

Glow Discharge Emission
Spectrometry (GDOES):
Introducción Teórica,
Aspectos Generales y
Aplicabilidad en el Marco
del Programa Technofusion

A. B. Martín-Rojo
M. González
F. L. Tabarés



Glow Discharge Emission
Spectrometry (GDOES):
Introducción Teórica,
Aspectos Generales y
Aplicabilidad en el Marco
del Programa Technofusion

A. B. Martín-Rojo
M. González
F. J. Tabarés

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -26385-2011

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 721-13-002-0

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S70

GLOW DISCHARGES; ION BEAMS; MATERIALS; SPUTTERING;
CHEMICAL ANALYSIS

Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion

Martín-Rojo, A. B.; Gozález, M.; Tabarés, F. L.
31 pp. 41 ref. 8 figs. 2 tablas

Resumen:

El análisis de composición directo en sólidos es una demanda en aumento entre los grupos de investigación en materiales. Es una alternativa muy atractiva al excesivo consumo de tiempo y a los errores que acompañan a los análisis químicos clásicos, donde es necesario atacar y solubilizar el material de partida previo al análisis y, como consecuencia, es frecuente introducir impurezas y perder componentes de la matriz inicial.

De entre las técnicas de análisis de sólidos, este informe técnico se ha focalizado en la técnica de Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES), una técnica de ejecución simple, rápida, con la que es posible realizar, fundamentalmente, determinaciones en profundidad con muy alta resolución, cuantitativas, de cualquier elemento del sistema periódico y con alta sensibilidad y límite de detección.

En este informe se revisan los conceptos teóricos, la instrumentación requerida y las aplicaciones analíticas básicas, incidiendo especialmente en la problemática del análisis de materiales con aplicaciones en Fusión. Finalmente, se realiza un estudio comparativo frente a otra técnica espectrométrica más avanzada (Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)), mostrando la complementariedad de ambas para corregir las limitaciones, por ejemplo, de resolución espacial y de cuantificación del análisis, factores que se requieren en el análisis químico de materiales cada vez más complejos como son los utilizados en el campo de la Fusión.

Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Theoretical Introduction, General Aspects, and its Applications within the Framework of the Technofusion Program.

Martín-Rojo, A. B.; Gozález, M.; Tabarés, F. L.
31 pp. 41 ref. 8 figs. 2 tables

Abstract:

The demand by material research groups for the direct composition analysis of solids is increasing as a solution to the time-consuming problems and errors inherent to classical chemical analysis, where the attack and solubilisation of the starting material is mandatory, often producing the introduction of impurities and component loss of the initial matrix.

From the existing solid analysis techniques the present work is focused on the Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES), a fast, simply-executed technique, for which quantitative, high resolution depth profile determination of any element in the periodic table can be performed with a high sensibility and detection limit.

The theoretical concepts, the required instrumentation and the basic analytic applications are revised, giving especial attention to the issues related to the analysis of materials for fusion applications. Finally, a comparative study with a more advanced spectroscopic technique (Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)) is performed and the concomitance of both techniques to correct limitations such as the spatial resolution and the quantification of the analysis, important factors that are required in the chemical analysis of the complex materials used in Fusion, is addressed.

INTRODUCCIÓN

1 CONCEPTOS TEÓRICOS ELEMENTALES

- 1.1 Descargas luminosas eléctricas (Glow Discharges)
- 1.2 Tipos de colisiones y procesos de ionización en un GD
- 1.3 Potencial de confinamiento o Sheath de Debye
- 1.4 Erosión o Sputtering físico

2 GLOW DISCHARGES ANALÍTICOS

- 2.1 dc - Glow Discharges
 - Formación de la descarga
 - Plasma sheath en dc-GD analíticos
 - Colisiones y procesos de ionización en dc-GD
- 2.2 rf - Glow Discharges
 - Formación de la descarga, muestras aislantes.
 - Plasma Sheath en rf-GD analíticos
 - Colisiones y procesos de ionización en rf-GD
- 2.3 Sputtering
 - Control de la energía de sputtering
 - Cráteres de erosión o sputtering
- 2.4 Cuantificación de los resultados obtenidos con GDOES
- 2.5 Comparación rf-GD / dc-GD

3 INSTRUMENTACION: FUENTE DE GD Y OPTICA

- 3.1 Diseño de la fuente
 - Fuente de Grimm
 - Fuente Renault
 - Fuente Marcus
- 3.2 Potencia de descarga
- 3.3 Frecuencia RF
- 3.4 Control del dc-bias
- 3.5 Caracterizando la fuente RF

4 APLICACIONES ANALÍTICAS

- 4.1 Análisis del Bulk
- 4.2 Análisis de la superficie e interfase
- 4.3 Aplicaciones generales

5 APLICACIÓN DE GDOES EN EL CAMPO DE LA FUSIÓN

- 5.1 Comparativa con otras técnicas analíticas
 - GDOES versus técnicas IBA (Ion Beam Analysis)
 - GDOES versus SIMS

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCIÓN

Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES) es una técnica analítica que se emplea para la determinación cuantitativa de la concentración de los elementos en una muestra.

Es una poderosa herramienta si se desea realizar un análisis rápido y simultáneo de elementos en la superficie de los sólidos. Con una buena calibración, permite además obtener el perfil de composición en profundidad de una gran variedad de materiales. Así mismo, es una herramienta ideal para la caracterización de capas finas (de espesor < 100 nm (según normas ISO)) depositadas o crecidas en un sustrato. Recientemente, Hatano y su grupo han demostrado el éxito de esta técnica en la medición de He en materiales de interés para Fusión, así como en la medición de H y D cuando coexisten en la muestra en concentraciones comparables [Hatano, Y. 2011; Hatano, Y. 2012].

El objetivo del presente artículo es proporcionar una visión general de la técnica GDOES y, en base a su alcance analítico, proponerla como técnica candidata al conjunto de las que formarán el laboratorio de Técnicas de Caracterización de la instalación **Technofusion**.

Technofusión es una Instalación Científico-Tecnológica Singular, de próxima construcción en la Comunidad de Madrid en cuyo concepto y desarrollo técnico están implicados varias universidades y centros de investigación de Madrid, entre ellos el CIEMAT. Su objetivo principal es situar a España entre los países en cabeza en el estudio de la viabilidad tecnológica de la Fusión, creando una infraestructura que favorezca la participación en el Programa Europeo de Fusión. La instalación constará de grandes infraestructuras necesarias para abordar el estudio y el desarrollo de señaladas tecnologías de fusión nuclear: Tecnologías de Mantenimiento Remoto, Técnicas avanzadas de fabricación de materiales y componentes, Caracterización y medida de propiedades de Materiales, Tecnologías de Metales Líquidos y Simulación computacional.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS ELEMENTALES

En la siguiente sección se tratará de proveer de un entendimiento básico de los conceptos y de la física que gobierna el proceso analítico en GDOES. Este entendimiento será útil para la comprensión de las capacidades y características analíticas básicas de esta técnica.

1.1 Descargas luminosas eléctricas (Glow Discharges)

“Plasma” es el estado de la materia que se obtiene cuando en un gas neutro algunos o todos los electrones de sus átomos son excitados y separados del núcleo atómico. Los electrones y los núcleos ionizados, ahora desligados unos de otros, presentarán una dinámica colectiva, al igual que un fluido, y responderán intensamente a los campos

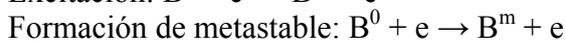
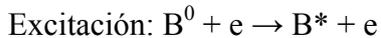
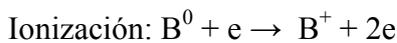
electromagnéticos. A pesar de la presencia de cargas libres, la carga neta del plasma sigue siendo neutra ya que la densidad iónica y electrónica tiene el mismo valor.

El término Glow Discharge (GD) se refiere a un “plasma luminoso” cuyo conjunto de átomos está parcialmente ionizado, con el mismo número de iones y electrones y una gran cantidad de átomos neutros. Los electrones libres son capaces de generar, mediante colisiones, átomos de gas excitados. Estos átomos de gas excitados terminarán relajándose a sus estados basales con emisión de fotones. Es por ello por lo que el plasma emite luz [Liebermann, M.A , 2005].

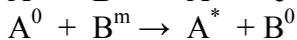
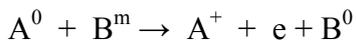
1.2 Tipos de colisiones y procesos de ionización en un GD

Existen distintos tipos de partículas en un GD: electrones, iones, metastables, átomos excitados, etc. Estas partículas se moverán bajo la influencia de los campos eléctricos y magnéticos y experimentarán numerosas colisiones con el gas de fondo. Estas colisiones serán elásticas (energía cinética total se conserva) e inelásticas (parte de la energía cinética se convierte en energía interna). Estas últimas pueden dar lugar a ionizaciones (se produce carga) y excitaciones (se produce luz). Cada tipo de colisión tiene su sección eficaz (σ , o cross-section) característica. Esta da la probabilidad de que se produzca la colisión.

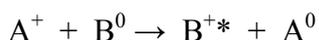
Colisiones por impacto electrónico: El choque de una especie neutra con un electrón puede dar lugar a la ionización del neutro, su excitación, o bien que alcance un estado metastable:



Ionización Penning: se produce con el choque entre un átomo en estado metastable con una especie atómica neutra con una energía de ionización por debajo de la energía de excitación del metastable. La especie neutra quedará ionizada o excitada, y la especie metastable se neutraliza:



Transferencia de carga asimétrica: Se produce cuando durante la colisión un electrón es transferido desde el átomo neutro al ión. Como resultado, el átomo que estaba inicialmente neutro se ioniza, siendo lo más probable que se quede en un estado iónico excitado y el ión se neutraliza.



