

- Datenverarbeitung: Erfassung der Spektrallinien im Datenfeld eines Spektrums und Bestimmung des Maximums der Spektrallinien mit einem Ausgleichspolynom (das Maximum dient zur Festlegung der Wellenlänge der Spektrallinien) - Wellenlängenbestimmung der Spektrallinien mit Hilfe eines Argon-Referenzspektrums und einer empirisch ermittelten Interpolationsfunktion - Bestimmung der Photoplatenschwärzung der Spektrallinien und Berechnung des natürlichen Absorptionsmaßes - Analyse anhand der im Rechner gespeicherten Spektrenbibliothek.

Ergebnisse und Diskussion

Es ist beabsichtigt, das Verfahren zur schnellen chemischen Übersichtsanalyse von Materialien mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Daher wurde die Spektrenbibliothek, die der Untersuchung der Analysenspektren nach den chemischen Komponenten der Proben dient und die anfänglich nur für Aluminiummaterialien entwickelt wurde, auf alle häufig zu bestimmenden Elemente erweitert. Die Wellenlängen der empfindlichsten Linien der Elemente wurden den bekannten Standardwerken / 4, 5 / entnommen. Spektrallinien geringerer Empfindlichkeit, die für die später geplante quantitative Auswertung zur Abdeckung eines möglichst großen Konzentrationsbereiches notwendig sind, wurden aus den Spektren der reinen Elemente in der erforderlichen Empfindlichkeitsabstufung ausgesucht. Von Elementen, die in reiner Form mit der Glimmentladungstechnik nicht oder nur schwer meßbar sind, wurden, vorwiegend aus den Oxiden dieser Elemente, Kupferpulverpreßlinge zur Aufnahme von Spektren hergestellt. Die Spektrenbibliothek enthält zur Zeit etwa 250 Spektrallinien von 40 Elementen.

Die Pulverpreßtechnik ist für den Einsatz des Verfahrens zur schnellen Übersichtsanalyse von besonderer Bedeutung. Sie ermöglicht durch die Verwendbarkeit nichtleitender Materialien die schnelle Herstellung von Standardproben aus Substanzen, die in einem chemischen Laboratorium gewöhnlich immer verfügbar sind. Dadurch wird die Flexibilität und die Einsatzmöglichkeit des Analysenverfahrens erheblich erweitert. Mit dieser Technik wurden für die Bestimmung der Empfindlichkeiten und der Interferenzen von Spektrallinien Probenkörper aller in der Bibliothek vorhandenen Elemente, vorwiegend aus Oxiden, gemischt mit Kupferpulver, hergestellt.

Es wird angestrebt, die Auswertung der Photoplaten von der Digitalisierung bis zur chemischen Analyse vollständig zu automatisieren. Daher sind an das Verfahren zur Vermeidung falscher Analysenergebnisse hohe Anforderungen, besonders hinsichtlich der Sicherheit der Elementzuordnung für Spektrallinien, die im Analysenspektrum gefunden wurden, zu stellen. Hohe spektrale Auflösung und hohe Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung der Spektrallinien sind wesentliche Voraussetzungen, die hier beide erfüllt sind. Besonders erwähnenswert ist die hohe Genauigkeit von ± 0.003 nm, mit der die Wellenlänge der Spektrallinien bestimmt werden kann. Diese Meßgenauigkeit wurde vor allem aufgrund der Verwendung des Argonspektrums als internen Wellenlängenmaßstab erreicht.

Bei sehr intensiven Spektrallinien, deren Absorptionsgrad auf der Photoplatte größer 98% ist, wird die Wellenlängenbestimmung wegen des durch die photographische Aufnahmetechnik bedingten, schwer meßbaren flachen Maximums der Spektrallinien ungenauer. Daher wird bei diesen Linien eine Wellenlängenabweichung von ± 0.015 nm von der Bibliothekslinie akzeptiert. Auch für Spektrallinien mit geringem Absorptionsgrad kann die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung durch Staub auf der Photoplatte und Rauschen der Registrierelektronik etwas schlechter sein.

Trotz dieser hohen Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung treten bei der automatischen Auswertung falsche Elementzuordnungen für Spektrallinien auf. Dieses generelle Problem / 6 / wird besonders bei der Analyse der Spektren reiner Elemente deutlich und besteht meist darin, daß schwache Spektrallinien des Matrixelementes, die bei Wellenlängen der Nachweislinien nicht in der Probe vorhandener Elemente erscheinen, diesen zugeordnet werden und so das Vorhandensein von Elementen in der Probe vortäuschen. Zur Feststellung dieser "Interferenzen" wurden die Spektren der reinen Elemente mit dem Datenverarbeitungsprogramm analysiert. Elemente, die außer der Hauptkomponente gefunden wurden, mußten von Interferenzen herrühren. Spektrallinien, die diese Fehlzusordnungen verursachten wurden weitgehend aus der Spektrenbibliothek entfernt.

Die Empfindlichkeit der Spektrallinien ist ein gutes Erkennungskriterium für Interferenzen und kann anhand einfacher, auch leicht programmierbarer Plausibilitätsbetrachtungen zur Beurteilung der Analyseergebnisse herangezogen werden. Sind in einem Analysenspektrum beispielsweise nur Linien untergeordneter Empfindlichkeit eines Elementes gefunden worden, nicht aber die Hauptnachweislinien, so sind die Linien geringerer Empfindlichkeit mit großer Wahrscheinlichkeit falsch zugeordnet und das Element ist nicht in der Probe vorhanden. In dem Analysenbeispiel, Tabelle 1, sind drei derartige Fälle enthalten. Um diese Zusammenhänge mit dem Datenverarbeitungsprogramm erkennen und auswerten zu können, wurde aus jedem Elementspektrum eine Empfindlichkeitsreihenfolge der in der Bibliothek vorhandenen Spektrallinien ermittelt und jeder Spektrallinie als Hilfsgröße der Empfindlichkeitsrang beigelegt. Das Fehlen von Bibliothekslinien im Spektrum wird vom Programm registriert und ausgewertet, wobei die Anzahl fehlender Linien und ihr Empfindlichkeitsrang zur Beurteilung der Präsenz dieses Elementes in der untersuchten Probe herangezogen werden. Ist das Vorhandensein eines Elementes aufgrund dieser Kriterien unwahrscheinlich, wird dies in der Ergebnisausgabe vermerkt.

Zur Erprobung dieser Weiterentwicklungen des Datenverarbeitungsprogramms wurden mit der Pulverpreßtechnik nahezu 50 verschiedenartige Substanzgemische hergestellt und gemessen. Sie enthielten bis zu acht verschiedene Komponenten in etwa gleichen Anteilen. Es hat sich gezeigt, daß selbst komplizierte Gemische mit sehr linienreichen Spektren gut analysiert werden konnten. Nahezu alle Fehlzusordnungen konnten anhand der oben beschriebenen Kriterien vom Programm gefunden werden, so daß eine eindeutige Analyse der Proben möglich war. Das Verfahren wurde außerdem an einigen Legierungen erprobt. Als Beispiel ist in Tabelle 1 das Ergebnis einer Bronzeanalyse dargestellt.

Wellenlänge nm	Empfindlich- keitsrang	Wellenlängen- abweichung nm	Absorptions- maß	Element
236.796	4	-0.001	0.62	Al
237.313	3	-0.001	1.23	Al
257.510	1	0.000	1.87	Al
266.039	2	-0.001	1.07	Al
293.829	1	-0.001	0.58	Bi
298.902	3	0.001	0.17	Bi
299.334	4	0.000	0.07	Bi
302.463	2	-0.002	0.17	Bi
233.905	4	0.008	0.03*	Co
Co wahrscheinlich nicht vorhanden				
236.989	2	-0.005	4.65	Cu
250.627	5	0.002	1.37	Cu
261.837	1	-0.007	9.94	Cu
276.637	3	-0.001	2.85	Cu
302.156	6	-0.001	0.86	Cu
323.118	4	-0.002	2.14	Cu
238.204	1	-0.002	0.57	Fe
249.326	3	0.002	0.39	Fe
258.288	2	0.001	0.36	Fe
261.187	4	0.002	0.31	Fe
270.399	5	-0.002	0.26	Fe
293.690	6	-0.001	0.16	Fe
273.357	6	0.003	0.20	Mg
Mg wahrscheinlich nicht vorhanden				
258.431	6	0.000	0.11	Mn
259.576	5	0.000	0.18	Mn
260.569	1	0.003	2.02	Mn
269.536	2	-0.001	0.97	Mn
270.170	4	0.000	0.37	Mn
293.306	3	-0.002	0.55	Mn
227.728	3	0.001	0.74	Ni
237.542	4	0.000	0.59	Ni
239.484	5	-0.001	0.40	Ni
250.583	6	0.002	0.10	Ni
300.363	2	0.001	1.62	Ni
305.082	1	-0.004	2.67	Ni
257.726	4	-0.001	2.51	Pb
261.365	5	0.004	1.40*	Pb
261.418	1	-0.005	4.53*	Pb
282.319	3	0.002	3.03	Pb
283.307	2	-0.002	4.19	Pb
231.147	2	-0.005	0.06*	Sb
259.847	1	0.000	0.28	Sb
267.064	3	-0.003	0.07*	Sb
226.891	6	0.002	1.40	Sn
236.822	7	0.000	0.78	Sn
248.340	4	-0.002	2.80	Sn
259.442	5	-0.001	2.19	Sn
283.999	2	-0.002	4.46*	Sn
285.062	3	-0.001	3.55	Sn
303.412	1	-0.007	5.49*	Sn
258.543	6	0.003	0.03	W
W wahrscheinlich nicht vorhanden				
255.796	2	-0.002	2.66	Zn
271.249	5	-0.001	0.40	Zn
277.087	1	0.001	3.64	Zn
301.835	4	0.003	0.71	Zn

