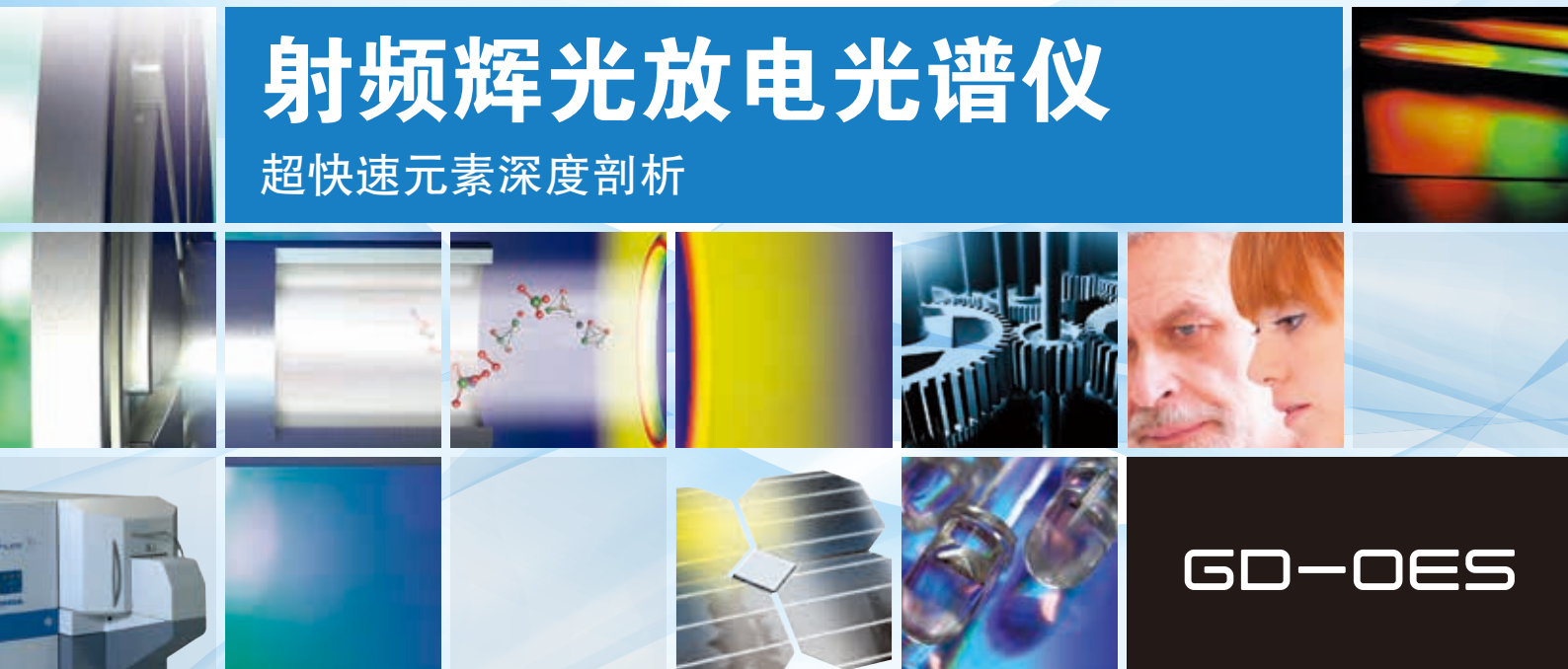


射频辉光放电光谱仪

超快速元素深度剖析



GD-OES



脉冲式射频辉光放电光谱仪

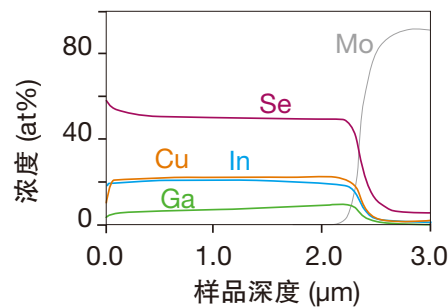
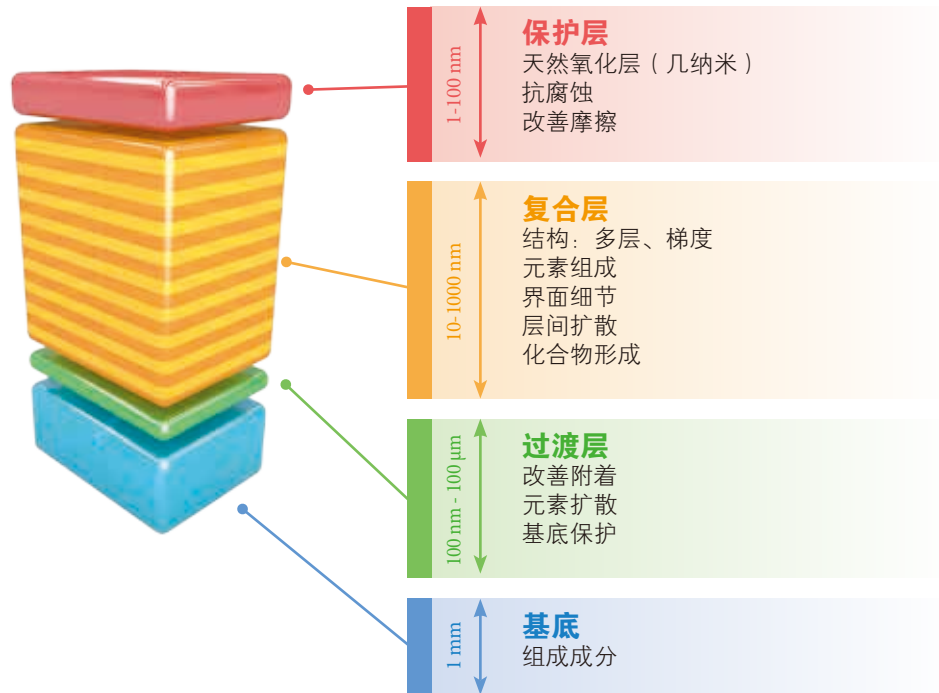
现在，大多数的材料都是多层结构，比如太阳能电池、LED、硬盘、锂电池电极、镀层玻璃等。它们表面经过特殊处理或采用了先进镀层来改善材料性能，如提高耐腐蚀能力。