1.3 Potencial de confinamiento o Sheath de Debye

Los plasmas están unidos a las superficies de las paredes que los contienen mediante una capa delgada y cargada positivamente denominada “sheath” (vaina o funda, en inglés). El sheath se crea como consecuencia de la mayor velocidad de los electrones

con respecto a los iones. Los electrones procedentes del plasma llegarán a la superficie antes y la cargarán negativamente con respecto al conjunto del plasma, lo que ocasiona una repulsión de los electrones y una atracción de iones positivos, es decir, aparece un gradiente de potencial eléctrico en el plasma en contacto con la superficie. El equilibrio se alcanza cuando el potencial del plasma (V_p) con respecto a las paredes adquiere un valor de varias veces la temperatura electrónica (T_e): $V_p \sim nT_e$

El sheath, cargado positivamente, será por tanto la transición que existe desde el plasma hasta la superficie. El grosor de esta capa es de varias longitudes de Debye, un valor cuyo tamaño depende de varias características del plasma, como temperatura, densidad, etc. El ancho típico está entre $100\mu\text{m}$ y 1cm [Liebermann, M.A , 2005].

1.4 Erosión o Sputtering físico

El sputtering físico es la extracción de átomos de la superficie de un sólido (superficie diana) debida al impacto de partículas energéticas (proyectil). El proceso puede describirse como una transferencia de momento en una cascada de colisiones iniciada por la partícula que incide en la capa superficial del sólido (Fig 1). Un átomo de la superficie es eyectado si la energía que recibe es mayor que su energía de enlace a la superficie. El rendimiento del sputtering es el parámetro con el que se cuantifica este proceso, siendo una medida del número de partículas extraídas por partícula incidente [Federici, G. 2001].

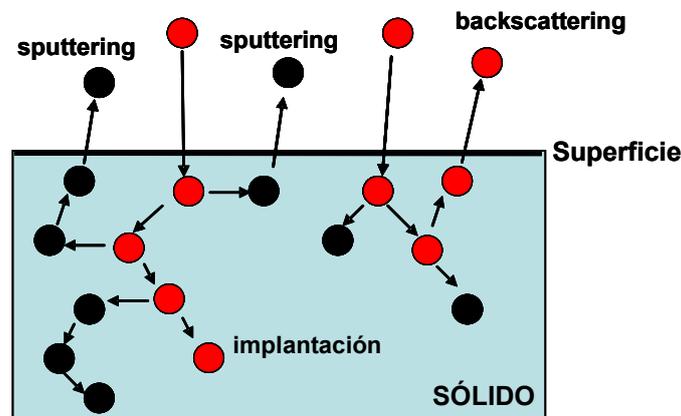


Fig. 1. Representación esquemática simplificada de los fenómenos de erosión, retrodispersión (backscattering) e implantación tras el impacto de una partícula sobre una superficie sólida.

2. GLOW DISCHARGES ANALÍTICOS

A grandes rasgos la operación en GDOES puede describirse como sigue (Fig 2): La muestra a analizar se pondrá en contacto con un Glow Discharge analítico. En el interior del sheath adyacente a la muestra los átomos de gas ionizados se acelerarán hacia ella. Los iones impactarán así sobre la superficie de la muestra provocando el desprendimiento (sputtering) de los átomos superficiales. Estos átomos desprendidos migrarán hacia el interior del plasma, y se excitarán debido a sus colisiones con los electrones y/o metastables del gas. Al volver a su estado energético fundamental

desprenderán energía en forma de fotones, cuyo espectro característico se medirá mediante un espectrómetro lo que permite detectar los elementos presentes en la muestra. Los parámetros de este tipo de descargas se recogen en la Tabla I.

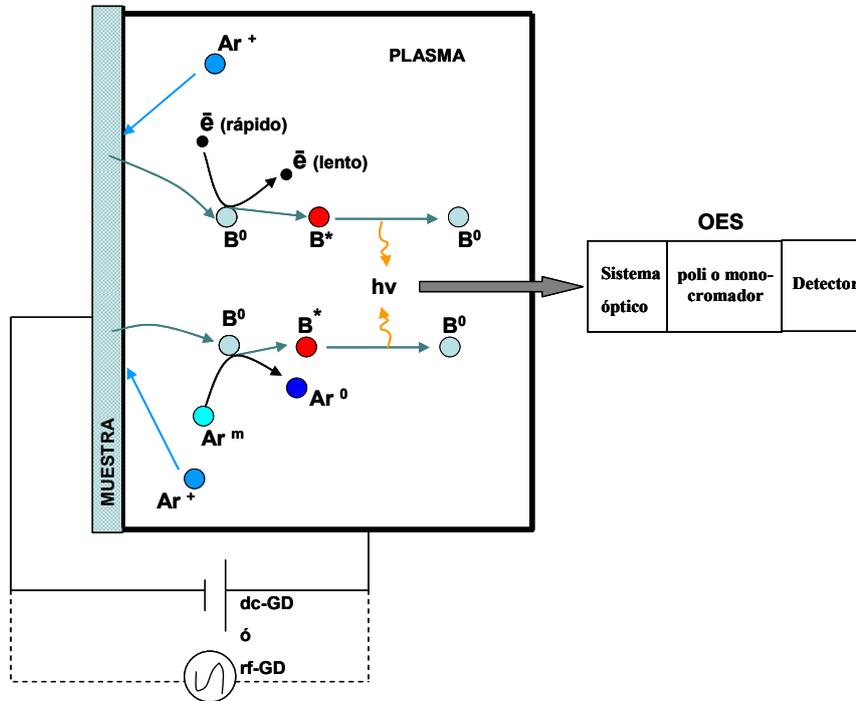


Fig 2. Representación esquemática del principio de operación en GDOES

Los fenómenos implicados en la operación de GDOES serían por tanto:

- Formación del GD analítico
- Interacción plasma-muestra: sheath y sputtering
- colisiones átomos de muestra – especies del plasma
- cuantificación de especies presentes en la muestra mediante detección de fotones

Los dispositivos experimentales de GD constan, a grandes rasgos, de una pequeña cámara de vacío cilíndrica, ánodo hueco, muestra (que actuará como cátodo) y una ventana a través de la cual se recogerá la luz emitida. Un gas inerte (Ar generalmente) a baja presión (0.1–10 torr), se inyecta continuamente a través del ánodo y se bombea hacia el exterior mediante bombas de vacío.

En el interior de la cámara de vacío, un GD analítico típico se logra aplicando una diferencia de potencial (de 100V a varios kV) entre el ánodo hueco y la muestra a analizar. El ánodo normalmente se pone a potencial de tierra y es a la muestra a la que se aplicará el potencial. Si este potencial aplicado es constante se obtienen los denominados “direct current Glow discharge” (dc-GD). Cuando se le aplica un potencial que varía a frecuencias típicas de ondas de radio (kHz-MHz) se obtienen los “radio frequency Glow discharge” (rf-GD). En el primer caso sólo es posible analizar

muestras conductoras, mientras que en el segundo se pueden analizar tanto conductores como aislantes.

Tabla I. Parámetros típicos de una descarga luminosa (GD) a presiones bajas.

Presión	0.01 -10 Torr
Dimensiones	0.1-10 cm
Voltaje	100-2000 V
Corriente	0.1-100mA
Temperatura	300 - 1000 K
Partículas cargadas	$10^6-10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Densidad de electrones del plasma	0.1-1 eV
Iones del plasma	kT gas
Iones en el cátodo	1 – 1000 eV
Grado de ionización	$10^{-7}-10^{-4}$

2.1 dc- Glow Discharges

Formación de la descarga

Procesos aleatorios (como la ionización por colisiones con partículas cósmicas que continuamente bombardean la Tierra) ocasionan que inicialmente exista en el sistema una pequeña fracción de iones positivos y electrones libres. Al aplicar el potencial a la muestra, los iones se moverán hacia el cátodo (muestra) y los electrones hacia el ánodo. En su camino colisionan con otros átomos ionizándolos, desprendiéndose nuevos electrones, originando así una reacción en cadena.

Los átomos de gas que queden excitados debido a las colisiones emitirán fotones al regresar a su estado fundamental. Esta zona luminosa en un GD es llamada “glow negativo”. Además del glow negativo se encuentran los llamados “espacios oscuros” que corresponden a los sheaths adyacentes a los electrodos. La escasa densidad de electrones en los sheaths hace que no se produzcan excitaciones de átomos de gas en esta zona, ni por tanto, emisión de luz, de ahí su denominación.

Para el mantenimiento de la población de iones y electrones (es decir, para que la descarga sea sostenible) es necesario no sólo el mantenimiento de la diferencia de potencial, sino también la alimentación del plasma por electrones adicionales que se desprendan de la muestra.

Plasma sheath en dc-GD analíticos

Cuando un ión positivo penetra en el espacio oscuro del cátodo se acelera hacia la superficie de la muestra debido al fuerte campo eléctrico. El camino libre medio de los iones asociados a las presiones y temperaturas típicas de un GD analítico es muy pequeño, del orden de $10\mu\text{m}$, por tanto las colisiones en el espacio oscuro del cátodo dan como resultado una significativa disminución de las energías iónicas. A lo largo de su camino, los iones de Argón sufren otras colisiones y pierden, de media, la mitad de su energía cinética, pero la que conservan aún es suficiente para causar sputtering en la muestra. Aunque algunos de los iones son neutralizados por colisiones continuarán

dirigiéndose hacia la muestra. Cuando los iones de Ar (más los neutros) golpean la muestra, imparten suficiente energía ($>100\text{eV}$) como para perturbar los enlaces atómicos y eyectar átomos y electrones de la superficie, es decir, causar el sputtering catódico de la superficie de la muestra.

Los electrones acelerados a través de la zona oscura del cátodo pueden provenir de la propia superficie de la muestra, habiendo sido desprendidos tras el impacto de los iones o neutros. Estos electrones se denominan electrones secundarios. Los electrones secundarios pueden adquirir energías cinéticas muy altas provenientes del campo dentro del sheath. Además de los electrones secundarios, algunos electrones son acelerados en el interior del glow gracias a las colisiones ionizantes. Dichos electrones penetran en la región del glow con energías cinéticas medias mas bajas que los electrones secundarios debido a que se originan cerca de la interfase entre el espacio oscuro del cátodo y el glow, y por tanto experimentan una menor diferencia de potencial. Los electrones, debido a los fuertes campos eléctricos dentro del espacio oscuro del cátodo, se ven repelidos hacia fuera de la superficie de la muestra, acelerándose dentro del plasma. La aceleración de estos electrones es muy importante para mantener el plasma porque se utilizará como principal fuente de flujo de energía en una descarga dc.