Tabelle 1: Ergebnis der Auswertung des Spektrums der Bronzeprobe Nr. 1 (für genaue Zusammensetzung siehe Tabelle 2). Spaltenweise sind angegeben: Die Wellenlänge der im Spektrum gefundenen Spektrallinie, ihr Empfindlichkeitsrang unter den in der Bibliothek abgespeicherten Linien, ihre Wellenlängenabweichung gegenüber der Bibliothekslinie, ihr natürliches Absorptionsmaß ($A = -\ln(1 - \alpha)$, α = Absorptionsgrad) auf der Photoplatte sowie das Element, das der gefundenen Linie zugeordnet wurde. Mit * versehene Linien sind durch Überlappung mit anderen gestört.

Tabelle 1 zeigt die nahezu fehlerfreie Analyse der Bronzeprobe. Bis auf eine Spektrallinie vom Zink und einigen Linien zu geringer Empfindlichkeit vom Aluminium, Bismut und Antimon, wurden alle Analysenlinien im Spektrum gefunden. Drei Linien, jeweils eine von Cobalt, Magnesium und Wolfram, wurden nach den oben beschriebenen Intensitätskriterien als Interferenzen erkannt und im Ausdruck entsprechend gekennzeichnet. Die Cobalt zugeordnete Linie hat außerdem eine ungewöhnlich große Wellenlängenabweichung und hätte daran schon als Fehlzuordnung erkannt werden können. Zur Zeit ist der Wellenlängenbereich, in dem eine Analysenlinie gesucht wird, mit $\pm 0,01$ nm noch sehr groß, könnte aber aufgrund der erhaltenen Meßergebnisse zumindest auf die Hälfte reduziert werden. Bei sehr intensiven Linien ist eine relativ große Wellenlängenabweichung festzustellen, die, wie bereits erwähnt, durch die erschwerte Maximumbestimmung und damit verbundene ungenaue Linienlage bedingt ist. Trotzdem ergibt sich für die Wellenlängenbestimmung eine Standardabweichung der Spektrallinien von etwa $0,0015$ nm. Diese hohe Genauigkeit ist die wesentlichste Voraussetzung für das gute Analysenergebnis.

Bei einigen Elementen stimmt die Reihenfolge der gefundenen Linienintensitäten nicht mit ihrer Empfindlichkeitseinstufung überein. Es handelt sich immer um ähnlich intensive Linien, deren Empfindlichkeit vermutlich aufgrund von Matrixeffekten geringfügig verändert wurde. Die Empfindlichkeitseinstufung wurde hauptsächlich anhand von Spektren der reinen Elemente vorgenommen, während im hier gezeigten Analysenbeispiel Kupfer die Hauptmatrix bildete.

Als letzte Ausbaustufe des Verfahrens ist die Entwicklung der quantitativen Auswertung der Messungen geplant. Anhand der Ergebnisse der Tabellen 1 und 2 ist eine Unterscheidung von Haupt- und Nebenbestandteilen der Probe oder ein Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Proben möglich. Für manche Aufgabenstellungen ist dieses Ergebnis bereits ausreichend. Das Verfahren ist jedoch, wie z.B. in einem Beitrag auf dem letzten Anwendertreffen gezeigt wurde / 7 /, sogar auf der Basis einer Kalibrierung mit Pulverpreßlingen, viel leistungsfähiger. Es ist beabsichtigt, diese Möglichkeiten zur quantitativen Auswertung auszunutzen, ohne allerdings Genauigkeiten eines Präzisionsverfahrens erreichen zu wollen.

Es wurde zunächst mit Bronzeproben begonnen, die Kalibrierzusammenhänge zu ermitteln. In Tabelle 2 sind als Beispiel die Ergebnisse von Messungen an fünf verschieden zusammengesetzten Proben dargestellt. Wegen der größeren Vielseitigkeit ist jedoch geplant, zukünftig Pulverpreßlinge für die Kalibrierungen zu verwenden. Mit dieser Technik wurden bereits Proben hergestellt und gemessen, die die gleiche Zusammensetzung wie die in Tabelle 2 dargestellten Bronzeproben hatten. Die Ergebnisse zeigten systematische Abweichungen der Linienintensitäten im Vergleich zu den in Tabelle 2 gezeigten, stimmen aber sonst sehr gut mit diesen überein. Diese Abweichungen sind vermutlich auf unterschiedliche Betriebsparameter der Glimmentladung für Bulkmaterialien und Pulverpreßlinge zurückzuführen.

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6
Sn %	4.20	6.60	9.70	12.60	13.50	14.75
226.891	1.40	1.54	1.75	1.94	1.97	2.02
236.822	0.78	1.03	1.54	1.79	1.85	1.97
248.340	2.80	3.53	3.90	4.01	4.23	4.39
Pb %	4.45	2.40	1.25	0.01	0.39	0.20
257.726	2.51	1.81	0.83	-	0.17	-
282.319	3.03	2.28	1.43	-	0.47	0.12
283.307	4.19	3.92	3.42	0.08	2.27	1.40
Zn %	3.40	2.30	0.05	0.01	0.50	0.08
255.796	2.66	2.43	-	-	0.99	-
277.087	3.64	3.08	0.05	-	1.00	0.08
301.835	0.71	0.46	-	-	0.06	-
Ni %	0.22	0.40	0.85	0.01	0.03	0.02
227.728	0.74	1.10	1.45	-	0.08	-
250.583	0.10	0.20	0.57	-	-	-
305.082	2.67	3.22	3.81	0.12	0.79	0.24
Sb %	0.07	0.25	0.00	0.00	0.03	0.04
231.147	0.06	0.29	-	-	-	0.03
259.806	0.28	1.08	-	-	0.07	0.08
Fe %	0.10	0.40	0.01	0.01	0.04	0.01
238.204	0.57	1.93	-	-	0.09	-
249.326	0.39	1.62	-	-	0.05	-
270.399	0.26	1.02	-	-	0.04	-
Mn %	0.17	0.02	0.02	0.03	0.11	0.00
260.569	2.02	0.12	0.20	0.31	1.32	-
269.536	0.97	0.06	0.07	0.12	0.49	-
293.306	0.55	0.08	0.08	0.06	0.27	-
Al %	0.12	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00
236.706	0.62	0.21	-	-	-	-
237.313	1.23	0.58	-	-	-	-
257.510	1.87	0.75	-	0.24	-	-
Bi %	0.11	0.05	0.17	0.00	0.02	0.01
293.829	0.58	0.20	0.82	-	0.06	-
298.902	0.17	0.08	0.24	-	-	-
Cu %	87.12	87.20	87.68	87.25	85.31	84.85
250.627	1.37	1.33	1.36	1.52	1.40	1.27
302.156	0.86	0.84	0.80	0.87	0.77	0.74
323.118	2.14	2.10	2.08	2.22	2.11	2.05

Tabelle 2: Intensitäten einiger ausgesuchter Spektrallinien von Elementen in den Bronzeproben Nr. 1 bis 6. Die zertifizierten Massenanteile dieser Elemente sind jeweils in der Zeile, in der das Elementsymbol steht, angegeben. Darunter sind die Wellenlängen der Spektrallinien und das auf der Photoplatte von diesen Linien gemessene Absorptionsmaß für die verschiedenen Proben aufgeführt. Die Ergebnisse sind bezüglich des Untergrundes an jeder Linie korrigiert.