脉冲式射频辉光放电光谱仪是一款用于镀层材料研究、过程加工和控制的理想分析工具。它可对薄/厚膜、导体/非导体进行超快速元素深度剖析，并且对所有的元素都有高的灵敏度。

顾名思义，该技术结合了脉冲式射频供电的辉光放电电源和高灵敏度的发射光谱仪。前者具有高精度分辨率，可对样品分析区域进行一层层剥蚀；后者可助您实时监测所有感兴趣的元素。

GD-Profilers系列拥有两款型号：GD-Profiler 2与GD-Profiler HR脉冲式射频辉光放电光谱仪，可以满足不同的测试需求。

可对几纳米到150微米以上的镀层做定量元素深度剖析



分析时间: 2分钟
溅射坑直径: 4mm

脉冲式射频辉光放电光谱仪对CIGS薄膜太阳能电池中吸收层的深度剖析结果

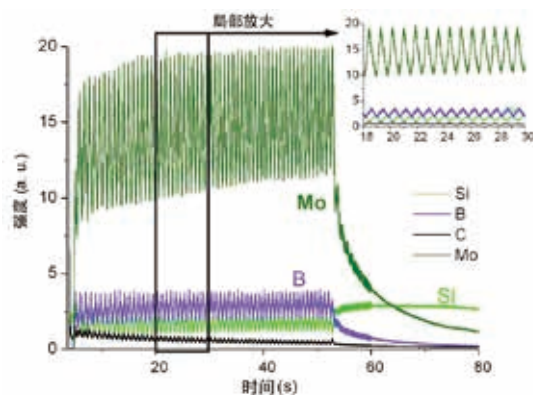
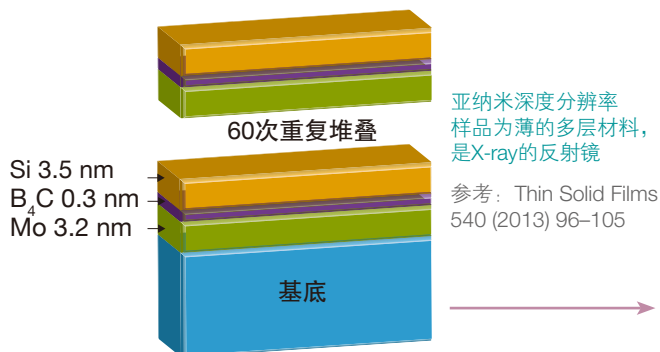
国际认可技术

辉光放电光谱技术在材料科学领域展现了强大的活力，如ISO/TC 201已为表面分析发布3个GDS国际标准；市面上已出版了5本相关参考书，并且每年发表60篇以上含有GDS数据的科技论文。

快速、高深度分辨率

脉冲式射频辉光放电光谱仪典型的剥蚀速率为微米/分钟（即：2-10nm/s），可快速测试多个样本，反馈及时。该特点使其可用于优化和控制蒸发的每个阶段（沉积或退火过程），并快速应对任何观察到的变化。

先进的脉冲式射频辉光源和超快速检测能力的光学系统，使脉冲式射频辉光放电光谱仪具有了纳米级甚至亚纳米级的深度分辨率。



适用于所有元素

高灵敏度和超快速光学检测系统使其可以同时检测所有感兴趣元素的深度分布；发射谱线范围从VUV（H和同位素D的谱线在120nm附近，O在130nm等）到IR的锂（670nm）和钾（766nm）。

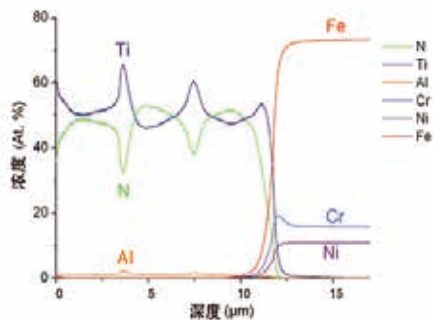
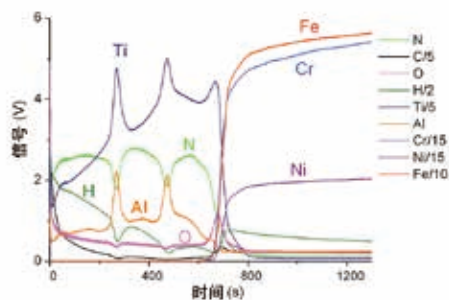


发射光谱

薄/厚膜的定量深度剖析

表面灵敏技术（XPS或SIMS）分析速度很慢并且仅能分析1微米以内的镀层。对于较厚的镀层，虽然可以使用SEM EDX测试横截面，但需要繁复的样品制备而且不能测试轻元素。脉冲式射频辉光放电光谱可快速溅射十几微米以测试所有元素，薄/厚膜均适用。