En un dc-GD analítico también se forma un sheath en la superficie del ánodo. Este no es causado por la repulsión de los electrones provenientes de la superficie. Es el resultado del hecho de que los electrones se difunden fuera del plasma más rápidamente que los iones positivos, dejando un pequeño espacio de carga neta positiva. La diferencia resultante entre el potencial del plasma en el glow y el potencial superficial del ánodo crea el débil campo eléctrico que caracteriza a este sheath.

Colisiones y procesos de ionización en dc-GD

Es importante comprender los procesos de colisiones e ionizaciones que ocurren en un GD utilizado para propósitos analíticos, debido a que, por un lado, para la extracción de átomos de la superficie es necesaria la aparición de iones de gas, y por otro, la excitación de los átomos extraídos de la superficie es de particular interés, ya que su detección informan al observador de que este material está presente en la muestra analizada. Estos pueden ser excitados o ionizados mediante diferentes colisiones inelásticas, tanto con electrones como con átomos e iones que lleven la suficiente energía.

Los electrones no termalizados liberados en los procesos de ionización, así como los liberados como electrones secundarios por la muestra en contacto con el plasma, son esenciales para el mantenimiento de la descarga ya que pueden participar en nuevos procesos de ionización dando lugar así a la multiplicación en cadena de electrones.

Se conoce como γ -ionización a aquella producida por impacto con electrones no termalizados. Esta ionización la sufren tanto átomos del gas como las procedentes de la muestra.

El impacto con electrones termalizados puede dar lugar a la excitación de los átomos de gas y la de los átomos de la muestra, así como provocar la aparición de átomos de gas metastables, los cuales, mediante ionización tipo Penning se neutralizarán ionizando el átomo procedente de la muestra.

Entre iones de gas y neutros de la muestra puede darse una transferencia de carga neutralizando el gas e ionizando a la par que excitando al átomo muestra.

2.2 rf- Glow Discharges

Formación de la descarga, muestras aislantes.

El esquema de la descarga rf es muy similar a la dc, con la salvedad de la existencia de un electrodo situado en la parte trasera de la muestra, (*backing electrode*, en adelante BE) el cual es imprescindible a la hora de analizar muestras aislantes.

Si la muestra fuera aislante y se aplicara un voltaje dc negativo en el BE, los dipolos eléctricos dentro del material aislante se alinearían. Esto originaría que el potencial en la superficie del aislante cayera instantáneamente hasta aproximadamente el potencial aplicado. Si el potencial resultante fuera lo suficientemente grande, el gas dentro de la celda se rompería eléctricamente originando un plasma.

Los iones cargados positivamente, conducidos por los campos eléctricos dentro del plasma bombardearían el aislante. Este bombardeo causaría que el potencial de la superficie se elevase a valores menos negativos, debido al desprendimiento de los electrones desde la superficie así como la neutralización de los iones que impactan en la superficie. A través de la superficie del aislante no puede fluir corriente neta y por tanto, los electrones perdidos desde la superficie debido al bombardeo iónico no pueden ser repuestos. El potencial de la superficie continuaría haciéndose menos negativo hasta que se vuelve demasiado pequeño como para mantener la descarga, y el plasma se extinguiría.

Para mantener el sputtering en materiales aislantes de forma efectiva, es necesario restaurar la continua pérdida de electrones por la superficie, de manera que se mantenga el voltaje superficial negativo que sea necesario. En muestras aislantes es, por tanto, necesaria la aplicación de un campo alterno en el BE. La muestra estará bombardeada por iones y electrones alternativamente (Fig. 3). Los electrones que se pierden por el bombardeo de iones positivos en la mitad del ciclo son repuestos por el bombardeo electrónico en la siguiente mitad del ciclo. Al aplicar un potencial negativo en el BE el potencial de la muestra baja hasta ese valor aproximadamente, lo que ocasiona que sea bombardeada por iones positivos. Este bombardeo ocasiona que el potencial de la muestra vaya aumentando acercándose a cero, pero antes de que pueda extinguirse el plasma, el potencial con el que se polariza el BE se cambia a un valor positivo. En ese momento son los electrones los que bombardearían la superficie, haciendo que su potencial disminuya hacia valores menos positivos. De nuevo, se volverá a cambiar a valores negativos antes de que disminuya demasiado. Como los electrones son más rápidos que los iones, los tiempos en los que el potencial es positivo son más cortos que los tiempos en los que el potencial es negativo, hasta que al final, tras una serie de ciclos se alcanza un estado estacionario en el cual el potencial de la superficie es negativo en la mayoría del ciclo rf. Este potencial se le suele llamar potencial dc self-bias o simplemente dc-bias u offset. Cuando se establece este dc-bias la muestra puede estar sometida a sputtering casi continuamente.

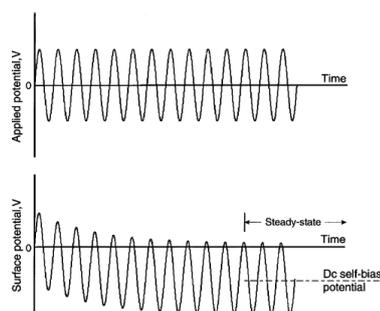


Fig 3. Evolución del potencial de la superficie de la muestra al aplicar un campo eléctrico alterno (rf) hasta alcanzar una situación de equilibrio o dc-bias.

Plasma Sheath en rf-GD analíticos

Como ya se ha explicado anteriormente, en el caso de rf-GD el potencial aplicado a la muestra se alterna entre valores positivos y negativos (de forma que el sputtering se hará por iones y electrones dependiendo en que fase del ciclo se encuentre), la magnitud de los potenciales varía con el tiempo. Cabría preguntarse si el campo oscilante de las descargas RF afectaría a la energía cinética de los iones que impactan sobre la muestra y por tanto al sputtering de esta.

El potencial en una descarga rf oscila entre valores positivos y negativos. El tamaño del sheath en contacto con la muestra, así como su campo eléctrico varía con estos cambios de potencial, siendo más grueso y con campo más débil cuando el potencial es positivo. La velocidad de los iones positivos es inferior a la de los electrones, y por tanto a los primeros no les da tiempo a atravesar completamente el sheath en el tiempo en que el potencial es negativo, así que en su camino serán atraídos y repelidos dándoles un movimiento “hacia delante y hacia atrás” hasta que lleguen a la muestra, originando cambios en su energía cinética. La energía con la que impactan en la muestra, y por tanto el sputtering se vería afectado.

Sin embargo, los iones positivos, masivos que los electrones, no pueden responder tan rápidamente a los cambios de signo del campo eléctrico, por lo que al final, su energía cinética estará determinada más bien por el valor del dc-bias de la superficie de la muestra. La frecuencia en el caso de rf analíticos es de 13.56 MHz y el ión Ar^+ a esta frecuencia es demasiado masivo como para verse afectado por los cambios de signo en el potencial, por tanto no se han visto consecuencias analíticas serias.

Colisiones y procesos de ionización en rf-GD

Los mecanismos de ionización y excitación que caracterizan un rf-GD son los mismos que los dc-GD: ionización por impacto electrónico, γ -ionización, Penning y transferencia de carga. Además, tienen lugar las denominadas α -ionizaciones, que se describirán más adelante.

Aunque rf-GD y dc-GD tienen los mismos mecanismos, la ionización en rf es aparentemente más eficiente, lo que sugiere que tienen una densidad y energía electrónica mayor. Esta afirmación se ve apoyada por el hecho de que las descargas rf

pueden mantenerse a presiones por debajo de 1 Pa mientras que las dc no pueden ser mantenidas por debajo de 100 Pa.

Un electrón puede colisionar elásticamente con un átomo de Ar u otra partícula masiva de manera que la dirección de su movimiento se invierta casi al tiempo en que el campo oscilante rf cambia de dirección. Si esto ocurre el electrón puede ser acelerado a una energía que es mucho mayor que la que llevaba antes de la colisión. Un fenómeno similar puede ocurrir en la interfase entre el sheath y el glow. En este caso la excitación rf causa el engrosamiento y la oscilación de los potenciales de los sheaths rf. Cuando un electrón penetra en el sheath procedente del glow colisionará con una partícula masiva. Si ocurre en el tiempo apropiado con respecto a la fase de excitación rf será acelerado significativamente. Este mecanismo se llama *surf-riding* ó *wave-riding*. Las ionizaciones causadas por estos electrones termalizados, que han sido acelerados hasta energías ionizantes a través de interacciones con los campos rf, se denominan α -ionización.

2.3 Sputtering

El proceso por el cual se extraen átomos de la muestra a analizar y migran hacia el plasma donde podrán ser ionizados y excitados es absolutamente fundamental para la utilidad de los GD en los análisis cuantitativos.

Como ya se ha explicado, en un GD analítico, el gas en el interior de la celda será por lo general Ar a una presión de varios hPa. La muestra a analizar se coloca como cátodo y está negativamente polarizada con respecto al ánodo (tierra).

Los electrones abandonan la superficie más negativa de la muestra y migran hacia el ánodo, colisionando en el camino con los átomos de Ar. Estas colisiones originan por un lado iones de Ar cargados positivamente y por otro átomos de Ar metastables de alta energía.

Los iones de Ar cargados bajo una diferencia de potencial de entre -400 y -2000V son atraídos a la superficie de la muestra polarizada negativamente. En el camino colisionan con otros átomos de Ar, perdiendo gran parte de la energía ganada en el campo eléctrico. Aunque algunos de los iones son neutralizados por colisiones continuarán dirigiéndose hacia la muestra.

Cuando los iones de Ar (más los neutros) golpean la muestra, imparten suficiente energía ($>100\text{eV}$) como para perturbar los enlaces atómicos y eyectar átomos y electrones de la superficie, es decir, causar el sputtering catódico de la superficie de la muestra.

