

辉光放电光谱法在深度分析上的应用现状

余 兴

(钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心, 北京 100081)

摘 要 本文简单地介绍了辉光放电光谱法(GD-OES)的基本原理。分别对深度分析的定量方式、放电方式、应用领域和相关标准进行了详细地阐述。重点描述了商品化仪器中使用的 SIMR 深度分析定量方法。分别对三种放电方式(如直流、射频和脉冲)在深度分析中的特点进行了介绍。综述了 GD-OES 在金属镀层、复杂涂镀层、纳米级薄膜和样品制备领域的具体应用。最后,介绍了 GD-OES 在深度分析方面的标准。

关键词 辉光放电光谱法; 深度分析; 应用现状

中图分类号: O657.31 ; O655.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)01-0053-08

Current status for the applications of glow discharge optical emission spectrometry(GD-OES) in depth profiling analysis

YU Xing

(National Analysis Center for Iron & Steel, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract The fundamental principle of glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) was introduced simply in this paper. Quantitative methods, discharge modes, application domains and related standards were described in detail. SIMR quantitative method of depth analysis used in commercial instruments was thoroughly reviewed. The characteristic of three discharge modes, including direct current, radio frequency, and pulse, in depth profiling analysis were discussed. Applications of GD-OES in analyzing metal coating, complex coating and thin films of nanometer thickness as well as sample preparation methods for GD-OES analysis were reviewed. Finally, the standard for GD-OES depth profiling analysis was introduced.

Keywords glow discharge optical emission spectrometry; depth profiling analysis; current status for the applications

1 前言

辉光放电光谱(Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GD-OES)是一种基于惰性气体在低气压下的放电原理而发展起来的分析技术。自1978年出现了第一台商品化仪器以来^[1],在德国、法国和日本的金属生产和研究中心迅速普及开来。

辉光放电光谱具有稳定性高、谱线锐、背景小、干扰少、能分层取样等优点^[2-4]。在辉光放电过程中,样品原子不断地被逐层剥离,随着溅射过程的进行,光谱信息所反映的化学组成由表及里,所以可以用于深度分析(Depth Profiling Analysis)^[5-10]。随着辉光放电光谱的发展,同时具有其他表面分析仪器(如XPS、AES、SIMS、XRF)所不具备的优越性能^[11],在

收稿日期:2010-11-26 修回日期:2011-12-28

作者简介:余兴(1976-),男,博士,主要从事辉光放电光谱/质谱(GD-OES/MS)分析技术、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术和火花发射光谱的研究工作。E-mail: yuxingnaxis@yahoo.com.cn

涂镀层的深度轮廓分析方面的应用也越来越多,如等离子气相沉积、油漆涂层、电镀板、氮化物层等,已成为一种表面和逐层分析的重要手段。

2 基本原理

辉光放电光谱光源内维持一个低真空氩气环境(一般 100~500 Pa)。给样品施加负电压(一般 500~1500 V),样品作为阴极。在电场作用下,电离产生的氩离子(Ar^+)在阴极与阳极间被加速。同时氩离子不断与氩气分子进一步碰撞产生更多的氩离子(Ar^+),最终形成等离子体,这种等离子体称之为辉光放电。一些高速氩离子(Ar^+)到达样品表面,将样品表面物质均匀地溅射(或剥离)出来。一些溅射出的物质扩散到辉光放电等离子体内,被分裂成原子颗粒,最终被激发,如图 1 所示^[2]。这些被激发的原子由激发态回到基态时所发出的光是组成该样品元素的特征光谱。经光栅分光后,利用这些发射光谱的波长和强度即可进行定性和定量分析。在深度分析时,通过相应的数学模型将实验得到的元素强度与溅射时间的关系转化为元素含量与溅射深度的关系,即可得到样品深度分布的信息。

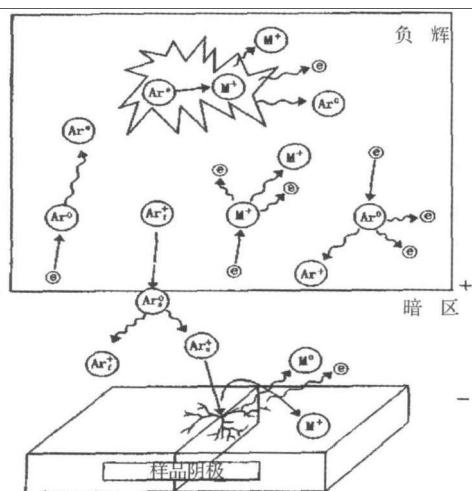


图 1 辉光放电中原子化、激发和离子化过程示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of atomization, excitation, and ionization processes in the glow discharge