具备独特性能的脉冲式射频源结合发射光谱仪可使主体效应最小化。通过标准曲线，可将测试所得的定性曲线（强度vs.时间）转化为定量深度曲线（浓度vs.深度）非常方便。



PVD镀层深度剖析
（左图：定性曲线，
右图：定量曲线）

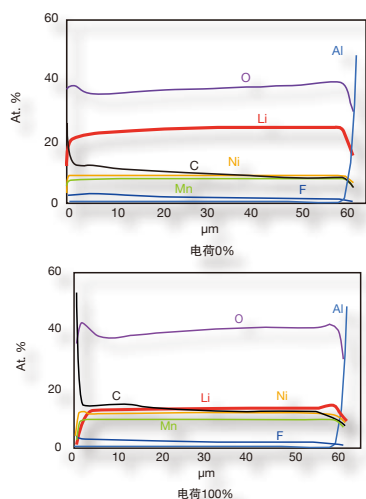
多维度表征材料

锂电池：正/负电极

厚层、脆性样品的处理方案

辉光放电光谱仪可以轻松测得锂电池电极中各种元素的深度分布。HORIBA已开发了多种样品处理方案，如专利锂钟附件——可保护对空气敏感的样品；UFS（超快速速溅射）专利系统——可确保正负电极的溅射速度相同。

参考：HORIBA应用文献

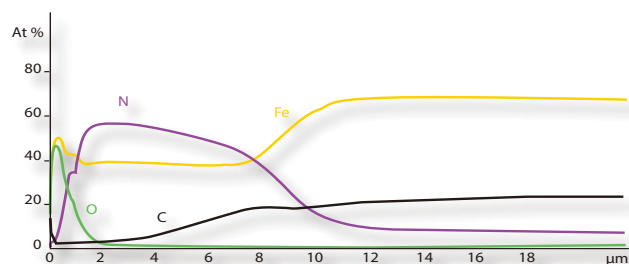


渗氮

GDS结果与机械测试结果一致

脉冲式射频辉光放电光谱数据可跟踪N和C的深度分布，与其它所有元素控制渗氮过程，并且与硬度测试结果一致。

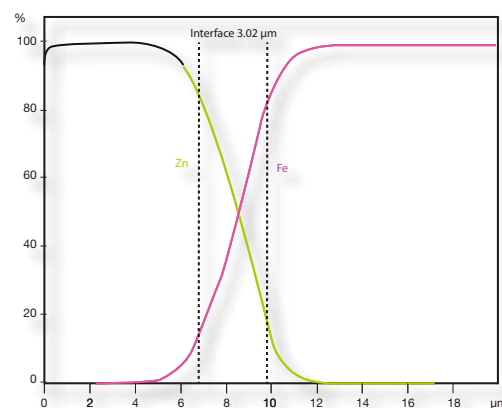
参考：G. Mancuso, Colmegna, 第四届国际GD Day



锌镀层

符合ISO 16962

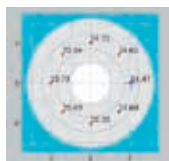
这是第一个适用于辉光放电的ISO标准，可控制组成、厚度、镀层重量以及生产过程中重点污染物的跟踪测定。