Los átomos desprendidos generalmente no están cargados (excepto los elementos fuertemente electropositivos como el Na o electronegativos como el F), y ahora libres se alejan de la superficie de la muestra. Las energías iniciales de estas partículas desprendidas bajo una descarga de glow típica son del orden de 1eV, pero disminuirán sus energías térmicas mediante colisiones con los átomos neutros del gas. Sus electrones serán excitados a altos estados de energía debido a colisiones con electrones e iones de alta energía del plasma o con átomos metastables de Ar. Cuando vuelven a su estado

fundamental desprenden energía en forma de radiación electromagnética (luz), con un espectro energético característico. La intensidad de la luz es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, o más precisamente, en el plasma. La emisión de la luz y las líneas de intensidad se monitorizarán continuamente mediante un espectrómetro.

Un efecto secundario del enfriamiento por colisiones con el gas de fondo en escalas espaciales cortas es que una fracción significativa de material desprendido puede terminar volviendo a la superficie (back diffusion) donde puede ser de nuevo desprendido. Se estima que esta fracción varía entre un 17% y un 90%. Esto significa que las velocidades de sputtering no deben ser comparadas directamente con los valores obtenidos en la literatura en vacío.

Normalmente el gas noble es el responsable de casi todo el sputtering causado por un glow discharge analítico, pero bajo algunas condiciones el material desprendido puede por sí mismo ser desprendido y acelerado hacia el cátodo y por tanto contribuyendo al sputtering (self-sputtering). Debido a que los átomos de la muestra son normalmente más pesados que los del gas inerte usado para la descarga, tienen un mayor rendimiento de sputtering, y por tanto, pueden contribuir significativamente a la velocidad total de sputtering.

Control de la energía de sputtering

Las descargas de RF permiten mayor control en la polarización de la muestra y por tanto en el control de la energía y el flujo de los iones erosionados. Este control permite que el sputtering sea hecho con iones de muy baja energía lo cual es de gran utilidad en el lavado de las muestras previo al análisis y en la preparación de superficies libres dañadas por la inspección con los métodos de microscopía electrónica de alta resolución y haz atómico.

En una descarga dc la energía de los iones que llegan al cátodo (es decir, a la muestra) depende del número de colisiones con los átomos neutros que un ión produce en el sheath. La energía de los iones incidentes en la muestra en una descarga rf puede ser menor que para una descarga similar dc por 2 razones:

1) la aceleración de iones mediante el proceso wave-riding a energías donde puede ocurrir ionización por impacto electrónico ocurre en descargas de baja potencia, siendo el voltaje considerablemente menor al de una descarga dc.

2) en los rf-GD el dc-bias que se aplica en la muestra determinará la energía de los iones que golpearan la muestra (actuando la mayor parte del tiempo como cátodo porque es el electrodo con el área superficial efectiva mas pequeña). El dc-bias en las fuentes rf es generalmente un poco menor que el potencial equivalente en fuentes dc.

Para sostener una descarga rf se necesita un voltaje menor que para sostener una descarga dc. Por tanto las energías de los iones incidentes sobre la muestra pueden también ser menores permitiendo una gran disminución o ausencia de sputtering cuando la descarga se usa a bajas potencias.

Cráteres de erosión o sputtering

La forma del cráter es crítico para la resolución en profundidad y para la medida de la tasa de sputtering. Cuando las condiciones son óptimas se ha encontrado que generalmente los cráteres son o más profundos en los bordes o en el centro. Estas formas son llamadas cóncavas o convexas, pero lleva a confusión según el punto de vista, ya que ambos pueden describirse como cóncavo o convexo. Por ello hay que definir los términos adecuadamente, a la espera de un acuerdo internacional.

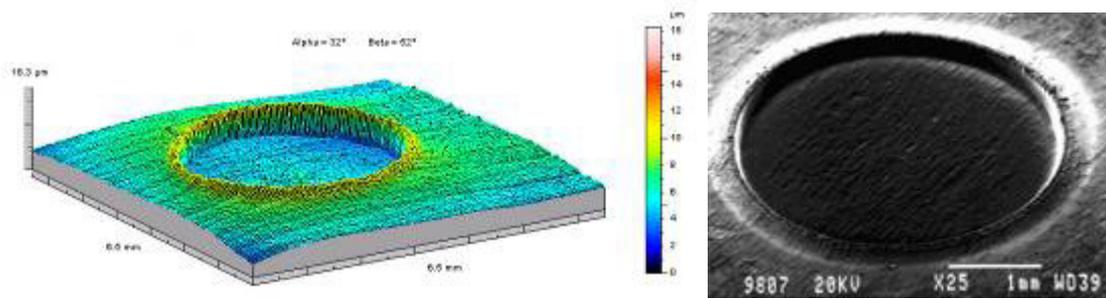


Fig. 4. Típica forma del perfil de un crater GD obtenida mediante perfilometría (izquierda) e imagen SEM de una zona de erosionada (derecha)

2.4. Cuantificación de los resultados obtenidos con GDOES

Los átomos erosionados de la superficie de la muestra penetran en el plasma donde son excitados y emiten fotones. Si se supone el número de fotones por átomo constante, entonces se puede establecer una relación directa con el número de átomos que permite cuantificar el proceso.

Midiendo los fotones a diferentes energías (diferentes líneas de emisión) se podrá conocer la proporción de los átomos o elementos constitutivos del material analizado (Al, Fe ...) y el número total de átomos por segundo proporcionará la velocidad de sputtering. Así, a partir de los datos de intensidad se obtendrán simultáneamente la concentración y la tasa de erosión. Esta última proporcionará la cantidad de material eliminado de la superficie de la muestra, pudiendo representarse la concentración de un determinado elemento frente a profundidad de aparición del mismo en el material objeto de análisis.

El número de fotones variará elemento a elemento y de línea a línea por tanto se obtiene una ecuación relacionando fotones (medidos como intensidad I_i del elemento i) y el número de átomos del elemento i en el plasma (dado como el producto de la concentración c_i en % masa y tasa de sputtering q_M en g/m^2). A esta cantidad hay que restarle el background b_i : (background equivalent concentration). Existe la posibilidad de que otras líneas de emisión del elemento j interfieran con el i analizado, dando señales no deseadas y que el fotón sea absorbido por otro átomo. La probabilidad de que esto ocurra aumenta exponencialmente con el número de átomos.

También el número de fotones por átomo puede variar ligeramente. Este cambio en la emisión se denomina el “rendimiento de emisión relativo” y es el parámetro más controvertido en GD-OES. Por conveniencia matemática se elige la inversa del rendimiento de emisión relativo, dado por el símbolo R_i y se llamará el inverso del rendimiento de emisión relativa

$$c_i q_M = k_i R_i I_i + k''_i (R_i I_i)^2 + k'''_i (R_i I_i)^3 - b_i + \sum_j k'_j (R_j I_j)$$

Esta es la ecuación final. Puede ser usada tanto para análisis volumétrico (bulk) como para perfil en profundidad cuantitativo, la única diferencia entre ambas está en la presentación de los resultados.

2.5 Comparación rf-GD / dc-GD

Los rf-GD y dc-GD analíticos son muy similares. Por ejemplo, en términos de apariencia visual, los equipos de descarga son indistinguibles a primera vista. La única manera de distinguirlos es observando la fuente de energía y los equipos que la sustentan. En cuanto a la física básica de plasmas, en una primera aproximación también es similar. En ambos tipos de descarga, la muestra se introduce en el gas como resultado de la erosión y el material desprendido será excitado electrónicamente por impacto electrónico e ionizado por impacto electrónico o por ionización Penning. En rf existen ionizaciones de tipo α que no existen en las descargas dc.

Según lo publicado por Winchester [Winchester, M. R. 2004] y Payling [Pauling R, 1993], la temperatura electrónica y el potencial del plasma es mayor en rf que en dc, la densidad electrónica es menor en rf que en dc así como la densidad iónica, aunque en este último caso sólo ligeramente. La diferencia de densidad y distribución de energía de las partículas cargadas pueden conducir a diferencias en la eficiencia de importantes procesos físicos, como la excitación y la ionización [Winchester, M. R. 2004]. Apoyando estas conclusiones, los experimentos realizados por Bogaerts apuntan a que la ionización por impacto electrónico es más eficiente en rf que en dc [Bogaerts, A., 2000].

Desde el punto de vista analítico, ambos tipos de descargas tienen prácticamente las mismas características [Pauling R, 1993]. En ellas se encuentran los mismos tipos y magnitudes de interferencias y efectos de la matriz. La precisión, sensibilidad, exactitud, niveles de la señal de fondo, y por tanto límites de detección (DLs) son también similares. Otros experimentos sugieren que la velocidad de sputtering en ambas también es similar [A. Bogaerts, 2000].

La diferencia analítica más importante es que un equipo rf-GD puede utilizarse para provocar sputtering tanto en muestras sólidas eléctricamente conductoras como aislantes. Winchester concluye que la técnica de análisis de rf parece ser superior a la dc, incluso con los materiales conductores debido a su amplio rango de parámetros de operación, mayor estabilidad del plasma y mayor profundidad de sputtering [Winchester, M. R. 2004].

Principalmente, el análisis mediante procesos dc o rf se diferencia en la elección de los parámetros de control experimentales en cada descarga. Al usar dc-GDs, tres

parámetros claves deben ser controlados: la presión en la cámara de descarga, el voltaje y la corriente eléctrica. Sin embargo estos parámetros son interdependientes y cuando se fijan dos de ellos no existe elección en la selección del tercero. Por su parte, trabajando con rf-GDs, también son tres los parámetros de operación a ser controlados: la presión de descarga, el voltajes dc desarrollado en la muestra, y la potencia de salida del generador rf. En la práctica, generalmente se mantiene la potencia aplicada y la presión constante para todas las muestras durante la calibración, análisis y perfil en profundidad [Pisonero, J. 2006].

3. INSTRUMENTACIÓN: FUENTE DE DESCARGA Y ÓPTICA

La instrumentación GDOES (Fig. 5) comprende principalmente una fuente de GD, fuente de alimentación y componentes asociados, uno o más espectrómetros ópticos, sistema de vacío y suministro de gas, software y electrónica para el control y tratamiento de datos.