3 深度分析应用现状

3.1 深度分析的定量方式

辉光放电光谱对样品进行成分分析时,只要选择与被测样品基体相同或相似的标准样品建立校准

工作曲线,即可根据所测元素强度计算出被测样品中分析元素的含量。与块状样品的成分分析相比,涂镀层样品的辉光放电光谱深度分析要复杂得多。进行深度分析时得到的是镀层样品成分所对应的谱线强度与溅射时间的相互关系,所以需要将谱线强度定量转化为相应成分的含量,以及将溅射时间定量转化为溅射深度^[12-13]。对于深度分析的非均质样品的强度与浓度的相互转换,不能像成分分析一样进行,即使用同种基体的标准样品在相同的分析条件下建立工作曲线来实现。由于深度分析样品的基体随深度的变化不断发生变化,均匀样品单一基体的工作曲线无法满足其要求。同时仪器分析的参数如电流、电压也随深度分析过程中基体的不断变化而相应发生变化,这些变化在定量过程中也需要进行校正。对于时间与深度的转化,由于样品为非均质,样品的溅射速度也随着溅射深度的不同而不断发生变化,不容易通过测定相应的均匀样品来实现。

对于辉光放电光谱深度分析的定量转换方法有很多种,如 SIMR 法、IRSID 法、BHP 法等,目前商品化的 GD-OES 普遍采用的方法是瑞典金属研究所 A. Bengtson 等人提出的 SIMR 方法^[14]。该方法认为辉光放电光谱深度分析中元素的光谱信号强度不仅与元素在样品中的含量成正比,还与样品的溅射速率有关,如下式所示:

$$I_m = C_i q_j R_m$$

式中: I_m —元素 i 的 m 谱线的强度; C_i —元素 i 在样品中该溅射深度时的浓度; R_m —元素 i 的 m 谱线的发射效率,不受基体影响,由特征谱线和仪器状态决定; q_j —深度为 j 时样品的溅射速率。其中,在分析过程中,若保持电流和电压不变,气压随深度分析过程中成份的变化而波动,这时 R_m 可认为是一个常数。上式即为:

$$\Delta m_i = I_m \Delta t / R_m$$

式中, Δm_i 为在 Δt 时间内元素 i 的溅射质量。该式给出了元素强度与溅射质量间的发射效率关系。

SIMR 法使用工作曲线进行深度分析的量化时,需要测定较多元素含量和基体不同的校准样品。通过溅射速度校正强度来校正由于样品不同的溅射速率所造成的校准工作曲线中样品数据点的分散性。其优越性在于它只需均匀块状标准样品,而这种标准样品大量存在。

实际分析中,激发标准样品,以 $C_i q / q_{ref}$ 为纵坐标, I_m 为横坐标,建立校准工作曲线, q 和 q_{ref} 分别为校准样品和参考基体的溅射率。实际样品深度分析

进行谱线强度与元素含量转化时,根据该溅射深度处元素 i 的 m 谱线的强度 (I_m) 和校准工作曲线得到 $C_i q_j / q_{rf}$,然后将所有元素的 $C_i q_j / q_{rf}$ 进行加和得 $\sum C_i q_j / q_{rf}$ 。SIMR 法与其他基于溅射效率的方法一样,必须对全部(或主量)元素进行归一化。由于 $\sum C_i = 1$,即可计算出该溅射深度的相对溅射率 q_j / q_{rf} ,再用此时各元素的谱线强度 I_m 和相对溅射率 q_j / q_{rf} 就能得到该溅射深度处各元素的含量 C_i 。同时,也能得到该溅射深度时的溅射率 q_j 。

在很小的时间间隔 Δt 内,溅射的样品深度 Δd 即为:

$$\Delta d = q_j \Delta t / (\rho_j \pi r^2)$$

式中, q_j 为样品在该溅射深度时的溅射率; ρ_j 为样品在该溅射深度时的密度; r 为溅射坑的半径。样品的总溅射深度 d 为:

$$d = \sum \Delta d$$

SIMR 方法中,样品的密度可以根据各元素单质的密度 (ρ_i) 及其在样品中的含量 (C_i) 计算得到的加权平均密度^[15],即该溅射深度时的密度 ρ_j 为:

$$\rho_j = 1 / \sum (C_i / \rho_i)$$

通过以上方式就可以在不知道被分析样品溅射率的前提下,实现谱线强度定量转化为相应成分的含量以及将溅射时间定量转化为溅射深度,从而得到样品中元素含量随深度变化的关系。