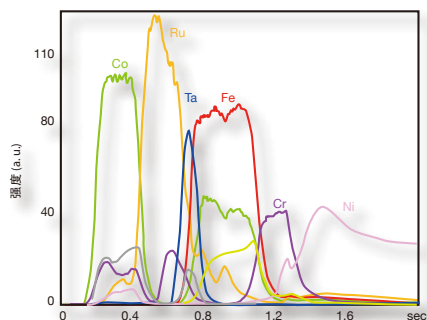
硬盘

深度分辨率、均匀性验证

100nm的硬盘表面内含有多达18层的功能镀层。脉冲式射频辉光放电光谱仪非常适用于表面区域内每个沉积层厚度的重复性评价。



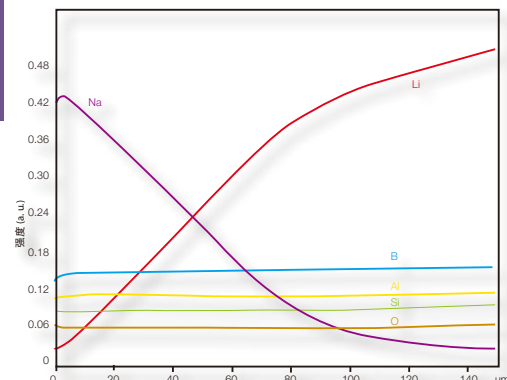
参考：S. Liang, Seagate, 第六届国际GD Day*



玻璃中的阳离子交换

玻璃中深层溅射坑

脉冲模式下可在玻璃上获得140微米深的溅射坑而不产生热效应。

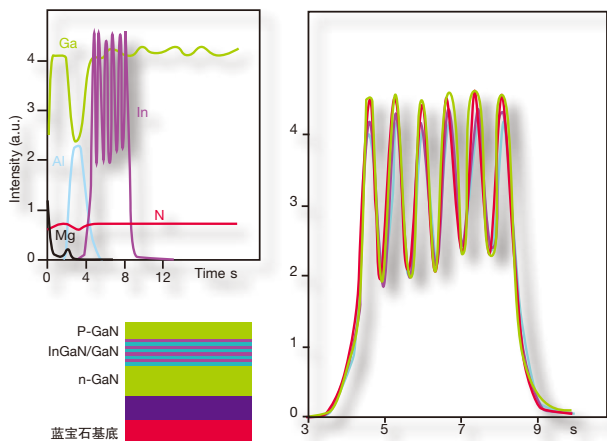


LED

沉积过程控制

脉冲式射频辉光放电光谱仪是快速控制LED活性镀层的理想工具，它为快速反馈过程参数飘移提供了可能。

参考：HORIBA应用文献

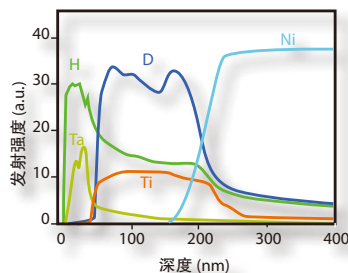


氢

GDS是少数几个可以测试元素H的技术之一

因辉光放电光谱仪具有卓越的光谱分辨率，而且可同时测定元素H和其同位素D，非常适用于核研究领域。

参考：Fusion Engineering and Design 87 (2012) 1091– 1094

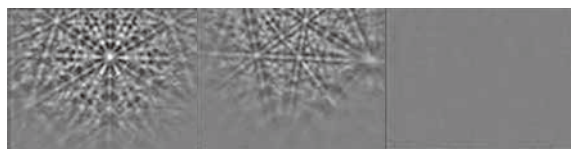


GD SEM/EBSD

揭示了材料的结构

样品制备对于EBSD测试至关重要，下面是WC样品的EBSD测试结果。左：GDS制样（3秒钟）；中：标准化化学抛光（5小时）；右：镜面抛光。

参考：M. Penoy, Ceratizit, 第六届国际GD Day*



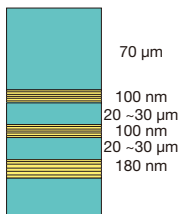
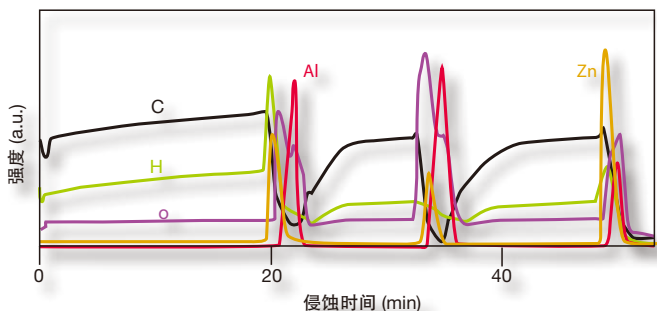
GD: 10W - 3 sec

CP: 5 hours

机械抛光

聚合物，专利“UFS”

聚合物的超快速溅射



UFS专利技术可对聚合物分子层进行超快速溅射，不仅增强了信噪比而且能够在超高深度分辨率下测试包埋在厚聚合物下的镀层。左侧为DVD样品结构示意图，待测镀层为70微米厚聚合物层下100纳米厚的6个功能镀层。

*GD Day 每两年举办一次，聚集了全世界对GDS在材料表面和深度剖析的各领域感兴趣的实验工作者和研究人员。会议报告由GDS用户准备，涉及的应用主题非常广泛。GD Day为所有参会者提供了了解仪器最新发展的机会，同时也为所有参会者提供了建立关系、创建合作项目或交换样品的机会。

更多应用

脉冲式射频辉光放电光谱仪还可以测试太阳能电池、表面腐蚀、Ag-TiCN生物活性镀层、储氢材料、激光表面处理、合金和化合物、氧化物和氮化物、薄和厚膜等。

详细内容请参考我们的应用资料、公开文献以及GD-Day*的报告。

独特的光源设计

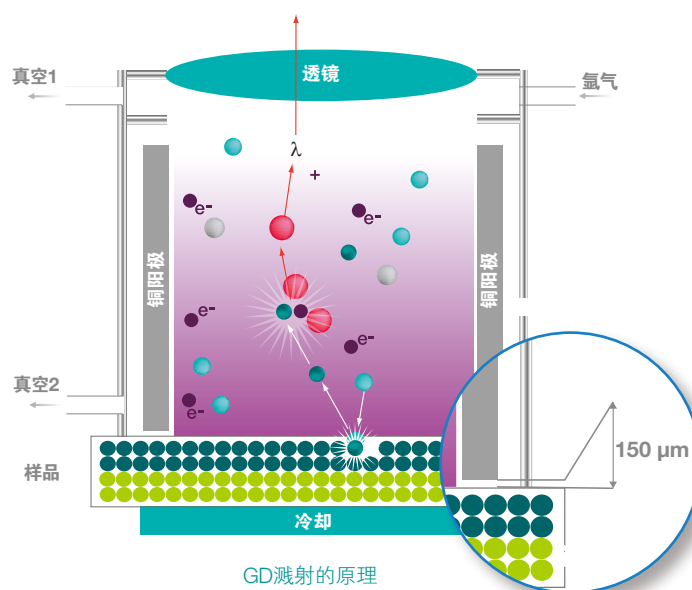
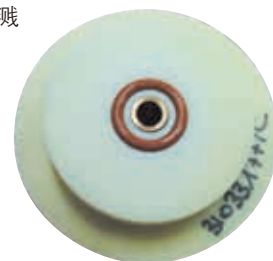
辉光源原理

辉光源是仪器操作的核心，具有以下特点：

- 辉光源的操作非常简单，样品待测面只需要面向铜阳极并覆盖住红色O型圈即可。等离子体在铜阳极内部产生。
- 辉光放电是一种低压等离子体，无需超高真空，分析依赖非常低流速 ($< 0.3 \text{ Vmn}$) 的高纯等离子体，通常是氦气。
- 当使用高能非脉冲模式测试样品时，循环冷却系统完全可以确保样品的冷却。
- 样品室非常宽敞，最大可分析A4纸大小的样品。无法覆盖O型圈的小样品、不平整样品或多孔样品则可以选择相应的附件和解决方案。
- 等离子体不仅可以将样品一层层剥蚀，还可以激发被溅射的粒子。这是一个动态过程，可实时提供深度剖析结果。