Como instrumentos comerciales se encuentran: Horiba Jovin Yvon (Francia), Leco Corporation (USA) y Spectrums Analytik GMBH (alemania). Todas ellas desarrollan instrumentos dc y rf combinados.

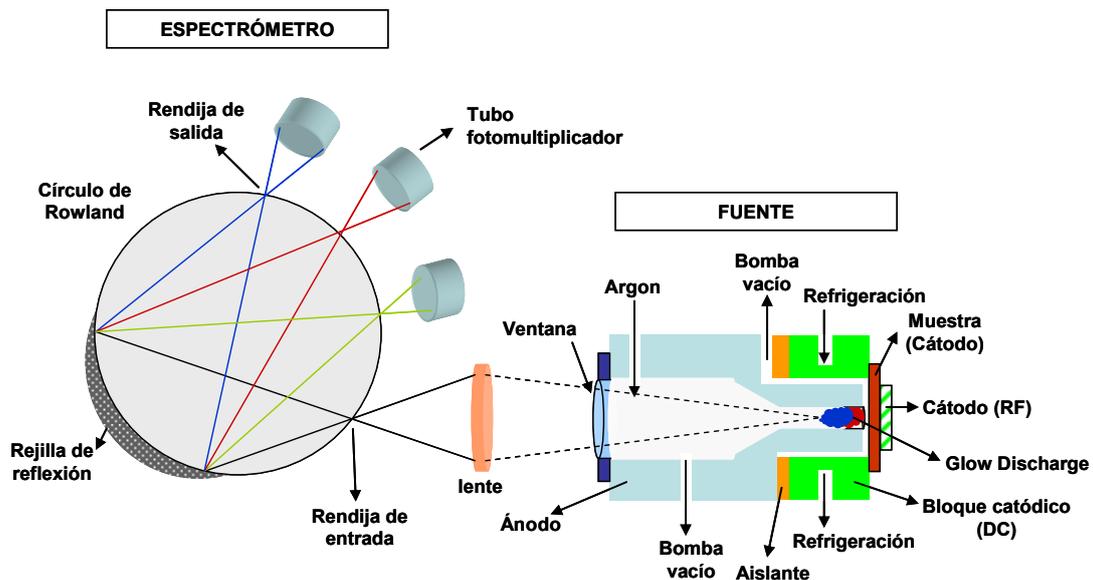


Fig 5: Representación esquemática de la instrumentación requerida para GDOES.

Para una detección rápida y sensible, los espectrómetros en GDOES utilizan tradicionalmente poli- y monocromadores equipados con tubos fotomultiplicadores. Sin embargo, la elección correcta de líneas analíticas para un sistema dado es algo crucial, y esto normalmente está limitado y predeterminado en su número por el fabricante del instrumento. El uso de detectores de estado sólido CCD's y matrices de fotodiódos se han convertido en una alternativa común para los tubos fotomultiplicadores. Estos detectores permiten la adquisición del espectro completo, o al menos una gran parte de él, pero son normalmente más lentos que los tubos fotomultiplicadores y, por tanto, no

son adecuados para tiempos de adquisición muy cortos, usados habitualmente en el análisis de capas finas. Están disponibles comercialmente por Leco y Spectruma Analytik GMBH [Fernandez B., 2010].

3.1 Diseño de la fuente

Como se ha visto anteriormente, la fuente de GD consiste en una cámara de vacío de pequeñas dimensiones, ánodo hueco, muestra y una ventana.

La presión de Ar en el interior está entre 100-1300 Pa (2-10 Torr). El ánodo hueco está separado de la muestra por unos 0.1-0.2 mm, la muestra está montada en un O-ring que sella la cámara de vacío. El tamaño del cátodo típicamente está entre 1-100 mm². La ventana está hecha de MgF₂ o un material similar capaz de transmitir fotones en una longitud de onda de entre 110-800 nm.

Si el potencial aplicado es dc será de un valor entre 400-2000 V y a corriente 1mA-120mA. Si el potencial aplicado es rf, cuando la muestra alcanza el dc-bias los valores de potencial efectivo son similares a los de dc-GD. La potencia rf aplicada es típicamente entre 20-50W. [Payling, R., 1997, Belenguer, P, 2009]

Todas las fuentes comerciales actuales han heredado mucho de la fuente original de Grimm y por ello a menudo se refieren a ellas como “fuentes tipo Grimm”.

Fuente de Grimm

La mayoría de los análisis GD-OES se realizan con fuentes tipo Grimm [Grimm, W. 1968]. La fuente de Grimm forma la base del diseño de todos los instrumentos comerciales de emisión óptica y se puede encontrar en la literatura un gran número de análisis GD-OES con esta tipo de fuente.

En ella el cátodo es un bloque sólido de cobre, y se encuentra en contacto directo con la muestra metálica. El ánodo, el cual forma el cuerpo de la celda, es un tubo de cobre que se rellena con Ar a baja presión (aprox. 600 Pa)

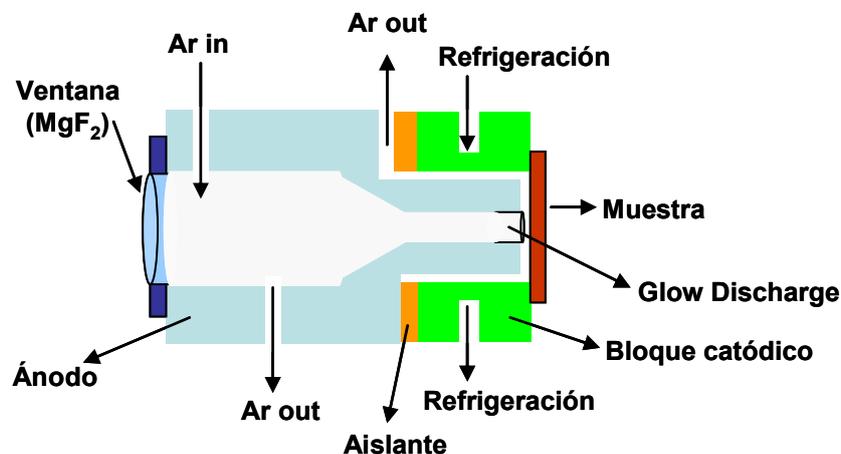


Fig 6. Esquema de una fuente de Grimm.

La muestra se montaba externamente en contacto con el cátodo y sellado a él mediante presión utilizando un O-ring en el cátodo. De esta forma la muestra podía ser cambiada rápidamente, dando rapidez al análisis.

Se aplicaba un voltaje dc al cátodo en contacto eléctrico con la muestra. La diferencia de potencial entre el ánodo y la muestra originará el plasma.

El ánodo se aproxima mucho al cátodo, a distancias menores (0.1-0.2 mm) que la distancia de la región oscura del cátodo, por tanto no se crea plasma en esta posición, quedando limitado a una parte bien definida de la superficie de la muestra, por tanto es llamada “descarga restringida”.

Fuente Renault

En 1988 Chevier y R. Passetemps modificaron la fuente anterior para permitir la operación con rf. Reemplazaron la bandeja catódica con un disco cerámico y aplicaron voltaje rf directamente sobre las muestras [Chevier, 1998].

Fuente Marcus

A finales de los 80 Ken Marcus desarrolló una fuente de GD para rf pero que también puede ser utilizada con una fuente dc. En ella (Fig. 7) el bloque catódico es cerámico y el voltaje rf es aplicado por detrás de la muestra. El tubo anódico es muy pequeño y permite al plasma expandirse rápidamente. Puede usarse con espectroscopia óptica y de masas [Marcus, R. K 1991].

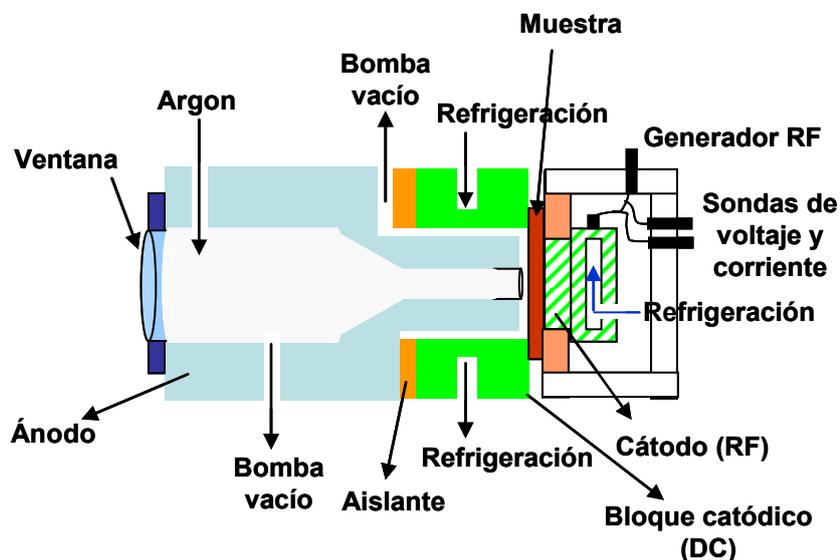


Fig 7. Esquema de la fuente tipo Marcus para operación dc- o rf-GDOES.

3.2 Potencia de descarga

En una fuente de GD el ánodo está normalmente a potencial de tierra y el potencial es aplicado sobre la muestra. Esta potencia suministrada puede ser rf o dc

La mayoría de los instrumentos comerciales de rf-GDOES utilizan la adaptación de impedancias para transmitir la potencia rf desde el generador a la fuente.

Para RF, la superficie interna de la muestra alcanza un potencial de polarización negativo. Este potencial dc se presenta proveniente de la combinación de dos factores:

- el área de la superficie de la muestra dentro del plasma es mucho más pequeña que el área en el interior del ánodo, por tanto a los electrones les resulta más sencillo fluir desde ánodo en vez desde la muestra, debido a la densidad de carga (los electrones se repelen unos otros).
- la gran masa del átomo de Ar hace que los iones positivos de Ar no puedan seguir los cambios rápidos en el potencial rf y por tanto viajen en direcciones opuestas a la media de la corriente de electrones.