3.2 放电方式

辉光放电光源通常有直流(DC)、射频(RF)两种供能方式。其中直流方式最为常用,它可以直接

分析导体样品;而射频方式是唯一可以分析所有固体样品(导体、半导体和绝缘体)的辉光供能方式,今后仍将是发展的重要领域;上面两种供能方式都可以采用脉冲(Pulse)方式操作,脉冲方式可在相同平均功率下获得更高的峰电流,其中微秒级脉冲辉光放电光源已用作原子发射光谱的激发光源并获得了比较好的结果^[16-18]。

由于在直流辉光放电中被分析的固体样品用作阴极,所以进行深度分析的样品必须是可导电。而射频辉光放电除了可以对导体和非导体样品进行成分分析,还可以对表面不导电涂层和基板导电的样品(如彩涂板)同时进行深度轮廓分析,提供如涂层和基板的化学组成、涂层的厚度和涂层的均匀性以及元素在涂层与基体或不同涂层之间的界面之间迁移情况等丰富信息,这是直流辉光放电不可能得到的,因此射频辉光放电技术极大地扩展了辉光放电分析样品的范围。

辉光直流和射频供能源除了分析样品的类型不同外,即直流供能源只能分析导体样品而射频供能源还可以分析非导体样品(玻璃、陶瓷、彩涂板、有机层等);同时,它们使辉光放电光源产生辉光等离子体有一些细微的不同(如带电粒子的密度和能量分布),这些细微的差别可能使激发源得到不同的激发和电离效果。辉光放电等离子体的能量由射频供给溅射束斑极为平坦,等离子体稳定时间极短,表面信息无任何失真,如图 2 所示。

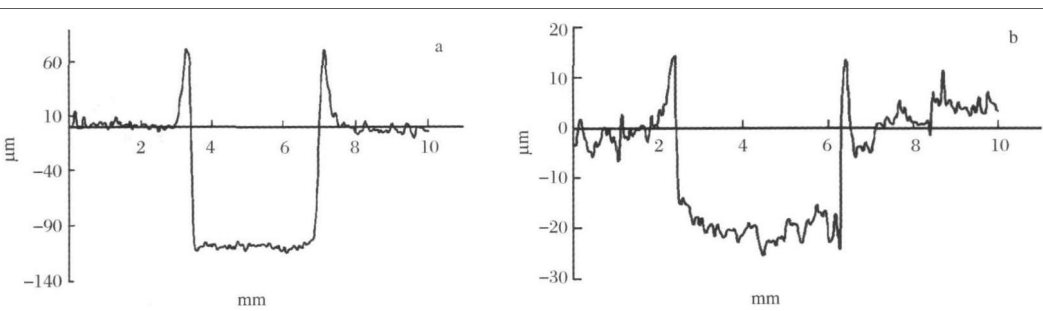


图 2 射频辉光光源与直流辉光光源溅射形状比较 (a. RF b. DC)
Fig. 2 Comparison of the effects of the glow discharge sources on the sputtered profiles: RF (a) versus DC (b)

对于直流辉光放电和射频辉光放电都可以采用脉冲形式操作。与 ICP、激光等强光源相比,辉光放电光源是一种低能光源,它的放电条件常常受到放电功率的限制。在辉光放电中,增加功率会导致样品阴极过热甚至熔化以及不需要的背景发射和不稳定的放电。采用水冷却虽可以防止阴极过热,但使

光源装置复杂化且对针形阴极试样也无效。在有些情况下,需要光源有较大的功率来提高原子化和电离效率,而又不至于使样品熔化,利用脉冲式放电技术可以达到此目的。

与直流辉光放电相比,脉冲辉光放电可以提供一个更强的、更低背景的光谱,因而具有更高的信背

比(S/B)和信噪比(S/N)。另外,提高辉光放电功率,样品的溅射率会相应变大,这在分析较厚镀层时(几十至几百 μm)无疑可以提高分析速度,但在分析亚纳米至微米厚度的镀层时就存在困难,即使控制在维持辉光放电所需的最低放电参数(电压、电流和气压等),镀层也经常在信号检测完成前被溅射穿,所能提供的组分浓度随镀层深度变化的信息非常有限,而此时采用脉冲辉光放电就可以很好的实现对放电参数的控制,成功地分析薄层样品。

脉冲辉光放电应用高短期功率,加强原子化和

原子的激发、电离,从而大大提高信号强度。即使瞬时功率很高,但平均功率由脉冲的占空因素决定,所以可以选择适当的脉冲长短和频率可防止阴极过热,使辉光放电保持良好的稳定性。如图3所示,采用普通的RF光源分析不锈钢样品表面橡胶上的磷酸盐处理层时,在表面可以观测到Fe和Cr,说明表面已经熔化,而采用脉冲式RF光源则无此现象。正因为脉冲辉光放电的以上优点,使其成为辉光放电分析技术研究中的一个重要分支。