灵敏度与溅射速度直接相关，单位时间内进入等离子体的物质越多，被收集到的信号越多。

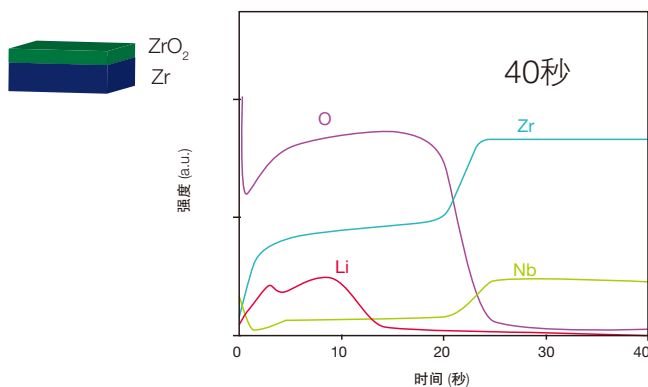
- 溅射和激发机制在空间上分离，溅射依赖材料，而激发几乎不依赖材料，它在气相中进行。相较于二次离子质谱，该技术的优势非常大，即无基体效应，而且便于定量分析。



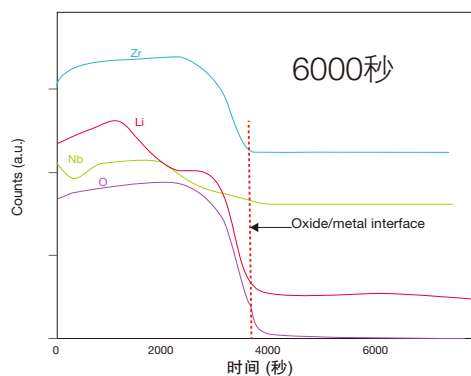
快速且无基体效应

下图是锆Zr暴露在含有痕量锂Li的氧化气氛中的测试结果。从氧化层到Zr基材，Zr的浓度自然增加。左侧辉光信号遵循浓度的变化，右侧SIMS的信号则与此

相反，在氧化层中Zr含量更高。这是由于SIMS在离子化过程中是依赖基体的，而GDS将剥蚀和激发相分离，使其不依赖于基体。



辉光测试



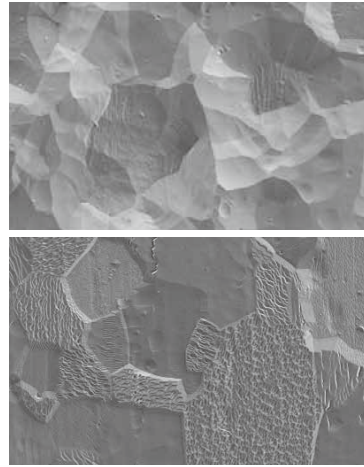
SIMS测试

独特的辉光源设计

HORIBA Scientific设计的辉光放电源拥有许多特色，它们使得仪器具备了先进的性能。

- 射频等离子体的频率为13.56MHz，参与溅射过程的气体离子的能量很低（50eV），对表面的损伤可忽略。
- 辉光源采用两个独立的泵抽真空，这样可确保在整个溅射过程中所有溅射区域的压力维持稳定。
- 辉光源可以在脉冲模式和非脉冲模式下自动切换、匹配。

采用两个独立的双差分真空系统和脉冲RF，这对于极表面测试或为扫描电镜（SEM）和电子背散射衍射（EBSD）制备样品（专利测试）至关重要，此外，它还可以将再沉积最小化以获得最深的溅射坑。



单泵系统

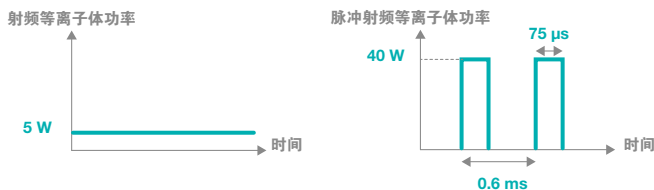
表面的局部压力不均一，导致溅射较差

双泵系统

可清晰地观察到样品颗粒结构

射频操作模式获得的光更多、灵活性更高

- 脉冲式射频操作模式是最新、最先进且最灵活的分析模式，它适用于所有材料。



脉冲式射频源：左无脉冲，右脉冲
功率相同： $5\text{ W} = (75\ \mu\text{s} / 0.6\ \text{ms}) \times 40\ \text{W}$

- 脉冲模式可以给样品提供较高的瞬间功率，防止热效应产生。
- 脉冲式射频模式拥有专利自动匹配，当溅射通过多层或多个涂层阻抗不同时，可自动并实时调谐辉光源。
- 等离子体清洁只能在脉冲式射频模式下运行，它可将污染最小化，实现极表面测试。
参考：J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24, 734–741
- 因为体材和镀层样品（导体、非导体或混合样品）都可以使用同样的分析方法，所以在进行定量分析时，脉冲式射频很容易选择标准样品。