Die Ergebnisse in der Tabelle 2 zeigen gerade für Elemente in hoher Konzentration, den erwarteten exponentiellen Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorptionsmaß der Spektrallinien. Es ist beabsichtigt, diese Zusammenhänge zur Vereinfachung der Berechnungsprozedur direkt durch Kalibrierfunktionen darzustellen und die charakteristischen Parameter für jede Spektrallinie in der Bibliothek mit abzuspeichern. Diese Parameter sollen dann im Verlauf der Auswertung vom Datenverarbeitungsprogramm für die Berechnung der Zusammensetzung der Probe aus dem gemessenen Absorptionsmaß der Spektrallinie verwendet werden. Zur Intensitätskorrektur können, wie in der Literatur empfohlen, Referenzlinien vom Matrixelement verwendet werden. In Tabelle 2 sind drei Kupferlinien, die zu diesem Zweck benutzt werden könnten, enthalten.

Das hier beschriebene spektrographische Analysenverfahren wird jetzt bereits mit Erfolg für Routineanalysen eingesetzt. Neben der Vervollständigung der quantitativen Auswertung ist geplant, weitere Pulverpreßlinge verschiedenartiger Zusammensetzung zur Feststellung von Interferenzen zu messen. Darüberhinaus ist daran gedacht, eine Interferenzmatrix aller kritischen Analysenlinien zusammenzustellen und für die Auswertung einzusetzen, denn oft wurden Hauptnachweislinien wegen Interferenzen zu Lasten der Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens eliminiert.

Literatur

- /1/ A. W. Witmer, J. A. J. Jansen, G. H. van Gool, G. Brouwer, Philips techn. Rundschau, 34 (1974/75), 325.
- /2/ W. A. Hareland et. al., Applied Spectroscopy 41 (1987), 1422.
- /3/ "Automatisierung des Auswertungsverfahrens photographisch detektierter Atomemissionsspektren", D. Schiel, PTB-Bericht PTB-W-41 (1989), S.121.
- /4/ K. Seidel, W. K. Prokofjew, S. M. Raiski, Spektraltabellen VEB Verlag Technik, Berlin (1955).
- /5/ E. W. Salpeter, Spektren in der Glimmentladung von 1500 bis 4000 Å, Teil 1-5, Specola Vaticana, Citta des Vaticano, (1973).
- /6/ P. W. J. M. Boumans, Fresenius Z.Anal.Chem. 324 (1986), 397.
- /7/ "Untersuchungen zum Einsatz der Glimmentladungslampe für ein Spektralanalytisches Universalverfahren zur Pulveranalyse", G. Ehrlich, H. Scholze, PTB-Bericht PTB-W-41 (1989), S.141.

Betriebserfahrung mit einem GDL-Spektrometer

Dr. G. Staats und Dr. V. Tröbs, AG der Dillinger Hüttenwerke

1. Gerät und Einsatzbereich

Ein GDL-Spektrometer "SPEKTRUMAT 1000" der Firma Spektruma wird seit 1983 im Betriebslabor einer Eisenhütte zur Prozeßkontrolle der Roheisen- und Stahlerzeugung im 3-Schichtbetrieb eingesetzt. In Hämatit-Roheisen (C=4,5 %, Si=0,7 %, Mn=0,5 %, P= 0.1 %) und niedrig legierten C-Mn-Stählen und Feinkornbaustählen werden bis zu 20 Elemente analysiert.

Nur die Gerätesteuerung erfolgt durch den Mikrorechner Z 80, die selbsterstellte Software zur Auswertung läuft auf einem Siemens-Prozeßrechner R 30.

Täglich werden 120 Roheisen- und 40 Stahl-Proben analysiert. Es handelt sich um Taler-Proben der Maße 10 x 40 mm. Die Probenvorbereitung erfolgt von Hand. Roheisenproben werden auf einer Pendelschleifmaschine mit Korund-Schleiftopf vorgeschliffen, Stahlproben werden glühend gefräst (Soled) und in Wasser abgekühlt. Alle Proben erhalten einen Feinschliff mit Korundpapier der Körnung 150.

2. Betriebsdaten der Lampe

Spannung (konstant)	: 800 V
Strom (legierungsabhängig)	: 150-180 mA
Leistung	: 130 W

Zeiten	Evakuieren	: 5 s
	Ar-Füllung	: 4 s
	Vorglimmen	: 20 s
	Messen (Analyse u. Dunkelstrom):	11 s

	Analysenzeit	: 40 s

3. Betriebserfahrung mit dem Gerät

Durch den Sputterprozeß bei geringem Argondruck belegen sich Fenster und Linse mit Abbauprodukten der Kathode (Probe) und führen zu einer Wellenlängen abhängigen Absorption, s. Bild 1.

Die Auswertung muß daher mit der Quotientenmethode $I_{\text{Elem}}/I_{\text{Fe-std}}$ mit internem Fe-Standard erfolgen. Es werden zwei Fe-Linien verwendet. Weiterhin ist eine regelmäßige Rekalibration erforderlich (1 mal pro Schicht mit 2 Proben). Die Reinigung von Fenster und Linse ist von einem eigenen Techniker einfach durchzuführen.

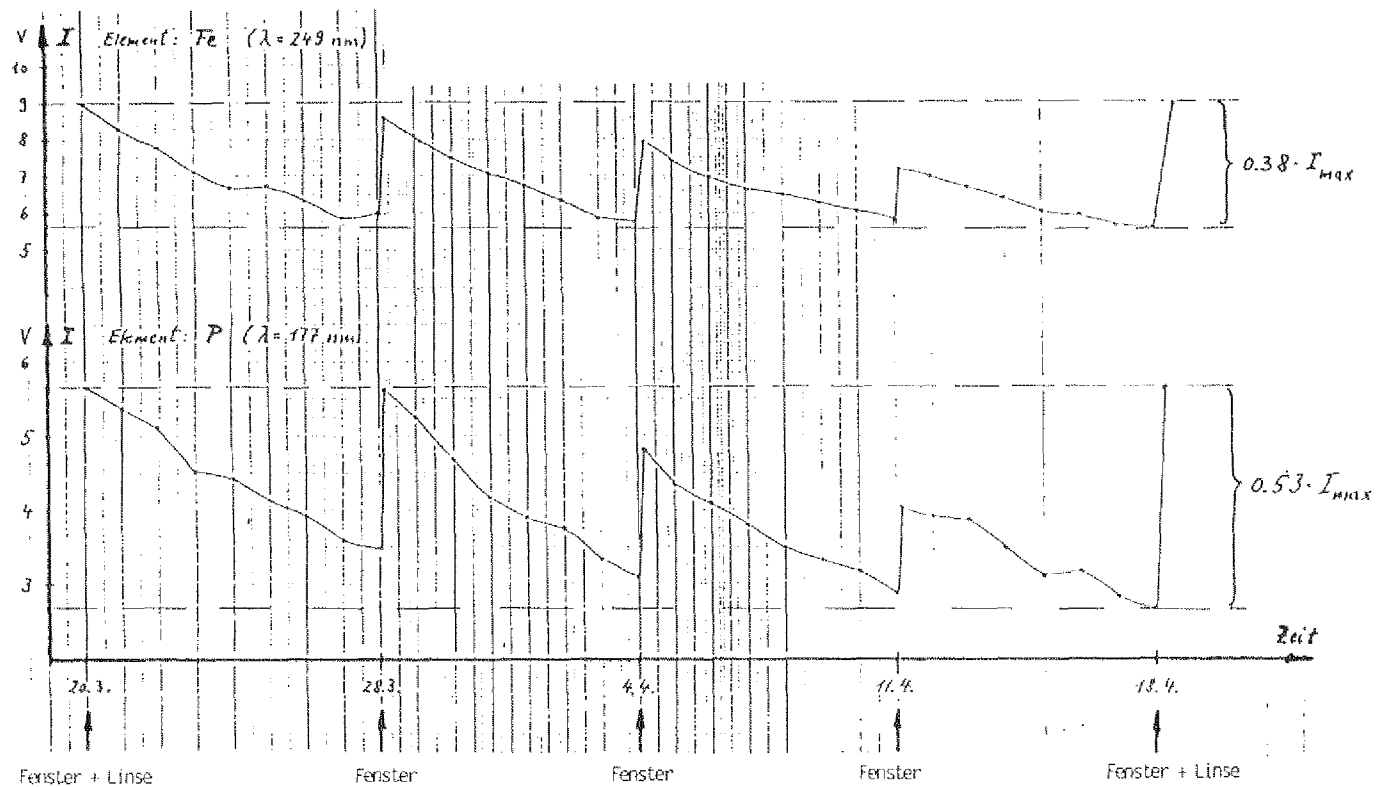


Bild 1: Intensitätsverlauf nach Linsen- und Fenster-Reinigung

Es ergeben sich folgende Wartungsintervalle:

Reinigung des Fensters : wöchentlich $\hat{=}$ 1.000 Analysen
 Reinigung der Linse : 3 wöchentlich $\hat{=}$ 3.000 Analysen
 Standzeit der Lampe
 (Auswechseln der Anode): 5 Monate $\hat{=}$ 25.000 Analysen
 Reinigung Vakuumventil :
 (Fe-Abbauprodukte) : 3-4 Monate $\hat{=}$ 15.000 Analysen

Kontrollen

- Vakuumpumpen (Ölstand)
- Kühlaggregat für Lampe
- Umluftventilatoren (Spektrometer)
- O-Ring für Probenaufgabe

Argon-Verbrauch : 1,5 Flaschen (50 L, 200 bar)/Woche

Verfügbarkeit : im 3-Schichtbetrieb: > 98 %.