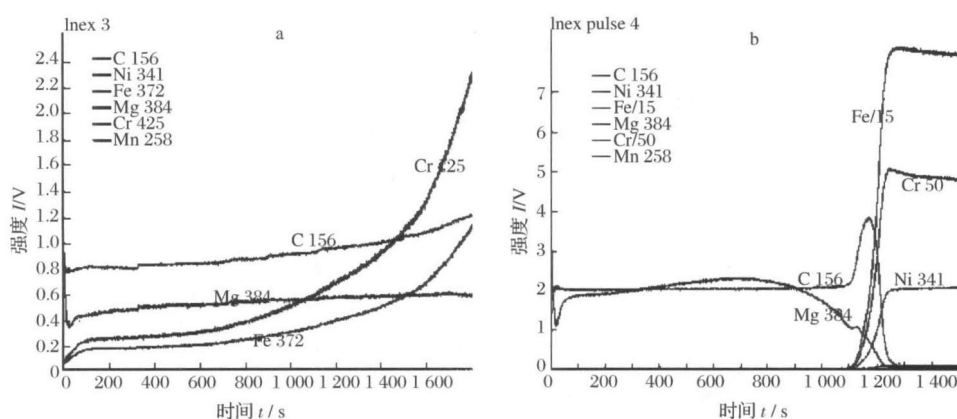


图3 普通RF辉光光源与脉冲RF辉光光源比较(a. 普通 b. 脉冲)

Fig. 3 Comparison of RF glow discharge sources: a. normal ; b. pulsed.

3.3 应用领域

近年来,辉光放电光谱作为材料深度分析的重要手段,除了在传统的镀锌板^[12,19-20]、镀锡板^[21-22]等上的应用外,也开始了在复杂涂镀层、纳米级薄膜、以及样品制备领域的应用研究。GD-OES的深度分辨率可达到小于1 nm,分析深度由nm级至300 μm 以上,分析速度可以是1~100 $\mu\text{m}/\text{min}$,能在几分钟内分析得到十个微米以内的所有元素沿层深的连续分布情况。

3.3.1 金属镀层

随着对材料表面质量的要求越来越高,辉光放电光谱技术被广泛地应用于镀层产品的开发研究、产品生产工艺参数的优化以及钢板的表面质量检验上。通过GD-OES分析,比较镀层工艺过程前后的表面特性,确保生产工艺过程最佳化和最大程度地避免废品和浪费,如图4为表面有黄斑的镀锡板与正常产品的辉光放电光谱深度分析结果比较。

钢板上镀锌可以防腐和改善材料表面的外观和着漆性能,所以镀锌板在汽车制造等行业用量巨大。镀锌板的镀层中的元素分布和镀层的厚度直接影响

着产品的品质,采用GD-OES可以很方便得到这些信息。Angeli等^[23]用辉光放电光谱对各种工业热浸镀和电镀锌板进行了深度分析。李小佳等^[20]对不同工艺条件下热镀锌、热镀锌铝、热镀锌铝镍进行了GD-OES分析,发现在一定的热浸镀条件下,在镀层中总是生成锌、铁成分一定的合金化层;并对热浸镀锌的灰斑进行了解析,认为是合金化层裸露到样品表面所产生的,如图5所示。

Payling等^[24]对工具钢上的TiN、TiC、TiCN和 Cr_7C_3 的CVD/PVD硬镀层进行了GD-OES深度分析,通过直流偏压校准和氢校准使不同电性能的块状样品和镀层样品拟合成一条校准曲线。张毅等^[25]运用辉光放电光谱仪分别对镀锌板、镀锡板、碳氮共渗样品进行了定量深度分析应用。

3.3.2 复杂涂镀层

对于较为复杂的涂镀层样品,GD-OES同样也能实现很好的测定,最近在这方面的应用也日益增多^[26-28]。研究表明GD-OES对这类样品的分析具有分析速度快、分辨率高、准确度高等特点。