特殊样品的解决方案

GDS运行时不需要超高真空密封，通过专用附件或样品装载方案，可以测试对空气敏感、小面积、多孔或不平整样品。



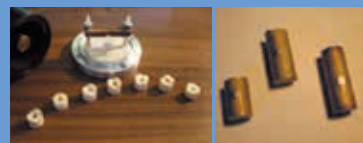
宽敞的样品仓



锂钟



小样品附件



通用样品卡具和管状样品分析事例



曲面陶瓷片

优化的光学配置

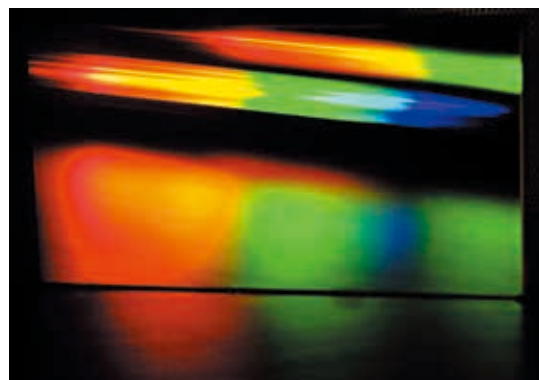
➤ 受限制的等离子体源

GD等离子体被局限在铜阳极内。

4mm是最优化的铜阳极直径。更小的铜阳极收集的光强会减少，且需要考虑侧壁效应；更大的铜阳极则无法提供最优的溅射坑形状。

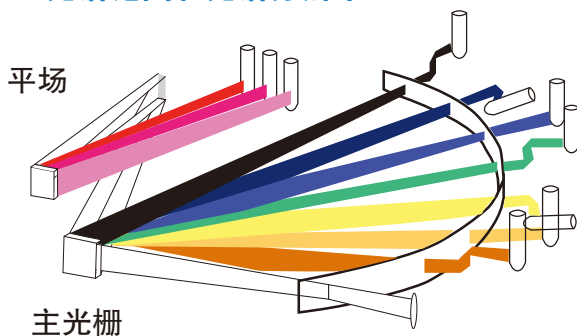
光学设计时需考虑如何将光的收集最优化，HORIBA Scientific采用直接观测（不使用光纤）并且配置最亮的离子刻蚀全息衍射光栅，这些光栅对于灵敏度至关重要。

HORIBA Scientific的GD经过最优化设计，没有采用任何分束镜，确保了最大的光通量。



HORIBA Scientific的光栅可以提供最高的光通量

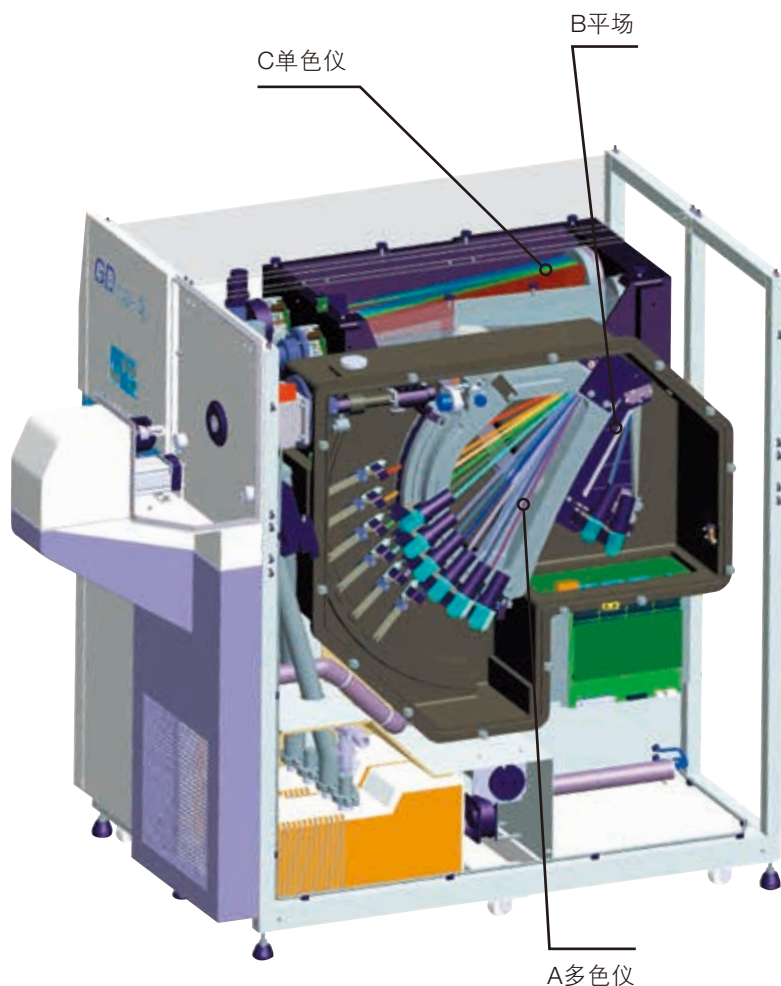
➤ 光谱范围和光谱分辨率



为了能在深度剖析时同时测定所有元素甚至一些分子键，光学系统必须覆盖120nm~800nm宽的光谱范围，这里采用了两块光栅以确保高光谱分辨率。

全部光进入多色仪（A）后直接在主光栅上进行分光，光栅表面涂覆有特殊的 MgF_2 镀层，并在VUV和可见区进行了优化。经过主光栅后未被分光的部分零级光（反射光）会再次聚焦到第二块光栅，此光栅对IR区的碱金属元素（Li、K、F）最优。

测试深紫外区的谱线时需用氮气吹扫，光学组件都处于正压，保证了光学系统的寿命。



最优化的光学配置，含有多色仪和单色仪

灵活性：真正的n+1探测

即使将罗兰圆内配置满元素通道，在新的研究时也会需要测试已有元素通道外的新元素，如追踪添加在镀层中的纳米颗粒，从而评价添加的少量元素对太阳能电池吸收层效率的影响，或观测新的沉积层。

HORIBA Scientific的解决方案非常灵活，直接耦合（非光纤耦合）一个采用HDD探测器的高光谱分辨率单色仪，而且单色仪可以随时添加，不会造成多色仪光通量的损失。