4. Messergebnisse

4.1 Wiederholungsmessung

Standardabweichung s der Kurzzeit-Analysengenauigkeit für Stahl-Betriebsproben:

Element	C	Si	Mn	P	S
$\bar{c} \%$	0.14	0.32	1.15	0.02	0.007
$s \%$	0.0038	0.0046	0.0220	0.0003	0.0004
$s = \frac{s}{\bar{c}} \cdot 100$	2.7	1.4	1.9	1.5	5.7

Element	Cu	Al	Mo	Ni	Cr
$\bar{c} \%$	0.24	0.04	0.15	0.35	0.45
$s \%$	0.0032	0.0015	0.0025	0.0035	0.0037
$s = \frac{s}{\bar{c}} \cdot 100$	1.3	3.8	1.7	1.0	0.8

Je nach geforderter Analysengenauigkeit und Analysenzeit muß bei gegebener Probengüte (Homogenität, Rauhtiefe des Schliffes) ein Kompromiß für die Anzahl der Einzelbestimmungen gefunden werden, z.B. für

- Roheisen : 1 Analyse je Probe,
- Stahl : Mittelwert aus 2 Analyse je Probe.

4.2 Driftkorrektur für Roheisenanalyse

Eine geringe Produktionsstreuung der Hochöfen mit engen Analysenbereichen erlaubt eine additive Korrektur der Betriebsanalysen mit gleitenden Mittelwerten mitgeführter Standardproben:

$$c_{i \text{ korr}} = c_i + \overline{\Delta c_i}$$

$$\overline{\Delta c_i} = - \frac{1}{3} \cdot \sum_{n=1}^3 (c_{\text{Soll}} - c_{\text{Ist Stand.}})$$

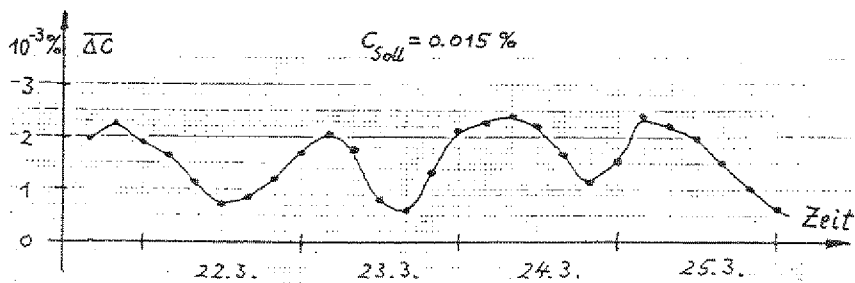
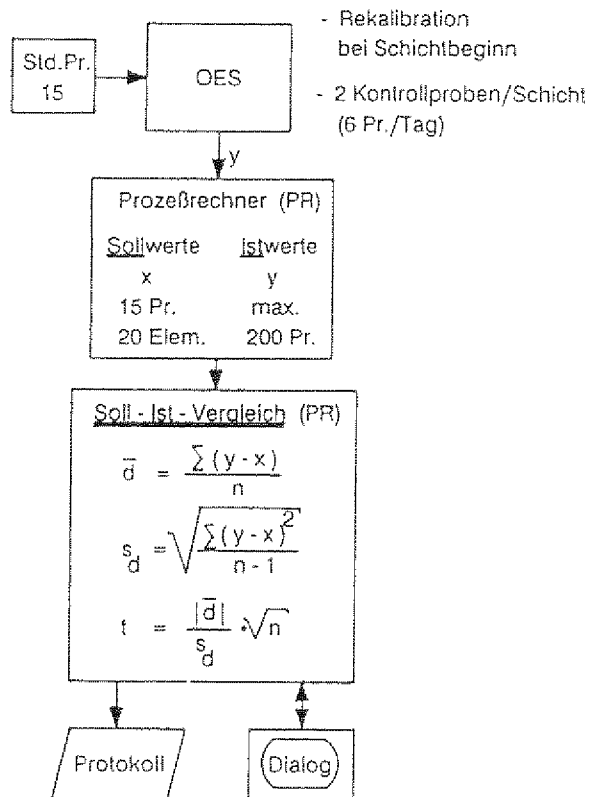


Bild 2: Kurzzeitkorrektur Δc für Nickel aus dem gleitenden Mittel der Differenz (Soll-Ist) der jeweils 3 letzten, analysierten Standardproben.

4.3 Standard-Kontrollverfahren

Zur Kontrolle des Gerätes werden täglich 6 Proben aus Sätzen von jeweils 13 Roheisen- bzw. 16 Stahlstandards rollierend gemessen. Aus den Soll- und Ist-Werten bildet der Rechner die mittlere Differenz $\bar{d}$, ihre Standardabweichung s_d und den t-Faktor.

Standard - Kontrollverfahren

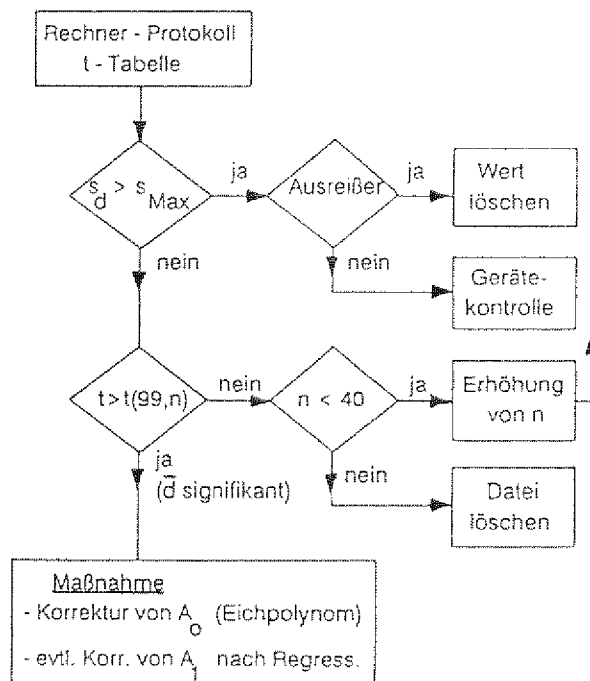


In der Vergangenheit erfolgte die Auswertung wöchentlich. Je nach Signifikanz des t-Testes wurden die Polynomkoeffizienten A_0 bzw. A_1 der Auswertefunktion korrigiert.

Entscheidung und Maßnahme

durch Laboranten

Kontrolle täglich, Auswertung nach 7 Tagen (42 Anal.)



Die Langzeitergebnisse für $\bar{d}$ und s_d sind in Bild 3 dargestellt. Man erkennt, daß $\bar{d}$ statistisch um die Nulllinie schwankt. s_d ist ein direktes Maß für die erreichbare Analysengenauigkeit.