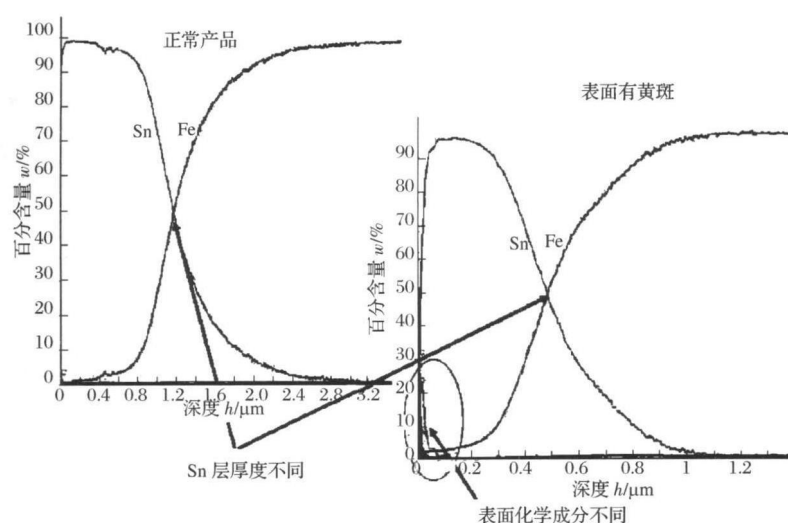


图 4 表面有黄斑的镀锡板与正常产品的 GD-OES 深度分析结果比较

Fig. 4 Comparison of the GD-OES depth profiles of the tinplate with yellow stains on surface with that of the qualified product.

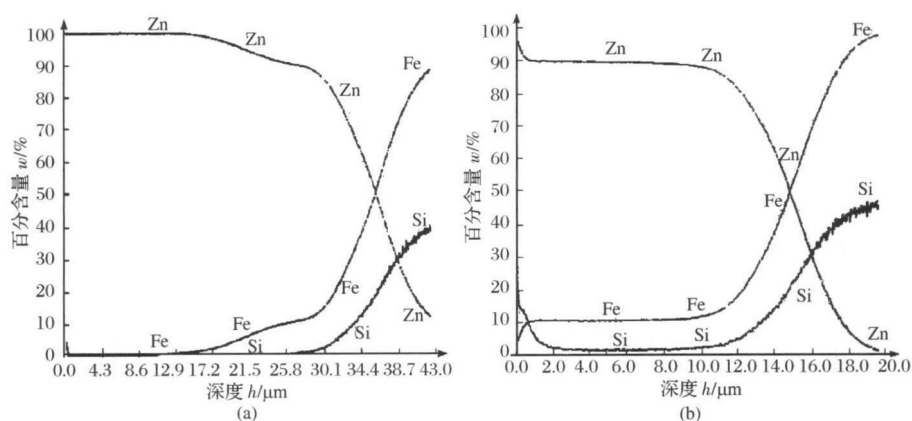


图 5 热镀锌钢板灰斑处辉光光谱深度分析 (a. 正常 b. 灰斑)

Fig. 5 GD-OES Depth profiling analysis of the gray spots on the hot-dip galvanized steel sheets.

a. on normal area; b. on gray spots

硬涂层对改善材料性能起着重要作用, 具有很大的商业价值, 通常是采用化学气相沉积 (CVD) 或物理气相沉积 (PVD) 的方法制备。图 6 为采用直流辉光光谱仪分析硅表面的 25 层氮化钛-氮化铝复合层得到的深度分布图。样品中氮化钛和氮化铝交替出现, 每层厚 20 nm, 在 900 V、20 mA 的放电条件下, 分析时间为 1 min, 数据的获取速率为 200 Hz, 每层有 100 个数据点。

图 7 为 180 层碳化硼-钛复合层的辉光放电光谱的分析图谱。分析时间为 150 s, 峰间为 6~7 nm, 分辨率可达 2~3 nm。从图 7 可以看出, 采用辉光放电光谱仪对如此复杂的多层样品很好地实现了深度分析。

有时样品表面同时存在导电的金属镀层和不

导电的有机涂层, 则可以采用射频辉光放电光谱仪进行分析。图 8 为钢板表面涂镀层的辉光放电光谱分析深度分布图。该样品表面是有机的漆层, 然后是镀锌层, 可以进一步提高样品的防腐性能。从图 7 可以看出, 采用射频辉光放电光谱仪也能很好实现对该类样品的测定。

3.3.3 纳米级薄膜

辉光放电光谱最初应用于薄层材料表面分析时, 有许多观点认为 GD-OES 技术不适用于近表面或薄层材料的分析。这一观点在以前曾被事实所证明, 因为辉光放电在前期是不稳定的。但随着电源设计和控制技术的发展和, 这种状况有所改变。近年来许多研究者正逐渐开展纳米 (nm) 级复合表面层分析^[29-30], 无论是直流 (DC) 方式还是射频 (RF) 方