单色仪还可以调节到任何波长。在进行镀层元素深度剖析时，单色仪与多色仪同时、同速工作，并且拥有和多色仪同样的动态检测范围，这对于薄膜检测至关重要。

探测器

GDS操作的关键是快速剥蚀。减小剥蚀速率会降低灵敏度，因为光强直接和进入等离子体重量材料的量相关。

检测速度必须与辉光源的剥蚀速度匹配。在测试薄膜时，需要及时准确地响应层到层间的浓度快速变化。

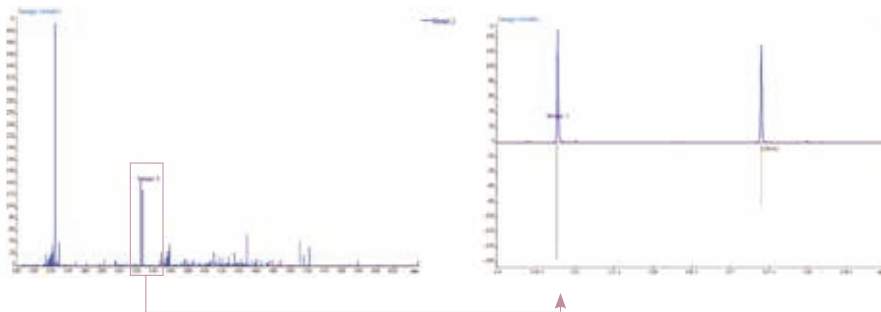
全部采用HORIBA Scientific研发的专利高动态检测器HDD。HDD拥有非凡的检测能力，积分时间最短，线性动态采集范围可达 5×10^9 ，在深度剖析时所有元素浓度可从亚ppm级到100%进行测试。

使用HDD非常方便，无需在分析或校正前预设电压，节约了大量时间。

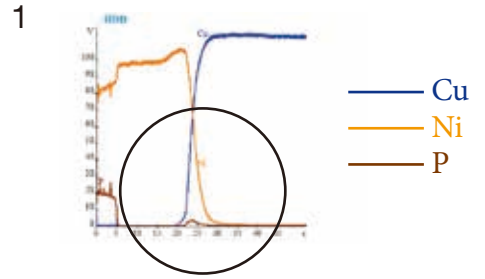
Image

当单色仪在扫描模式下运行时（即转动光栅测试每皮米的光谱），材料的整个发射光谱都会在高光谱分辨率下记录。HDD可确保谱线强度不出现饱和，这称为“Image”。

采集两分钟就可以获得块状基材或厚层样品的全部指纹图谱，采用脉冲模式还可以测试更薄层的样品。材料获得的“Image”可以和数据库中存在谱线进行比对从而鉴定元素种类。



左图为氩气激发的Cu样品的GD发射全谱。由于特殊的激发过程，出现244条最强的谱线。此处也展示了HDD的高动态检测范围的优势。不使用HDD，测试范围被限定在0-10V。放大325纳米处的光谱，可以看到卓越的光谱分辨率以及精确的光谱定位，负峰为数据库存储峰位，与测试峰位完全重合。



样品为Ni/Cu，表层含有元素P和微量Cu

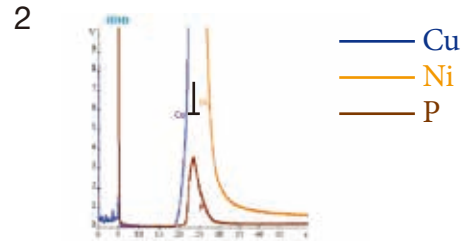


图1、2使用HDD，低浓度和高浓度的Cu都可以观测到，动态范围为 10^6 以上

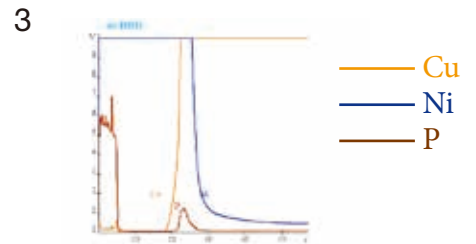


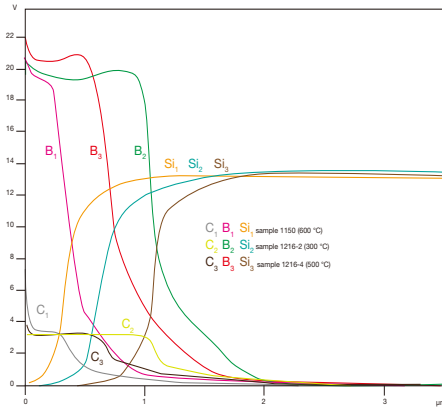
图3没有使用HDD，测试范围限定为0-10V，Ni和Cu的信号出现饱和

多维度分析材料



软件

Quantum软件支持多任务处理并且有多种语言可选，可方便快捷地访问仪器的所有功能，如控制多色仪和单色仪的运转、管理专利技术Polyscan™和脉冲模式等。仪器在数据采集时，可将Quantum软件安装在其他电脑上，同时在仿真模式下进行数据处理。



叠加测试结果来研究变化过程

Quantum软件不仅具有强大灵活的数据处理功能，还有许多独特的功能，如**Time Plus**可在测试过程中增加分析时间；**超快速溅射UFS**可提高聚合物的剥蚀速度；此外，还可**设置不同的数据采集频率**。实时显示数据采集；超快速数据处理选项（包括多重平滑）；自动测试界面和计算趋势；并且数据可以多种格式导出，如文件图片、ASCII或XLS文件用以生成灵活的报告。