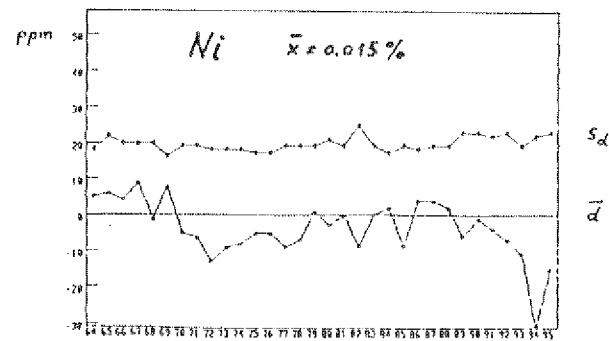
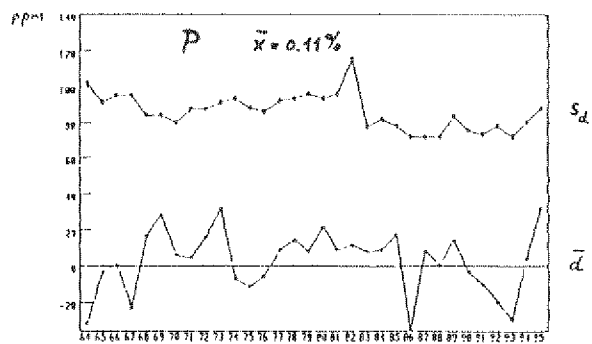
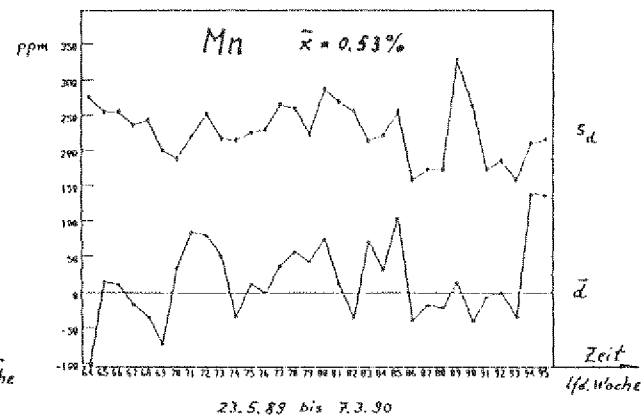
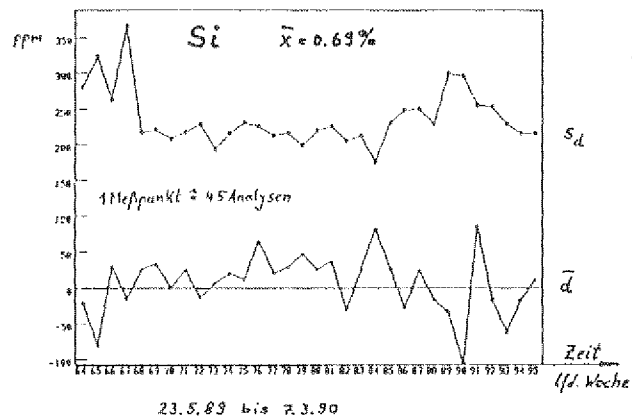


Bild 3: Langzeitverhalten des Spektrometers über 9 Monate.

Mittlere Differenz $\bar{d}$ (Istwert-Sollwert) eines Satzes von 13 Roheisenproben und ihre Standardabweichung s_d als Funktion der Zeit.

4.4 On line Driftkorrektur mit gewichteter Regression

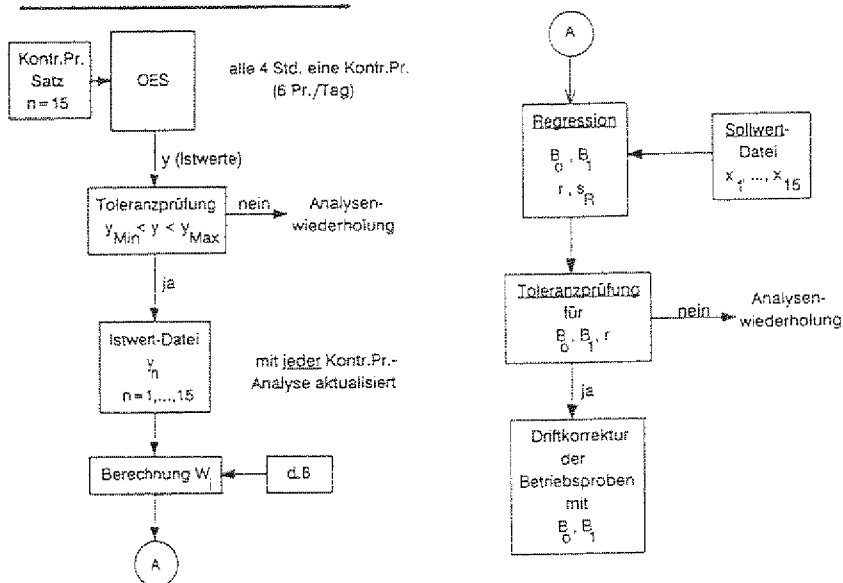
Um die Nachteile der zu späten, wöchentlichen Korrektur zu vermeiden, wird ein dynamisches Korrekturverfahren angewandt. Es dient der Korrektur von sich zeitlich ändernden Geräte-einflüssen, die durch die Rekalibration nicht erfaßt werden.

1. Jede analysierte Standardprobe wird zur Korrektur der nachfolgend analysierten Betriebsproben verwendet.
2. Durch gleitende Istwerte der jeweils 16 letzten analysierten Standardproben wird eine kurz- und mittelfristige Korrektur der Gerätedrift erreicht.

Aus einem Satz von 16 Stahl-Standardproben wird alle 4 Std. eine Probe gemessen. Nach der Analyse jeder Probe wird für jedes Element eine lineare, gewichtete Regression aus den Soll- und Istwerten berechnet.

Alle nachfolgenden Betriebsanalysen werden mit den ermittelten Regressionskonstanten B_0 und B_1 korrigiert.

Driftkorrektur mit gewichteter Regression



Gewichtete lineare Regression

$$\bar{x} = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i} \quad i = \text{Probe 1 bis } n$$

$$\bar{y} = \frac{\sum w_i y_i}{\sum w_i}$$

$$B_1 = \frac{\sum w_i \cdot (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum w_i \cdot (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Steigung})$$

$$B_0 = \bar{y} - B_1 \cdot \bar{x} \quad (\text{Achsenabschnitt})$$

Wichtung

$$w = \frac{1}{s_y^2}$$

$$s_y = \alpha + \beta \cdot y \quad \text{Standardabweichung des Analysenerfehlers}$$

Korrektur der Betriebsanalyse

$$x_{\text{kor}} = \frac{y - B_0}{B_1} \quad y = \text{Istwert Betriebsanalyse}$$

Regressionsergebnisse für die Stahlanalyse

Element	Gehalt $\bar{x}$ [%]	Reststreuung s_R [%]	$\frac{s_R}{\bar{x}} \cdot 100$
C	0.14	0.0050	3.6
Si	0.32	0.0062	1.9
Mn	1.14	0.0184	1.6
P	0.02	0.0012	6.1
S	0.007	0.0008	12
Nb	0.03	0.0010	3.3
Ni	0.35	0.0073	2.1

Regressions-Mittelwerte (N=20)
von jeweils n=16 Stahlproben

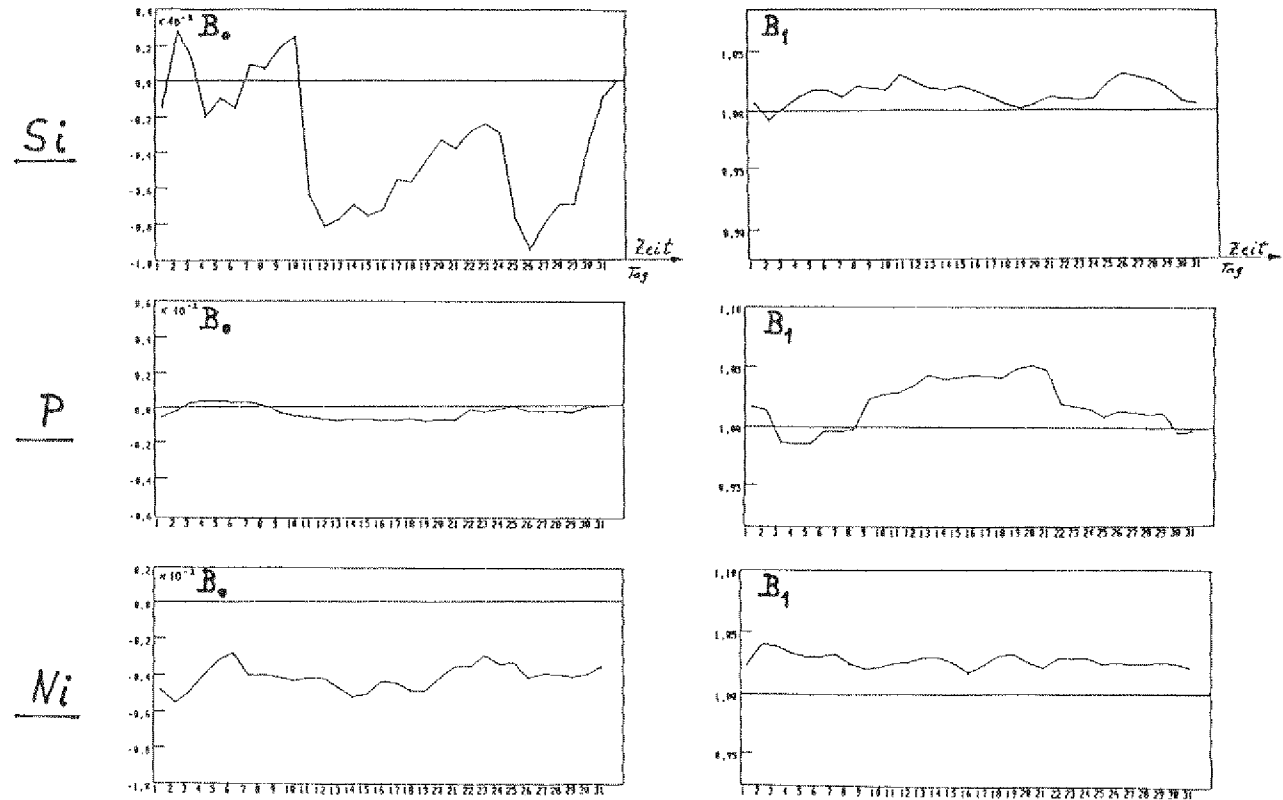


Bild 4: Driftkorrektur- Koeffizienten B_0 und B_1 für die Stahlanalyse dargestellt über der Zeitachse (31 Tage).