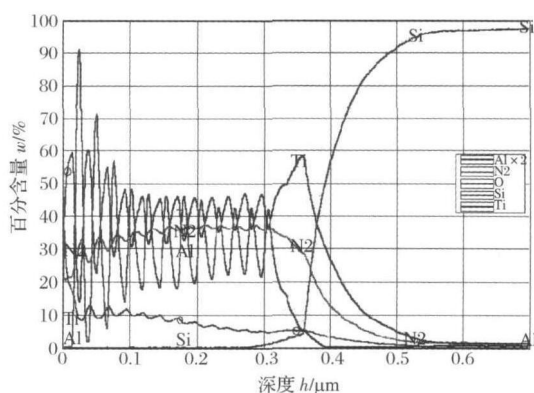


图 6 硅表面 25 层氮化钛—氮化铝复合层的深度分布图

Fig. 6 GD-OES Depth profiles of 25 layers of titanium nitride/aluminum nitride composite fabricated on silicon surface

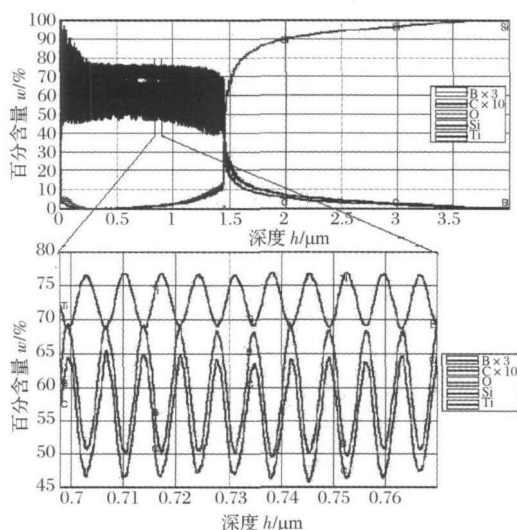


图 7 180 层碳化硼—钛复合层的深度分布图

Fig. 7 GD-OES Depth profiles of 180 layers of boron carbide/titanium composite

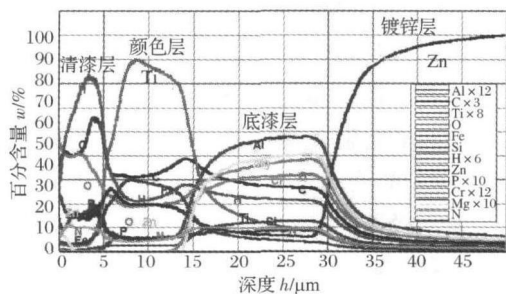


图 8 钢板表面涂镀层的 GD-OES 分析结果

Fig. 8 GD-OES Depth profiles of the multilayer coatings on the steel plate surface

式光源都可以快速稳定,稳定时间一般小于 20 ms,满足超薄表层分析的要求。

Shimiuz 等^[31]用辉光放电光谱分析了 304 不锈钢上 2 nm 厚的氧化膜,表明 GD-OES 对超薄层样品的深度分析具有极高的分辨率。何晓蕾等^[32]采用直流(DC)光源通过优化辉光光源的放电参数,在低的放电条件(700 V, 20 mA)、200 次/s 的数据采集频率和对样品精心处理,使深度分辨达 0.1 nm 左右,成功对纳米级厚度的薄膜样品表面进行了定量深度分析,该方法可用于铝基复合氧化膜的分析,以及冷板表面易锈蚀的原因分析。张毅等^[33]利用辉光放电光谱法分析掺杂纳米硅薄膜,通过优化辉光光源激发参数、计算标准样品的溅射率,建立了掺杂纳米硅薄膜的定量表面分析方法。Angeli 等^[34]对 GD-OES 用于薄层材料的深度分析作了相应的综述。

GD-OES 对纳米级薄膜材料分析的准确度也相当高。通过已建立的各元素标准曲线,计算机给出各元素的浓度分布。其分析结果是以被测样品的分析深度(nm)为横坐标,元素的质量分数(%)为纵坐标的图谱。图 9 是冷轧板样品的 GD-OES 分析图谱^[32]。从图谱中可知,样品表面的氧化膜厚度为 9.6 nm。同时采用 X 射线光电子能谱(XPS)变角度法测定冷轧板样品表面的氧化膜膜厚,通过改变样品表面和分析器入射缝之间的角度,可以计算出该样品的膜层厚度在 5~10 nm 之间。GD-OES 的膜厚分析结果为 9.6 nm 与 XPS 变角度法测定结果基本吻合。