对多个数据建立和使用类似的处理任务，处理数据后的数据可直接进行叠图比对。

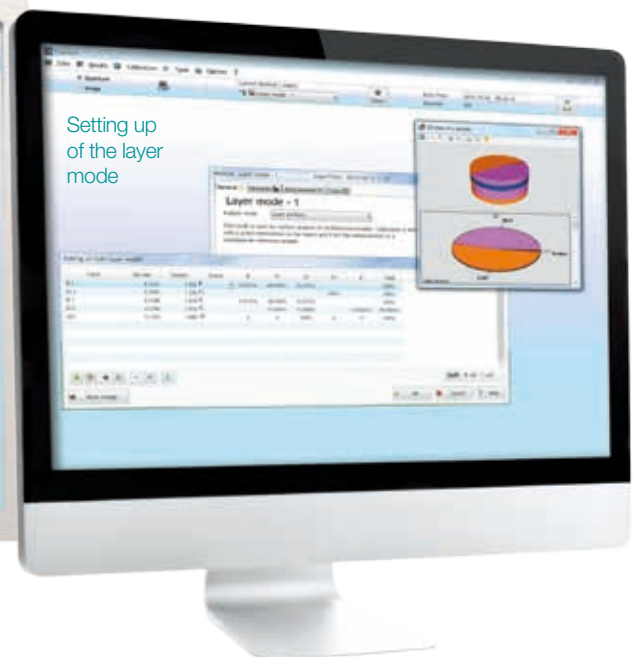
记录所有的原始数据，方便对数据进行再处理。从分析结果可显示整个深度剖析测试。为镀层样品建立的分析方法可适用于体材样品，同样为体材样品建立的分析方法也适用于镀层样品。

智能化

智能化定量模型包括根据ISO标准的溅射速率模式以及用于先进材料的**新型层模式**。浓度测试表示方式有At%/M% vs 深度/涂层重量/涂层厚度。2D/3D模式显示溅射坑形貌。



Multimatrix Linear Calibration of N with statistical information built in



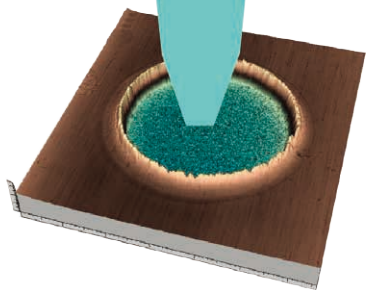
Setting up of the layer mode

GD
2-8 mm

XPS
100-400 μm

EDX
Few μm

Nano-Auger
10-100 nm



与SEM、XPS或其他表面技术联用

GDS等离子体溅射虽然很快但很柔和，入射粒子能量很低（50eV），不会引起材料表面结构的改变。将GDS与其他技术联合使用，可提供不同的横向分辨率，非常有趣。GDS溅射坑已被用于XPS、椭圆和显微拉曼测试，可对同一材料提供多重且互补信息。

不同分析技术所对应的横向分辨率

GDS溅射后，使用SEM观测表面和横截面都更加容易且效果更好。采用专利技术“超快速溅射”可以轻易观测到包埋在厚有机镀层下的细节。

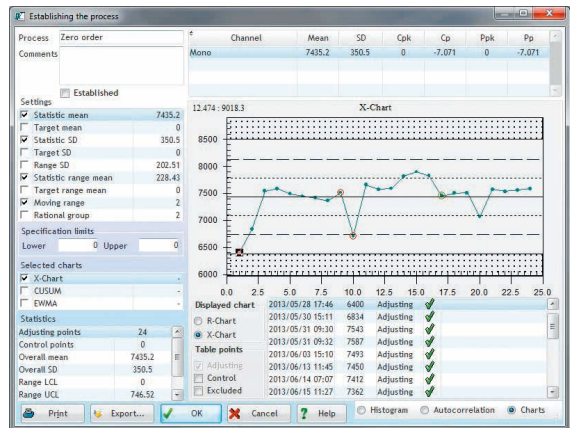
参考：New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy, K. Shimizu, Springer



横截面测试附件

仪器控制

- 在脉冲和非脉冲模式下控制等离子体参数；
- 专利RF耦合器；
- 等离子体清洁；
- 可使用多种激发气体（Ar、Ne可激发F或He，超快速溅射使用混合气体）；
- 集成了标准物质、谱线波长和溅射速率的数据库；
- 在线统计过程控制（SPC）跟进表面和本体的结果以及操作参数；
- 内置的诊断功能可进行远程观测。



在线统计过程控制

脉冲式射频辉光放电光谱仪特点

分析时间短，比需要超高真空环境的经典表面分析技术快1000倍。

非导体非常容易分析，无表面电荷效应。

同时测定所有元素，包括H、C、N、O、F、Li等。

纳米级深度分辨率。

GDS可与那些提供成像、横向分辨率或分子信息的技术互补分析。

超快镀层分析工具

HORIBA
Scientific



扫一扫，了解更多光谱知识



www.horiba.com/cn/scientific
info-sci.cn@horiba.com

北京 北京市海淀区海淀东三街2号欧美汇大厦12层 (100080)
上海 上海市长宁区天山西路1068号联强国际广场A栋一层D单元 (200335)
广州 广州市天河区体育东路138号金利来数码网络大厦1612室 (510620)
成都 成都市青羊区人民南路一段86号城市之心大厦17层C1
西安 西安市沣惠南路橡树街区36号A座411室 (710065)

Tel: 010-8567 9966
Tel: 021-6289 6060
Tel: 020-3878 1883
Tel: 028-8620 2663
Tel: 029-8886 8480

Fax: 010-8567 9066
Fax: 021-6289 5553
Fax: 020-3878 1810