5. Zusammenfassung

Vorteile

- gute Reproduzierbarkeit (1 Analyse/Roheisenprobe)
- hohe Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit
- kleine Analysenfläche 8 mm Ø
günstig bei Betriebsproben mit kleinen Fehlern

Nachteile

- Einfluß der Probenstruktur auf die Bulkanalyse durch unterschiedliche Rauhtiefen beim Schleifen
z.B. bei Roheisen, weiß oder grau erstarrt
C unbrauchbar, Si hohe Reststreuung.
bei Stahl , Ferrit oder Martensit
C,Mn,Nb hohe Reststreuung.
- lange Analysenzeiten von 40 s durch langes Vorglimmen

Schlußwort

K. Laqua, Dortmund

Das in der Einladung beschriebene Konzept des Treffens konnte weitgehend verwirklicht werden. Danach sollten Glimmentladungen mit ebenen und Hohlkathoden zum Probenabbau, zur Atomisierung, Ionisierung und zur Anregung von Analyten, also als Strahlungsquellen in der optischen Atomspektralanalyse (in Emission (OES), Absorption(AAS) und Fluoreszenz (AFS)) bzw. als Atom- oder Ionenquelle in der Massenspektroskopie und in verschiedenen Spielarten der Laserspektroskopie) behandelt werden. Aus diesem weitgefaßten Themenkreis wurden zu einigen Themen keine Beiträge geliefert, z.B. zur AFS und zur Laserspektroskopie. Dies mag daran liegen, daß in der analytischen Alltagsarbeit - unbeschadet ihrer analytischen Möglichkeiten - Kombinationen von Glimmentladungen mit diesen spektroskopischen Techniken (noch) keine Rolle spielen.

Daher konzentrierte sich die Anwendung von Glimmentladungen auf die Durchschnittsanalyse von Metallen und von nichtmetallischen Pulvern, auf die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse von metallischen Werkstoffen und von nichtmetallischen Schichten. Unterscheidet man dann noch zwischen optischer und Massenspektroskopie, so ergeben sich insgesamt 8 Themen, die etwa gleich stark vertreten waren. Gegenüber früher hat einmal die Massenspektroskopie, aber auch allgemein die Analyse von nichtmetallischen Werkstoffen und Schichten sehr an Interesse zugenommen. Hier liegt auch noch ein großes Zukunftspotential, wenn man an die Bedeutung von z.B. keramischen Werkstoffen denkt und an die spezifische Vorzüge der Glimmentladungen für derartige Analysenaufgaben. Die direkte Analyse dieser Materialien, also nicht auf dem Umweg über Metallpulverpreßlinge, sollte möglich sein, bleibt aber eine Herausforderung für künftige Entwicklungen.

Während in der Durchschnittsanalyse, also unter Gleichgewichtsbedingungen, Glimmentladungsverfahren sich durch besonders einfache Kalibrierung auszeichnen, ist diese bei der Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse unter Nichtgleichgewichtsbedingungen schwierig und auch noch unzureichend erforscht. Um so verdienstvoller sind zwei erfolversprechende Beiträge zu diesem Thema.

Den wachsenden Anforderungen an das Nachweisvermögen kommen Weiterentwicklungen sowohl von Hohlkathodenverfahren als auch von Verfahren mit ebener Kathode entgegen. Dabei erscheint die Anregung des durch eine Glimmentladung erzeugten atomaren Probendampfes in einer Mikrowellenentladung als besonders aussichtsreich sowohl für die Spurenbestimmung als auch für die Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse.

Die Kenntnisse über wesentliche Vorgänge im Glimmentladungsplasma werden nur dank der Arbeit weniger, wenn auch effizienter Forschungsgruppen stetig erweitert. Ein Beispiel hierfür ist auch auf diesem Anwendertreffen zu finden. Insgesamt ist die geringe Anzahl von grundlegenden Arbeiten zur Physik der Glimmentladungen als analytische Anregungsquelle bedauerlich, etwa im Vergleich mit den zahlreichen Untersuchungen über Bogen- und Funkenentladungen in der Vergangenheit.

Über die erstmals zahlreiche und sehr aktive Teilnahme von Damen und Herren aus der DDR herrschte allgemein große Freude.

In der Schlußdiskussion wurde die Frage nach einer Fortsetzung der Anwendertreffen als strikt methodenorientiert beim gegenwärtigen Entwicklungsstand allgemein bejaht. Von Fall zu Fall soll in Zukunft aber jeweils erneut über eine Fortsetzung der Reihe in der gegenwärtigen Form oder gegebenenfalls Anbindung an andere, auch problemorientierte Veranstaltungen entschieden werden. Dabei sollte auch an die in der

DDR organisierte Arbeitsgemeinschaft Glimmentladungsspektroskopie und deren Zukunft gedacht werden. Der Deutsche Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie DASp, der als Mitveranstalter dieses Treffen tatkräftig, u.a. durch die Vergabe von Stipendien, gefördert hat, wird sich um diese Dinge kümmern. Es ist beabsichtigt, das nächste Treffen in Verbindung mit der nach sechs Jahren 1992 wieder in Deutschland stattfindenden 19. Spektrometertagung einzuberufen, also ähnlich wie 1986 bei Gelegenheit der 16. Spektrometertagung. Zeit und Ort sind noch nicht bekannt.

Vorbereitung, Organisation und Durchführung der Veranstaltung waren beim Tagungsbüro des Forschungszentrums Jülich und bei Prof. Nickel und seinen Mitarbeitern in besten Händen, der äußere Rahmen konnte nicht besser gewählt sein. Dem Vorstand des Forschungszentrums Jülich wurde für seine großzügige Förderung und Unterstützung auf der Schlußsitzung im Namen der Teilnehmer herzlich gedankt.

Liste von empfohlenen Bezeichnungen zur Atomspektalanalyse.

Zusammengestellt und kommentiert von K. Laqua, Dortmund.

1. Unterlagen

Den Empfehlungen liegen zugrunde:

1.1 Das SI-Maßsystem

1.2. "IUPAC-Recommendations",

insbesondere die Serie "Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis". Sämtliche bisher erarbeiteten 9 Teile sind in Pure and Applied Chemistry veröffentlicht, z.T. auch in Spectrochimica Acta und in Applied Spectroscopy.

1.3. DIN-Normen und Norm-Entwürfe,

insbesondere DIN 1310; DIN 1319; DIN 5030 Teil 2, Teil 3 u. Teil 5; DIN 5031 Teil 1 u. Teil 7; DIN ISO 5725; DIN 32 645; DIN 38 402 Teil 43; DIN 38 406 Teil 22; DIN 51 001 Teil 2; DIN 51 008 Teil 2; DIN 51 401 Teil 1; DIN 51 418 Teil 2; DIN 55 350 Teil 34; DIN 55 302 Teil 1; DIN 55 350 Teil 11; DIN 55350 Teil 13.

2. Einleitung

Unkenntnis, Ungenauigkeiten, Laborjargon und Nachlässigkeiten sind die Ursachen für fehlerhafte Bezeichnungen und Fehlinterpretationen. Daher soll eine Reihe von Begriffen, die besonders oft falsch oder zumindest nicht ganz richtig verwendet werden, hier zusammengestellt und erläutert werden. In einigen Fällen hat der Autor sich nicht an veröffentlichte Empfehlungen oder Normen gehalten. So hält er die Einführung des Begriffes **Erkennungsgrenze** (DIN 55 350 Teil 34, Entwurf August 1989) anstelle von Nachweisgrenze für überflüssig und unglücklich. Die Chancen für eine allgemeine Annahme sind daher gering, auch wenn man bedenkt, daß es ohnehin Jahrzehnte gedauert hat, bis sich das Konzept und die Bezeichnung von H. Kaiser durchgesetzt haben. Gegen DIN 32 645, Entwurf Januar 1990 ist u.a. einzuwenden, daß sich dieser Normentwurf im wesentlichen auf lineare Kalibrierfunktionen beschränkt, was in dem anspruchsvollen Titel leider nicht zum Ausdruck kommt.