La dificultad en la medida de corrientes rf significa que la mayoría de las fuentes rf están controladas por la potencia rf aplicada, la cual varía típicamente desde 5 - 80 W

El voltaje aplicado varía típicamente entre 400-1200 V y la corriente dc producida varía típicamente entre 20-120 mA.

3.3 Frecuencia rf

Las fuentes normalmente operan entre 4 MHz y 13.56 MHz aproximadamente. Variar la frecuencia del voltaje rf aplicado es similar en muchas maneras a variar la presión del gas. A potencia y presión constante, según aumenta la frecuencia el voltaje aplicado, el dc-bias necesario para mantener el plasma disminuye y la corriente aumenta. Generalmente las tasas de sputtering tienden a disminuir.

3.4 Control del dc-bias

Una fuente rf-GD, en el que una serie de amperímetros y una resistencia variable (2k Ω a 76k Ω) se conecta entre dos electrodos. El dc-bias desarrollado por el plasma causa un flujo de corriente a través de la resistencia que se puede medir con el amperímetro. Variando las resistencias se pueden variar la corriente medida.

El beneficio de este sistema descansa en la respuesta no lineal de la fuente del plasma. Parece que cuando la resistencia externa se conecta a través de la fuente, la magnitud del voltaje dc-bias cae. Ello significa que para una presión y potencia dada, hay menos voltaje y más corriente en el plasma, ambas cosas necesarias para aumentar el rendimiento de emisión.

El concepto, sin embargo, solo funcionaría para muestras conductoras y degradarían la forma del cráter, haciendo los cráteres más convexos (mayor profundidad en el centro) y deteriorando la resolución en profundidad.

3.5 Caracterizando la fuente rf

La corriente total de la descarga es la suma de las corrientes de las partículas (electrones e iones) y la corriente de plasma debida al cambio del campo durante cada ciclo rf.

La primera resistencia del sheath (en la muestra, el electrodo conductor) bajo condiciones de análisis típicas es aproximadamente $13\text{k}\Omega$, mientras que las resistencias del segundo sheath (en el electrodo puesto a tierra) y en el cuerpo del plasma son de aproximadamente de 350Ω y 0.5Ω a 5Ω , respectivamente. Esto significa que la mayoría de la resistencia está dominada por la resistencia del sheath del electrodo conductor.

La capacitancia del sheath del electrodo conductor varía con el tiempo 0.5 pF a 1 pF , mientras que el electrodo a tierra es aproximadamente 3.8 pF . Como estas capacitancias están en serie, de nuevo estarán dominadas por el electrodo conductor.

La longitud del primer sheath es de 0.18 mm , comparado con el gap ánodo-muestra en el hueco de la fuente del ánodo, y la longitud del segundo sheath es sólo 0.07 mm . La longitud del plasma es 2.6 mm , la densidad iónica en el primer sheath es aproximadamente $2 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$, y la densidad del plasma es $\sim 10^{14}\text{ cm}^{-3}$.

4. APLICACIONES ANALÍTICAS

Los instrumentos GDOES son usados para el análisis del bulk en muestras homogéneas así como análisis de superficie, perfiles en profundidad e interfase.

Tabla II. Resumen de las diferentes características analítica de GDOES [Galindo, R. E. 2009].

Excitación	Iones
Emisión (detección)	Fotones
Sputtering	DC/RF<50eV
Mezcla atómica	No
Efecto del crater	Si
Máx. profundidad de análisis (μm)	>100
Resolución en profundidad (nm)	1
Resolución lateral	10^6
Información de estructura química	No
Límite de detección (ppm)	1
Rango de elementos detectables	Todos
Método de calibración	Complejo
Diámetro de cráter (área de análisis) (mm)	4
Vacío (mbar)	10^{-2}
Tiempo de adquisición	Muy rápido (segundos)

4.1 Análisis volumétrico o Bulk

El análisis del *bulk* es la determinación de la composición elemental de una muestra sólida homogénea.

El bombardeo iónico conduce a una erosión plana y regular, cuando los parámetros de la descarga son bien elegidos. Las partículas incidentes pueden penetrar a una profundidad de unos 2 nm. Estos cráteres planos hacen posible el examen continuo de las capas depositadas en la superficie del material. En un análisis de bulk, la forma del cráter generalmente no es importante. Normalmente se utiliza una potencia y presión altas (alto voltaje y corriente) para aumentar el sputtering y así alcanzar la máxima señal. Estas condiciones experimentales severas pueden tener que ser reducidas para materiales sensibles a la temperatura. Para muchos materiales no conductores, siendo particularmente sensibles al calor, se requiere una eficiente refrigeración de la muestra. En algunos casos, como en recubrimientos de pintura orgánica, el enfriamiento con N líquido ayuda a estabilizar la descarga. También se ha encontrado que descargas pulsadas reducen el estrés térmico en la superficie de la muestra.

La clave del éxito de la técnica es que el material extraído tiene la misma composición que el *bulk* de la muestra. Esto es normalmente verdad, aunque distintos elementos o regiones de la muestra pueden ser extraídos a diferentes velocidades, ya que según progresa el sputtering el área disponible de especies más fácilmente extraíbles disminuye, y para las especies del bulk se alcanza un estado estacionario en el cual los flujos de varios elementos extraídos tienen la misma proporción estequiométrica que el material del bulk. En este punto la composición superficial ya no es la misma que la del bulk.

Las capas externas del material pueden ser automáticamente eliminadas por un proceso de sputtering previo al análisis. Esto evita resultados engañosos debido a la contaminación superficial tal como la oxidación o residuos del proceso de preparación de la muestra.

Después de este tratamiento previo, se analiza el material erosionado en el proceso de sputtering continuo, las intensidades adquiridas son integradas. Este proceso puede ser repetido para mejorar la estadística de las medidas y comprobar una posible distribución no homogénea de los elementos en la muestra sólida.

El análisis del bulk por GDOES puede realizarse sobre muestras de distintas morfologías (capas, polvo, muestras soportadas), y tamaños (cables de 0.25 mm de diámetro, capas con un grosor menor de 0.05 mm). El análisis de capas más finas requieren de un proceso previo de *adhesión* y *presion* en un bloque metálico plano. La adhesión evita la deformación de la capa y el presionado asegura un buen contacto térmico.

En resumen puede decirse que con un sellado de vacío adecuado, casi cualquier tipo de muestra puede ser analizada por la tecnología GD.

4.2 Análisis de la superficie e interfase

La posibilidad de realizar análisis de superficie e interfase utilizando una fuente de GD va unida a los cráteres planos de sputtering que pueden ser creados con esta técnica. Para alcanzar una buena resolución en el análisis de perfil de composición en profundidad es importante elegir los parámetros de la fuente correctamente con el fin de obtener cráteres de sputtering con fondos planos.

Estos cráteres de fondo plano (Fig. 8 a) corresponden con la región anómala de la descarga, región por la cual toda la superficie del cátodo participa en la descarga. Los cráteres cóncavos (Fig. 8. b) generalmente surgen cuando el potencial es demasiado bajo para la muestra a la presión elegida. Los cráteres convexos (Fig. 8 c) son lo contrario, el potencial es demasiado alto para una muestra dada y la presión.

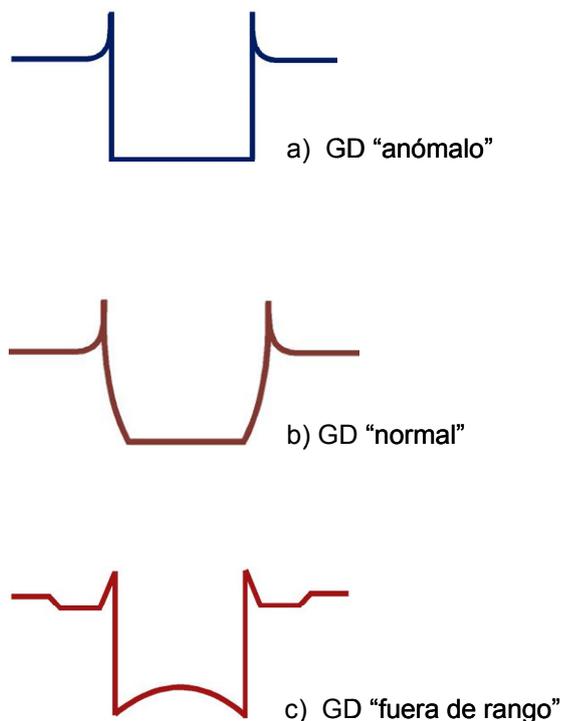


Fig. 8. Distintas geometrías de un cráter producido por la erosión de una descarga GD.

Cuando se opera a potencia constante la presión se ajusta antes del análisis para dar un cráter de fondo plano.

4.3 Aplicaciones generales

La técnica se aplica en muy diversos campos: en el tecnológico (fundamentalmente para el análisis de capas finas y recubrimientos [Shimizu, K. 2003; Luesaiwong, W. 2004; Tusset, V. 2001; Pisonero, J. 2006], en el industrial (en el que se utiliza como técnica de rutina para el control de calidad), en aplicaciones médicas [Kern, P. 2006], medioambientales [Yuksel B., 2009], científicas, etc. Por tanto, el número de

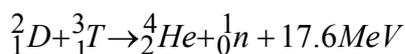
aplicaciones de la técnica GDOES (tanto rf como dc) documentadas hasta el momento es muy elevada, encontrándose en la literatura algunas revisiones y ejemplos representativos [Payling R. 1997; Fernandez, B. 2010; T. Nelis, 2006; Winchester, M. R 2004].

Entre las aplicaciones más frecuentes se encuentran el análisis volumétrico de hierros, aceros, latón, bronce, de aleaciones (Zn-Al, Al-Si, Fe-C-Si, Cu-Zn, ...), de soldaduras (Sn, Pb), de metales preciosos, de polímeros, de vidrios y cerámicas, de polvos compactos, etc; la obtención de perfiles de profundidad de recubrimientos metálicos, orgánicos o de PVD/CDV, de polímeros, de semiconductores, de capas de óxido, de materiales vítreos y cerámicos, etc; en estudios de procesos (difusión, corrosión etc).