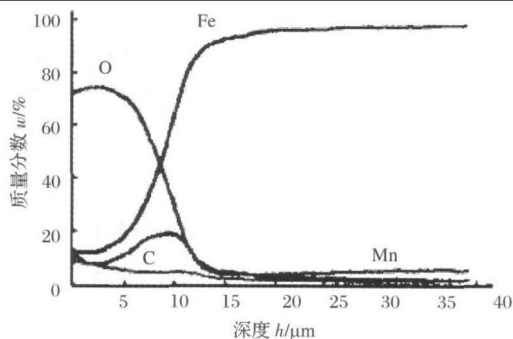


图 9 冷轧板样品的 GD-OES 分析图谱

Fig. 9 GD-OES depth profiling graph of the cold-reduced steel plate

对纳米级薄膜样品的精密度试验结果也良好,如采用 GD-OES 对弱酸洗闪镀镍冷轧板样品连续进行 10 次分析,测定其闪镀镍膜厚,分析结果为 13.0、12.6、13.6、14.0、10.0、12.6、10.4、14.0、11.5、12.0 nm, RSD 为 11 %。

3.3.4 样品制备

由于辉光放电是通过阴极溅射的方式对样品逐层剥蚀,同时可以实时观测剥蚀过程中的各元素的浓度变化。利用辉光放电的这个特点,可以将辉光放电光谱法用于一些分析方法的样品制备中。如余卫华等^[35]先利用辉光放电光谱仪对热镀锌板样品进行了分析,然后用扫描电镜对得到的不同厚度处的“新”表面进行了形貌观测,用能谱仪进行成分分析,得到了较好的结果,表明辉光放电离子溅射是一种可行的扫描电镜样品制备方法。同时,也可以将辉光放电光谱对样品的逐层剥蚀的手段应用于其他需要对样品表面精细处理的领域中。

3.4 相关标准

辉光放电光谱在汽车行业镀锌板、镀锌铝合金板等上的广泛应用以及辉光放电光谱仪在表面深度分析上的优越性能,都促使了辉光放电光谱在表面深度分析方面的国际标准率先出现,目前已制订的GD-OES国际标准^[36-37]都为表面深度分析方面的应用标准。GD-OES与表面深度分析相关的国家标准^[38-39]有两个,其中,国家标准GB/T 19502-2004是由国际标准ISO 14707:2000转化而来,GB/T 22462-2008则涉及钢表面纳米、亚微米尺度薄膜元素深度分布的GD-OES测定。

4 小结

辉光放电光谱法是深度分析的一个重要研究手段,不但可进行一些常规的镀层厚度检测和镀层成分的定性分析,还可从检测结果中看到不同镀层间的结合情况、元素的渗透情况以及一些微量元素的分布情况,以满足对材料表面质量控制的要求。对于复杂涂镀层和纳米薄膜材料的深度分析,不论在分析速度还是深度分辨率方面都能很好的满足应用需求。由于其具备检测速度快、测量范围广、检出限低和精度高等特点,GD-OES必将在钢铁冶金、金属材料加工、镀层产品的开发研究、产品生产工艺参数的优化等领域内发挥重要作用。

参考文献

- [1] Payling R, Jones D G, Bengtson A. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [M]. New York: Wiley, 1997.
- [2] Bogaerts A, Gijbels R. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques [J]. Spectrochim. Acta Part B, 1998, 53: 1-42.
- [3] 江祖成,陈新坤,田笠卿,等.现代原子发射光谱分析[M].北京:科学出版社,1999.
- [4] 汪尔康.21世纪的分析化学[M].北京:科学出版社,1999.
- [5] Marcus R K. Radiofrequency powered glow discharges: opportunities and challenges [J]. J. Anal. At. Spectrom., 1996, 11: 821-828.
- [6] Lewis C L, Jackson G P, Doorn S K, et al. Spectral, spatial and temporal characterization of a millisecond pulsed glow discharge: copper analyte emission and ionization [J]. Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56: 487-501.
- [7] 周振,苏永选,弓振斌,等.强短脉冲辉光放电阴极溅射逐层分析研究[J].分析科学学报,1997,13(2): 89-92.
- [8] Michler J, Aeberhar M, Velten D, et al. Depth profiling by GDOES: application of hydrogen and d. c. bias voltage correction to the analysis of thin oxide films [J]. Thin Solid Films, 2004, 447: 278-283.
- [9] Thobor A, Rousselot C, Mikhailov S. Depth profiles study of n (TiN + AlN) bilayers system by GDOES and RBS techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175: 351-359.
- [10] Webb M R, Hoffmann V, Hieftje G M. Surface elemental mapping using glow discharge-optical emission spectrometry [J]. Spectrochim. Acta: Part B, 2006, 61: 1279-1284.
- [11] Garcia J A, Rodriguez R J, Martinez R, et al. Depth profiling of industrial surface treatments by rf and dc glow discharge spectrometry [J]. Applied Surface Science, 2004, 235: 97-102.
- [12] 李小佳.辉光质谱(光谱)法镀锌钢板镀层深度结构分析研究[D].钢铁研究总院博士学位论文,2001.
- [13] Nelis T, Payling R. Glow discharge optical emission spectrometry: a practical guide [M]. Tyne & Wear, 2003.
- [14] Bengtson A. Quantitative depth profile analysis by glow discharge [J]. Spectrochim. Acta: Part B, 1994, 49: 411-429.
- [15] Payling R, Michler J, Aeberhard M. Quantitative analysis of conductive coatings by radio frequency-powered glow discharge optical emission spectrometry: hydrogen, d. c. bias voltage and density corrections [J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 33: 472-477.
- [16] 周振,苏永选,弓振斌,等.强短脉冲辉光放电阴极溅射逐层分析研究[J].分析科学学报,1997,13(2): 89-92.
- [17] 弓振斌,周振,杨凡原,等.强短脉冲供电辉光放电发射光谱法测定铜基合金组分的研究[J].光谱学与光谱分析,1997,17(3): 64-68.