3. Grundbegriffe

Spektroskopie: 1. Allgemeiner Oberbegriff und wenn keine deutliche Differenzierung beabsichtigt ist (stimmt also immer!); 2. Beobachtung und visuelle Auswertung von Spektren mit einem dispersiven Spektralapparat (Spektroskop)

Spektrographie: gleichzeitige, kontinuierliche Erfassung eines Spektrums mit einem dispersiven Spektralapparat auf einer photographischen Schicht (Spektrograph)

Spektrometrie: (photoelektrische) Messung mit einem dispersiven oder Interferenzspektralapparat (hat keinen höheren wissenschaftlichen Rang als der allgemeine Begriff Spektroskopie, wie manche vielleicht glauben.)

(optische) Strahlung: räumliche Ausbreitung von Energie durch elektromagnetische Wellen im Wellenlängengebiet von 100 nm bis 1 mm.

Optische Atomemissionsspektroskopie: bisher keine einheitliche Kurzbezeichnung. Die den Abkürzungen AAS und AFS entsprechende AES wird leicht mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie verwechselt, daher Tendenz zu OES (Optical Emission Spectroscopy). Einzige Verwechslungsmöglichkeit: enthält sowohl die entsprechende Emissions- als auch die Molekülspektroskopie.

Licht: optische Strahlung im Sichtbaren Spektralgebiet von 380 nm bis 780 nm. Die Bezeichnung Strahlung ist in der optischen Atomspektalanalyse also immer richtig, Die Bezeichnung Licht ist fast immer falsch.

Gebräuchliche physikalische Strahlungsgrößen:

- die Strahlungsquelle betreffend

Strahlungsenergie Q , Einheit: J

Strahlungsleistung Φ , Einheit: W

Strahldichte L , Einheit: $\text{W m}^{-2}\text{sterad}^{-1}$

Strahlstärke I , Einheit: W sterad^{-1}

- den Strahlungsempfänger betreffend

Bestrahlungsstärke E , Einheit: W m^{-2}

Bestrahlung H , Einheit: J m^{-2} .

Intensität: allgemeiner Oberbegriff für strahlungsphysikalische Größen, z.B. die vorstehend aufgeführten, wenn der exakte Begriff nicht benutzt werden soll oder kann. Bei Gebrauch des oft benutzten Formelzeichens I ist zu beachten, daß es eigentlich bereits offiziell für die Strahlstärke vergeben ist. Ausdrücke wie Leuchtdichte, beleuchten sind meistens falsch und sollten durch bestrahlen, Strahldichte usw. ersetzt werden.

Spektrale physikalische Strahlungsgrößen sind die nach der Wellenlänge oder Frequenz differenzierten Größen, z.B. **Spektrale Strahlungsleistung** $\Phi_\lambda = d\Phi/d\lambda$, Einheit W nm^{-1} .

Auf Photonen (oder Strahlungsquanten) bezogene Strahlungsgrößen werden mit dem Index p versehen, z.B. **Photonenstrom** Φ_p , Einheit s^{-1} .

4. Quellen

-quelle (engl. source): Vorrichtung zum Erzeugen von Strahlung, Atomen, Ionen (der vollständige Ausdruck dann z.B.: **Ionenquelle**), Molekülen etc.

Glimmentladungsquelle: Strahlungsquelle, in der Glimmentladungen zur Erzeugung von Strahlung, freien Ionen etc. verwendet werden. Vorgeschlagene Abkürzung: GDS (glow discharge source).

(**Glimmentladungslampe** (GDL)) ist falsch. Der Ausdruck -lampe ist Vakuum- oder Niederdruckquellen in abgeschmolzenen Gehäusen vorbehalten, daher gegebenenfalls **Hohlkathodenlampe** (HKL) als Strahlungsquelle in der AAS, aber auch bei entsprechender Konstruktion: **Hohlkathodenquellen** (HKS) in der OES.

Für andere Quellen gilt sinngemäß: **Funkenquelle**, **Funkenanregung**, **Gleichstrombogenquelle**, **Induktiv angekoppeltes Plasma** (ICP) usw. Völliger Unsinn (pseudowissenschaftlich) ist die Reservierung der Bezeichnung Plasmaanregung für die letztgenannte Quelle, da zumindest in der OES bei allen üblichen Quellen in einem Plasma angeregt wird.

Strahlungsquelle (Kurzbezeichnung nach DIN 5031 Teil 7: **Strahler**): Quelle zur Erzeugung von Strahlung. Auch der Ausdruck **Anregungsquelle** ist richtig und üblich. **Lichtquelle** ist beschränkt auf sichtbare Strahlung, also auf Licht, wird daher fast immer falsch benutzt.

5. Proben

Phase: homogene gasförmige, flüssige oder feste Stoffportion

Mischphase: aus mehreren Stoffen bestehende Phase

Gasgemisch: gasförmige Mischphase

Lösung: flüssige Mischphase

Massenanteil der Stoffportion i : $w_i = m_i/m$, anzugeben in g/kg, $\mu\text{g/g}$, ng/g.

Die Einheitsangaben in Zähler und Nenner sollen nicht herausgekürzt werden, also keine Angaben als ppm, ppb, %. Hier sei auch an die offenbar unausrottbar falsche

Verwendung des griechischen μ (vor allem durch Physiker) als eine Längeneinheit erinnert. Dieser Buchstabe bezeichnet lediglich die Dezimalfraktion 10^{-6} . Es heißt daher korrekt μm , μg , μl . In diesen Zusammenhang gehört auch die mehr oder minder lustige Weiterverwendung des Torr als Einheit für den Druck anstelle des Pascal.

Volumenanteil der Stoffportion i: $\varphi_i = V_i/V_0$ mit Angaben in ml/l, kg/m^3 etc., wobei V_0 das Gesamtvolumen vor dem Mischen ist.

Massenkonzentration der Stoffportion i: $\beta_i = m_i/V$, Angabe in g/l, ng/ml etc. Eine Kürzung der Einheiten in Zähler und Nenner ist ganz und gar unzulässig. Angaben wie ppm oder % sind schlicht Unsinn.

Volumenkonzentration der Stoffportion i: $\sigma_i = V_i/V$, wobei V das Gesamtvolumen nach dem Mischen ist.

Das altbekannte Symbol c ist nunmehr der **Stoffmengenkonzentration der Stoffportion** i vorbehalten: $c_i = n_i/V$, anzugeben z.B. mit mol/l.

Gehalt dient als Oberbegriff für die qualitative Beschreibung von Mischphasen.

Analysenprobe: Aus dem zu analysierenden Material durch Verarbeitung oder Präparation hergestellte Probe für den Einsatz im Spektrometer.

Referenzprobe: Probe mit genau bekannter Zusammensetzung, entweder aus hochreinen Materialien synthetisiert oder aus analysierten anderen Proben ausgewählt und zertifiziert.

Kalibrierprobe: Referenzprobe, die zur Erstellung einer Kalibrierfunktion benützt wird.

Rekalibrierprobe: Probe, die benützt wird, um in bestimmten Zeitabständen geringfügige Änderungen im Gerätezustand zu kompensieren.

Bezeichnungen wie Eichprobe, Standardprobe, Eichstandard sind überflüssig und entsprechen weder nationalen noch internationalen Empfehlungen und Normen.

6. Kalibrieren und Auswerten

Kalibrieren: Messen der Kalibrierproben und Ermittlung der **Kalibrierfunktion** als funktionale Abhängigkeit der Meßgröße vom Gehalt. Die graphische Darstellung ist die **Kalibrierkurve**. Die Bezeichnung Eichen ist nicht mehr üblich. Die zur Kalibrierfunktion inverse Funktion ist die **Auswertefunktion**, die, wenn explizit gegeben, durch die **Auswertekurve** dargestellt werden kann. Der Vorgang wird **Auswerten** genannt.

Empfindlichkeit:

- auf den Strahlungsempfänger bezogen:

Wert der Ausgangsgröße dividiert durch den Wert der Eingangsgröße (Output/Input).

- auf die Analyse bezogen:

Steigung der Kalibrierkurve; bei linearer Kalibrierfunktion: Steigung der Kalibriergeraden, sonst der Differentialquotient (wobei der zugehörige Gehalt anzugeben ist).