5. APLICACIÓN DE GDOES EN EL CAMPO DE LA FUSIÓN

Uno de los campos científicos mas punteros actualmente se encuentran los estudios en fusión nuclear, debido a la construcción en marcha del ITER (Reactor Termonuclear Experimental Internacional) en Cadarache, Francia, reactor experimental de fusión por confinamiento magnético que determinará si científica y tecnológicamente es o no factible el uso de la Fusión como fuente de energía.

En un reactor de fusión el combustible será D y T que reaccionarán según:



Para que la reacción tenga lugar, el gas debe ser calentado a temperaturas muy altas (millones de grados) y el plasma resultante debe confinarse para evitar la pérdida de energía.

A los materiales que se encuentran en las paredes del reactor de fusión y que tendrán un contacto directo con el plasma se les denomina materiales PFM (plasma facing material). Actualmente la atención se centra fundamentalmente en Be, W y CFC (carbon fibre composite) ya que serán los componentes de la pared en contacto con el plasma (primera pared) en ITER.

La retención y liberación de He y de isótopos de hidrógeno en estas superficies en contacto con el plasma tienen una gran influencia en las condiciones de operación y en los parámetros del plasma como densidad y temperatura lo que afectaría al confinamiento de este. La retención de grandes cantidades de isótopos de H afectaría al costo del combustible y, en el caso del T, ocasiona graves inconvenientes relacionados con la seguridad.

Si la solubilidad del H o He en el material implantado es muy baja puede ocurrir la recombinación molecular dentro de la zona de implantación. La coalescencia en

burbujas puede finalmente conducir a abrir poros en la zona de implantación [R. A. Causeyr A. 2002] [Zakharov, A. P. 1997].

Por tanto, el diseño de un reactor de fusión requiere de estudios que lleven al entendimiento de procesos como la implantación, reacción, difusión, desorción y sputtering de isótopos de H y He en materiales en contacto con el plasma [Kubota, Y. 2003], especialmente si están compuestos de W, Be y CFC o bien que se encuentren como recubrimientos depositados en otros sustratos de Ti, acero inoxidable etc. [Conn, W. R. 1997; Morishita, K. 1999; Zhang, P. 2012; Ruset, 2009]. El uso de la técnica GDOES ha aportado conclusiones imprescindibles en el campo de fusión. Los materiales que se exponen al plasma pueden ser directa y rápidamente (algunos minutos) analizados mediante GDOES sin preparaciones posteriores con alta resolución en profundidad (unos pocos nanómetros). Además esta técnica puede aplicarse sin necesidad de alcanzar ultra-alto vacío en la cámara de muestras y en muchos casos éstas aceptan muestras grandes. Esta circunstancia es especialmente importante en el caso de las placas del divertor de dispositivos de fusión, que pueden ser analizados sin tener que cortarlos en pequeñas piezas [Hatano, Y. 2012; Hatano, Y. 2011].

En los estudios de interacción plasma-superficie es necesario la medición de perfiles en profundidad de H, D, T y He en los materiales. El espectro resultante de un análisis GDOES será una secuencia de picos o transiciones energéticas situadas, para el caso de los tres isótopos del H, muy próximas (longitudes de onda de 121.567, 121.543, 121.523 nm, respectivamente) por lo es imprescindible, para el análisis de materiales con aplicaciones en Fusión, que la instrumentación sea capaz de discriminar entre ellas.

Sólo unas pocas técnicas disponibles son capaces de analizar hidrogeno, como la extracción térmica, NRA, ERDA, SIMS, APT y GDOES. Concentraciones traza de hidrógeno (hasta 1 ppm) a grandes profundidades (decenas de micras) solo pueden analizarse con GDOES con una resolución en profundidad aceptable [Wilke, M. 2011].

Aunque existe en la literatura publicada medidas de perfil en profundidad de isótopos de hidrógeno con GDOES [Hatano, Y. 2012 (b)] [Wang, W. 2011.] [Ruset, 2009] [Nakamura, H. 2012]. Estos no coexistían en las muestras en concentraciones comparables. Cuando ello ocurre la intensidad de las líneas de emisión de un isótopo de H pueden influir en la medida de otro.

Por primera vez, el grupo de Hatano [Hatano, Y. 2012] ha realizado análisis con GDOES en muestras en los que coexisten los isótopos de H y D. La resolución del equipo fue suficiente para distinguir ambas concentraciones y ambos perfiles en capas de Ti con D y T con hidrógeno soportadas sobre níquel. Consiguieron detectar claramente H y D de forma separada y los perfiles en la interfase óxido-metal fueron medidos con éxito.

Existen pocos estudios sobre la aplicabilidad del GDOES en las medidas de He. La medida de He con GDOES es relativamente difícil debido a que la energía de excitación del elemento (20 eV) es alta comparado con el primer potencial de ionización del Ar (15.8 eV). Hatano y su grupo [Hatano, Y 2012; Hatano, Y 2011] implantaron He sobre W y para su análisis decidieron utilizar plasmas de Ne cuyo potencial de ionización es de 21.6 eV. Los isótopos de H también pueden ser medidos con plasma de Ne. Los perfiles de He se midieron exitosamente con GDOES, y detectaron cambios en su

distribución inducidos por un tratamiento térmico, lo que les llevó a concluir que si la concentración de He es de unos pocos porcentajes atómicos puede ser apropiadamente medido. Sin embargo, la sensibilidad para el He seguía siendo mucho menor que para otros elementos. Finalmente proponen el uso del plasma de Ne, en lugar de Ar, como una técnica prometedora para el análisis de cualquiera de estos elementos en PFM.

5.1. Comparativa con otras técnicas analíticas

Son varias las técnicas analíticas de determinación de composición directamente en sólidos. Ya se mencionó el creciente desarrollo en instrumentación que permita el análisis directo que demanda la ciencia de materiales. Utilizando técnicas directas se evita acudir a las técnicas clásicas: Espectrometría de emisión atómica y espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES, ICP-MS respectivamente), espectrometría atómica... que inevitablemente requieren de la manipulación de la muestra para disgregarla y solubilizarla, con la consiguiente probabilidad de introducción de impurezas, e incluso pérdida de componentes de la matriz por sublimación, por insolubilización parcial....

Ante la alta demanda, una de las primeras aproximaciones consideradas es el acoplamiento de un sistema de erosión o ablación del sólido a la técnica de análisis y detección por ICP-AES.

Con el tiempo, las técnicas analíticas que han ido derivando utilizan diversas fuentes para erosionar la superficie del material y diferentes métodos físicos, que utilizan para determinar la naturaleza química del sólido extraído. En la mayoría de los casos, la información química se obtiene de la medida indirecta de propiedades físicas específicas del sólido, por ello se denominan métodos de análisis fisicoquímico de superficies: entre ellas las técnicas espectroscópicas de IR (infrarrojo), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy), EDX (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), IBA (Ion Beam Analysis), GDOES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy), ... Obviamente y ante la necesidad de una buena caracterización, la solución es la utilización paralela de varias de ellas ya que la mayoría son complementarias, cubriendo con unas los límites que presentan las otras.

Condicionados por los intereses que marca el análisis químico de materiales de aplicación en Fusión, en esta comparativa con GDOES nos vamos a centrar exclusivamente en dos métodos. Aunque son muy distintos entre sí, y diferentes también en su metodología con GDOES, nos interesa su comparativa por ser técnicas de futura implantación en TechnoFusión. El objetivo es establecer las ventajas, los límites de cada una de ellas, y definir el protocolo de actuación para el análisis de materiales.

Compararemos GDOES con las técnicas IBA (Ion Beam Analysis. Entre las que se incluyen varias: NRA, RBS, ERDA, ...) porque se podrían acoplar a una eventual cámara de irradiación en la línea del triple haz de aceleradores de TechnoFusión. Esta solución permitirá conocer la composición después de la experimentación con diferentes haces de iones sin exponer el material al exterior. GDOES se comparará también con la técnica SIMS porque reúne las características que la hacen idónea para el análisis focalizado y de alta resolución de materiales complejos.

GDOES frente a técnicas IBA (Ion Beam Analysis)

Con el nombre genérico de técnicas IBA, o técnicas analíticas por haces de iones, nos referimos a las técnicas PIXE (Particle Induced X-ray Emission), PIGE (Particle Induced γ -ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) y NRA (Nuclear Reaction Analysis), denominación que depende de la energía del haz incidente (por encima de algunos MeV) y de la interacción ión-materia. De entre ellas, y para su aplicación en el campo de materiales para Fusión, se deben destacar la espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) y el análisis con reacciones nucleares (NRA).

Las técnicas analíticas por haces de iones no son destructivas y tienen un enorme potencial analítico para la caracterización de la estructura y la composición elemental de materiales en regiones próximas a la superficie (2 nm ~ 1 μ m dependiendo de la técnica). Además el análisis resultante es multielemental, con una alta sensibilidad y para el que las muestras requieren escasa o ninguna preparación previa. Incorporadas dentro del mismo sistema experimental (o cámara de vacío) varias de estas técnicas pueden ser utilizadas simultáneamente, lo que permite una caracterización exhaustiva, tanto cualitativa como cuantitativa, de la composición elemental de un material, así como del gradiente de concentraciones en profundidad (perfil en profundidad o *depth profile*) de los diferentes constituyentes.

Convencionalmente en ERDA, el haz incidente y las partículas retrodispersadas inciden y abandonan la superficie del material a bajos ángulos. Esta característica restringe el uso de la técnica al análisis de las primeras capas de superficies extremadamente poco rugosas.

RBS utiliza normalmente haces de ^4He o H^+ de energías de MeV. Este método permite calcular el espesor y la densidad real de capas finas en superficie a partir de cálculos de pérdida de energía o de dispersión. Es una técnica adecuada para el estudio de la distribución espacial de elementos de alto Z en recubrimientos finos de materiales de bajo peso molecular.