- [18] Oxley Eric, Yang Chenglong, Harrison W W. Quantitative depth analysis using microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15: 1241-1245.
- [19] 张毅, 陈英颖, 张志颖. 辉光放电光谱法在钢铁成分分析中的应用 [J]. *冶金分析*, 2002, 22(1): 66-68.
- [20] 张理扬, 李俊, 左良. 合金化热镀锌高强 IF 钢镀层分析 [J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2005, 26(3): 232-235.
- [21] 史玉涛, 李小佳, 王海舟. 镀锡钢板中铬铅有害元素的深度分布研究 [C]. *中国金属学会第十三届分析测试学术年会论文集*, 2006: 384-388.
- [22] 史玉涛, 李小佳, 王海舟. 镀锡钢板辉光放电发射光谱法定量深度分析研究 [J]. *冶金分析*, 2007, 27(2): 1-7.
- [23] Angeli J, Kaltenbrunner T, Androsch F M. Quantitative depth-profiling with GDOS: application to ZnNi-electroplated steel sheets [J]. *Fresenius J Anal. Chem.*, 1991, 341: 140-144.
- [24] Payling R, Aeberhard M, Delfosse D. Improved quantitative analysis of hard coatings by radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD-OES) [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16: 50-55.
- [25] 张毅, 陈英颖, 张志颖. 辉光放电光谱仪及其在冶金分析中的应用 [J]. *现代仪器*, 2001, (2): 25-27.
- [26] Galindo R E, Forniés E, Albella J M. Compositional depth profiling analysis of thin and ultrathin multilayer coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200: 6185-6189.
- [27] Thobor A, Rousselot C, Mikhailov S. Depth profiles study of n(TiN + AlN) bilayers systems by GDOES and RBS techniques [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 174: 351-359.
- [28] García J A, Rodríguez R J, Martínez R, et al. Depth profiling of industrial surface treatments by rf and dc glow discharge spectrometry [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 235: 97-102.
- [29] Pisonero J, Fernández B, Pereiro R, et al. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(1): 11-18.
- [30] Hoffmann V, Dorka R, Wilken L, et al. Present possibilities of thin-layer analysis by GDOES [J]. *Surf. Interface Anal.*, 2003, 35: 575-582.
- [31] Shimizu K, Habazaki H, Skeldon P, et al. GDOES depth profiling analysis of the air-formed oxide film on a sputter-deposited Type 304 Stainless steel [J]. *Surf. Interface Anal.*, 2000, 29: 743-746.
- [32] 何晓蕾, 张毅, 蓝闽波, 等. 辉光放电光谱法定量分析金属材料表面纳米级薄膜的研究 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2006, 42(9): 693-698.
- [33] 张毅, 陈英颖, 吴则嘉, 等. 辉光放电光谱法分析掺杂纳米硅薄膜的研究 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2005, 41(2): 80-86.
- [34] Angeli J, Bengtson A, Bogaerts A, et al. Glow discharge optical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis: a short review [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18: 670-679.
- [35] 余卫华, 陈士华, 李江文, 等. 辉光放电离子溅射在扫描电镜样品制备中的应用 [J]. *冶金分析*, 2010, 30(增): 183-188.
- [36] British Standards Institute Staff. ISO 14707: 2000 《Surface chemical analysis - Glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES)-Introduction to use》[S]. London: B S I Standards, 2000.
- [37] British Standards Institute Staff. ISO 16962: 2005 《Surface chemical analysis - Analysis of zinc- and/or aluminum - based metallic coatings by glow - discharge optical - emission spectrometry》[S]. London: B S I Standards, 2006.
- [38] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19502-2004 《表面化学分析—辉光放电发射光谱方法通则》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [39] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22462-2008 《钢表面纳米、亚微米尺度薄膜 元素深度分布的定量测定 辉光放电原子发射光谱法》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.