Nachweisgrenze: Gehalt, der über die Auswertefunktion aus dem mit vorgegebener Irrtumswahrscheinlichkeit über dem Rauschen der maßgeblichen Rauschquelle (z.B. des Blindwertes) noch nachweisbaren Meßwert ermittelt wird. Ist nicht mit der Empfindlichkeit zu verwechseln. Bei linearer Auswertung ist die Nachweisgrenze dem Quotienten aus Rauschen (noise), beschrieben durch eine Standardabweichung, z.B. der Blindwertmessung), und der Empfindlichkeit proportional. Man findet oft komplexe Weltformeln, die bei der Ermittlung der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens die gesamte Kalibrierung einbeziehen. Ihr Gültigkeitsbereich wird oft überschätzt. Es müssen z.B. die folgenden Voraussetzungen gegeben sein:

- lineare Kalibrierung,

- Homoskedastizität (Homogenität der Varianzen) d.h. gleiche Standardabweichung bei verschiedenen Gehalten, selten erfüllbar,

- Annahme einer Gaußverteilung der Meßwerte: nicht selbstverständlich.

Diese Bedingungen sind zwar bekannt und werden auch in einschlägigen Publikationen aufgeführt. In der Praxis wird es dem Analytiker oft nicht möglich sein, die dafür notwendigen zeitraubenden Untersuchungen durchzuführen. Die von Heinrich Kaiser befürwortete strikte Trennung der verhältnismäßig einfach zu ermittelnden Nachweisgrenze für die Meßgröße von der Umwandlung in die Nachweisgrenze für den Gehalt

über die Auswertefunktion mit ihren spezifische Einflüssen hat unleugbare Vorzüge.

Nachweisvermögen: Allgemeiner Begriff zur qualitativen Einordnung eines Analysenverfahrens, Oberbegriff von ähnlicher Art wie Intensität oder Gehalt.

Bestimmungsgrenze: bezeichnet meist die **untere Grenze**, oberhalb der eine vorgegebene Präzision erreicht wird. Sie ist nicht von ähnlich grundsätzlicher Art wie die Nachweisgrenze und muß jeweils genau vereinbart werden. Bei manchen spektroskopischen Verfahren gibt es auch eine **obere Bestimmungsgrenze**, z. B. bei allen auf Absorption von Strahlung beruhenden Verfahren mit der Extinktion als Meßgröße. Ein Beispiel ist die AAS. Der Bereich zwischen den beiden Bestimmungsgrenzen wird im Englischen auch 'analytical range' bezeichnet. Entsprechend könnte der Begriff 'nutzbarer Gehaltsbereich' definiert werden.

Von geringer Aussagekraft und daher nicht empfohlen ist dagegen die Bezeichnung 'dynamischer Bereich'.

7. Spektralapparate:

Auflösungsvermögen: wichtigste Kenngröße zur Charakterisierung $R = \lambda/\delta\lambda$.

Auflösung: kleinster erkennbarer Wellenlängenunterschied $\delta\lambda$. Es muß zwischen den theoretischen und den praktischen Werten unterschieden werden.

Dispersion: Aufspreizung nach einer bestimmten Kenngröße, z.B.:

- **Materialdispersion** $d\lambda/dn$: der Wellenlänge nach dem Brechungsindex
- **Lineardispersion** $d\lambda/dx$: der Wellenlänge geometrisch nach der Länge, meist senkrecht zur Strahlrichtung
- **Reziproke Lineardispersion** $dx/d\lambda$, Kehrwert der Lineardispersion, meist in cm/nm angegeben. Darf nicht mit der Lineardispersion verwechselt werden.

Optischer Leitwert G : Kenngröße zur Beschreibung des Transports von Strahlungsleistung $\Phi = G L$ (siehe 'physikalische Strahlungsgrößen') durch den Spektralapparat, näherungsweise Produkt aus dem Quadrat des Brechungsindex n , dem räumlichen Öffnungswinkel vom Eintrittsspalt her gesehen F_2/f^2 und der Eintrittsfläche F_1 des Spaltes, also: $G = n^2 F_1 F_2 / f^2$.

Faseroptik: aus ein oder mehreren Fasern bestehendes, für die betreffende Strahlung durchlässiges optisches Element zum verlustarmen Transport von Strahlungsleistung infolge von Totalreflexion. In den meisten Fällen keine Glasfasern.

8. Bewertung

Standardabweichung: Rechenvorschrift zur Ermittlung einer statistischen Kenngröße, Symbol σ , Quadratwurzel aus der Varianz V .

Schätzwert der Standardabweichung bei endlicher Anzahl von Messungen, Symbol s . Die Standardabweichung ist unabhängig von einer bestimmten Verteilung und erlaubt allein keine Vorhersage über einen bestimmten **Vertrauensbereich**. So ist etwa die Bezeichnung: 1σ Vertrauensbereich irreführend. Hier ist nämlich bereits unter Annahme einer bestimmten, allerdings nicht angegebenen Verteilung die Standardabweichung mit einem Faktor, z.B. einem t -Wert, in diesem Fall 't' zur Festlegung eines Vertrauensbereiches multipliziert worden.

Wiederholstandardabweichung, die in ein und demselben Laboratorium unter Wiederholbedingungen ermittelte Standardabweichung (nach älteren Definitionen: statistischer Fehler) ist das Maß für die **Präzision** des Verfahrens,

Richtigkeit: bezeichnet den Einfluß von systematischen Abweichungen (Fehlern).

Genauigkeit: umfaßt Präzision und Richtigkeit.

Vergleichsstandardabweichung: dient dem Vergleich von Analysenverfahren unter Vergleichsbedingungen zwischen verschiedenen Laboratorien.

Relative Standardabweichung σ_r bzw. s_r oder auch **Variationskoeffizient:** durch den Erwartungswert (meist Mittelwert) dividierte Standardabweichung. Die oben genannten IUPAC recommendations (Teil 2) empfehlen den ersten Begriff mit der Maßgabe, daß er als Dezimalfraktion angegeben werden soll, also nicht in %, um Verwechslungen mit Gehaltsangaben zu vermeiden. (Diese Verwechslungsgefahr ist neuerdings gering, da

Gehaltsangaben (siehe 'Proben') nicht mehr in % angegeben werden sollen.) In DIN Normen erscheinen beide Begriffe mit neuerlicher Präferenz für 'Variationskoeffizient'. Oft werden beide Begriffe überhaupt nicht genannt. Der Autor bevorzugt den ersten Begriff, da die Bezogenheit der Größe leicht durch den Index r dargestellt werden kann, ohne daß ein völlig neues Symbol eingeführt werden muß wie im Falle des Variationskoeffizienten, von möglichen Verwechslungen mit der Varianz abgesehen. In jedem Fall ist es zweckmäßig anzugeben, worauf sich eine Standardabweichung bezieht, also z.B. $c(\beta_i)$ als Standardabweichung der Massenkonzentration der Stoffportion i oder $s_r(w_i)$ als Schätzwert der relativen Standardabweichung des Massenanteils i .

Irrtumswahrscheinlichkeit, Symbol α , bedeutet, daß in α % (z.B. 5%) der Fälle das Analyseergebnis außerhalb des Vertrauensbereiches liegen wird. **Vertrauensniveau** (früher Signifikanzniveau), Symbol $1 - \alpha$, legt den Vertrauensbereich fest

Erwartungswert ist im allgemeinen der arithmetische Mittelwert

Regression (und Korrelation): Zur Durchführung und Bewertung von Kalibrierung und Auswertung dienen Regressions- und Korrelationsverfahren. Erfolgt die Kalibrierung mit Kalibrierproben, die in diesem Zusammenhang als fehlerfrei und genau bekannt angenommen werden, so sind Regressions- und nicht Korrelationsverfahren anzuwenden. Als Gütekriterium dient daher folgerichtig die Reststandardabweichung der Regressionskurve für die Kalibrierung, nicht aber der Korrelationskoeffizient r , so eindrucksvoll auch gegebenenfalls ein r mit vielen Neunen aussehen mag, und wie schwer sich manche Analytiker von dieser lieb gewonnenen Güteziffer auch trennen mögen.

Konferenzen des Forschungszentrums Jülich

- 1 Technik und Gesellschaft
Vorträge eines Seminars veranstaltet von der
Programmgruppe Mensch, Umwelt, Technik
des Forschungszentrums Jülich GmbH
W. Fischer, L. Hennen, W. Kirstein, G. Schleser, G. Stein, Ch. Wandrey,
P.M. Wiedemann (1990)
- 2 Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie
Jülich, 25. - 26. April 1990, Tagungsbericht
herausgegeben von J. Rottmann (1990)