La técnica de NRA es utilizada frecuentemente para el análisis de elementos de bajo Z en materiales para fusión. En particular, se han encontrado trabajos que hacen uso de la reacción $\text{D} (^3\text{He}, \text{H}) ^4\text{He}$ para analizar D en componentes de las máquinas Tokamak. Utilizando como sonda un haz de ^3He de alta energía (2.5 MeV), es posible además determinar simultáneamente la cantidad y distribución de otros elementos ligeros (como el Be, B, C) mediante la detección de protones [Rubel, 2003].

Las técnicas IBA requieren de un equipamiento singular. Como se desprende del hecho de que la sonda que utilizan es un haz de iones de alta energía, deben, por tanto, estar acopladas a las líneas de aceleradores. Sin ser esto un inconveniente, si implica una accesibilidad limitada. El uso de estas técnicas está condicionado por la distribución de tiempos que otorgue la gran instalación de la que depende el/los aceleradores. Esto implica que no pueden considerarse técnicas de uso rutinario, si bien debe ser considerada para estudios específicos de alto interés, donde la caracterización cuantitativa sea un argumento de peso y el tiempo hasta la obtención de resultados no sea un condicionante [Tesmer, 1995; Wampler, 2004].

Teniendo aplicaciones comunes, GDOES es una técnica de laboratorio, de utilización sencilla, de resultados inmediatos y fáciles de interpretar. Sin embargo, comparativamente es menos exacta: tanto en resolución en masa como espacialmente. Ya que ninguna técnica es 100% satisfactoria, es imprescindible establecer un orden de prioridades que permita definir la técnica a utilizar y conocer las limitaciones que acompañarán a la determinación analítica. La otra sugerencia es estudiar el material con varias de ellas, un ejercicio muy recomendable dada la perfecta compatibilidad de las técnicas analíticas aquí revisadas.

GDOES frente a SIMS

El análisis en profundidad de materiales que contienen elementos ligeros se estudiará a través de un análisis comparativo entre dos de las técnicas más relevantes: GDOES y SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry o espectrometría de masas de iones secundarios). Ambas se consideran técnicas analíticas destructivas que permiten la determinación elemental en superficie, en volumen y en profundidad. Pocos son los trabajos que se encuentran en la literatura que analizan críticamente los resultados experimentales obtenidos con técnicas similares y aplicados al análisis de materiales sólidos [Koltsov, 2012; Escobar Galindo, 2010; Pisonero, 2009; Suzuki, 2005; Dreer, 2004].

Como se desprende de la revisión recogida en el informe, GDOES es una técnica de ejecución rápida, cuantitativa, simple de implementar, con la que es posible determinar perfiles de composición de cualquier elemento de la tabla periódica con muy alta resolución en profundidad (nm), pobre resolución lateral (mm), con alta sensibilidad y alto límite de detección (1-10 ppm). La instrumentación sencilla que utiliza GDOES la convierte en la primera elección en aplicaciones donde deben ser analizados muchos materiales diferentes con el mismo instrumento.

Una característica verdaderamente importante es el tiempo de análisis muy corto (aprox. min/muestra), siendo así que GDOES es capaz de analizar varias muestras durante el tiempo que otras técnicas requieren para sólo una.

Al incorporar a la instrumentación GDOES el método de excitación por radiofrecuencias se logró la pulverización uniforme (evitando la mezcla significativa de capas) y efectiva de capas aislantes. Pero GDOES no es una herramienta microanalítica. Aunque GDOES puede producir resultados comparables en resolución en profundidad al SIMS, el área analizada es de algunos mm² en superficie. Por lo tanto, para aplicaciones en Fusión, donde la formulación de nuevas aleaciones es cada vez más compleja en estructura y en composición (p.e. aleaciones y aceros nanoestructurados u OSD), se requiere también una alta resolución lateral a nivel micro/nanométrico en superficie, resoluciones que se consiguen con la técnica analítica SIMS. Además, el bajo vacío alcanzado con la instrumentación de GDOES limita la técnica para obtener buenos resultados en determinaciones de H con alta sensibilidad.

SIMS es sin duda una poderosa técnica. Un haz de iones (por lo general de O, Ar o Cs) se utiliza para el bombardeo iónico del material bajo estudio y las especies erosionadas se analizan mediante un analizador de masas (cuadrupolar, de sector magnético o de tiempo de vuelo) obteniéndose información sobre las masas de los elementos presentes

en el material. El análisis de la distribución lateral de los elementos en una escala microscópica es posible controlando el diámetro del foco y la posición del haz de iones primario que golpea la superficie de la muestra. El análisis continuo durante el bombardeo iónico proporciona información en función de la profundidad (perfil de profundidad). Una de las principales ventajas, que completan el análisis elemental, constituye la posibilidad de formación de imágenes en 2D y 3D de los elementos analizados [Horita, 2004].

A pesar del buen acuerdo entre los resultados experimentales de perfiles en profundidad de GDOES y SIMS [Escobar Galindo, 2010; Pisonero, 2009], las técnicas se complementan entre sí. En el análisis químico de materiales cada vez más complejos, como los utilizados en el campo de la fusión, se debe dirigir el análisis elemental hacia resultados cuantitativos con la mejor resolución espacial (lateral y en profundidad) posible. Por tanto, el análisis con más de una técnica es muy recomendable, corrigiéndose así las limitaciones intrínsecas a cada una de ellas.

BIBLIOGRAFIA

Belenguer P. et al. 2009. Pulsed Glow discharges for analytical applications *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 623-641.

Bogaerts A., Gijbels, R. 2000. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 1191-1201.

Causey R. A.. 2002. Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components. *J. Nucl. Mater.*, **300**, 91-117.

Chevier, Passetemps R. 1998. European patent N° 0296 920 A1.

Conn W. R. 1997. Beryllium as the plasma-facing material in fusion energy systems—experiments, evaluation, and comparison with alternative material. *Fus. Eng. Des.*, **37**, 481–513.

Dreer S. 2004. Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light elements in thin films demonstrated using the examples of SiO_xN_y and AlI_xN_y. *Pure Appl. Chem.* **76** (6) 1161-1213.

Escobar-Galindo R. 2010. Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES. *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2725–2740.

Federici G. 2001. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. *Nuclear Fusion*, **41** (12R) 2002-2012.

Fernandez B. et al. 2010. Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers. A review. *Analytica Chimica Acta* **679**, 7-16.

Grimm W. 1968. *Naturwiss* **54**, 586.

Hatano Y. et al. 2011. Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy for Plasma-Surface Interaction Studies poster P-21B PFMC-13 (13th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications).

Hatano Y. et al. 2012. Measurement of deuterium and helium by glow-discharge optical emission spectroscopy for plasma–surface interaction. *Fusion Engineering and Design* in press.

Hatano Y. et al. 2012 (b) Measurement of tritium concentration in water by imaging plate. *Fusion Engineering and Design* in press.

Horita H. 2004. Elemental distributions around the oxide scales/alloy interfaces by SIMS and GDOES analyses. *Surf. Interface Anal.* **36**, 973-976.

ISO 18115:2001(E); 5.311 p.47

Kern P. 2006. *Thin solid Films* **494**, 279-286.

Koltsov A. 2012. Characterization by different analytical techniques of SiO₂ and silane thin films deposited on rough hot-dip galvanized steel surfaces. *Surf. Coat. Technol.* **206** (11-12), 2759–2768.

Kubota Y. 2003 Investigation of the trapped helium and hydrogen ions in plasma Facing materials for LHD using thermal desorption spectrometer and alternating glow discharge cleanings. *J. Nucl. Mater.* **313-316**, 239-244.

Liebermann M.A, Lichterberg A.J. 2005. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Ed. John Wiley & sons.

Luesaiwong W. et al 2004. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **19**, 345-353.

Marcus R K. (1991) US patent n° 5,006,706.

Morishita K. 1999. Microstructural evolution in beryllium by fusion-relevant low energy helium ion irradiation. *J. Nucl. Mater.* **266-269**, 997–1002.

Nakamura H. 2012. Deuterium behavior at the interface of oxidized metal under high temperature heavy water. *Fusion engineering and design* in press.

Nelis T, Pallosi J. 2006. Glow discharge as a Tool for Surface and Interface Analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, **41**, 227-258.

Payling R., Bengtson, D.A. 1997. Glow Discharge optical emission spectrometry. J Wiley & sons. Edited by R. Payling.

Pauling R. et al, 1993. *Surf. Interface Anal* **20**, 959.

Pisonero, J. 2006. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. *Trends in Analytical Chemistry*, **25** (1),11-18.

Pisonero, J. 2009. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 1145-1160.

Rubel M. et al. 2003. Beryllium and carbon films in JET following D–T operation. *J. Nucl. Mater.* **313-316**, 321-326.

Ruset et al.. 2009. Industrial scale 10µm W coating of CFC tiles form ITER-like wall Project at JET. *Fus. Eng. Des.* **84**, 1662-1665.

Shimizu K. et al. 2003. *Spectrochim. Acta part B* **58**, 1573-1583.

Suzuki S. 2005. A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials. *J. Surf. Anal.* **12** (2) 174-177.

Tesmer J.R. et al.1995. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Materials Research Society, Pittsburgh, PA.

Tusset V. 2001. Proceedings of the 51st Chemists' Conference, Published in 2001 (CD-ROM). Application of Glow Discharge to Gradient and Bulk Analysis of Thin Strip.

Wampler WR. 2004. Ion beam analysis for fusion energy research. *Nucl. Instrum. Meth. B* **219-220**, 836-845.

Wang W. et al. 2011. Temperature dependence of retention of energetic deuterium and carbon simultaneously implanted into tungsten. *J. Nucl. Mater.* **417**, 555–558.

Wilke M. et al. 2011. Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films. *Thin solid films* **520**, 1660-1667.

Winchester M.R. and Payling R. 2004. Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **59** (5) 607–666.

Yuksel B. 2009. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4001-4004

Zakharov A.P. 1997. Hydrogen retention in plasma-facing materials and its consequences on tokamak operation. *J. Nucl. Mater.* **241–243**, 52–67.

Zhang P. 2012. Retention and diffusion of H, He, O, C impurities in Be. *J. Nucl. Mater.* **423** (1–3) 164–169.

