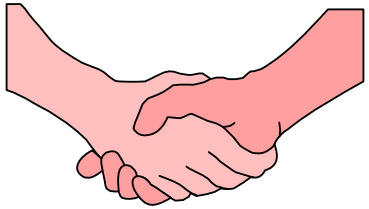
degussa.
creating essentials

GDMS
VG 9000 und ELEMENT GD

-

Ein starkes Team!



Th. Hofmann, AQura GmbH

Themen

„Ausgereifte Technik“ (VG 9000)

contra

„Moderner Power“ (ELEMENT GD)

- **Aufbau und Unterschiede**
- **Vor-/Nachteile der „alten und der neuen“ GDMS-Generation**
- **Weiterentwicklung bzw. Zukunftsperspektiven**

Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GDMS)

- Sehr empfindliche Multielement-Bestimmungsmethode (von Li bis U) für die direkte Analyse elektrisch leitender Festkörper mit einem Nachweisvermögen von ng/g bis 100%
- Volumenanalysen und Tiefenprofilanalysen
- annähernd frei von Matrixeinflüssen

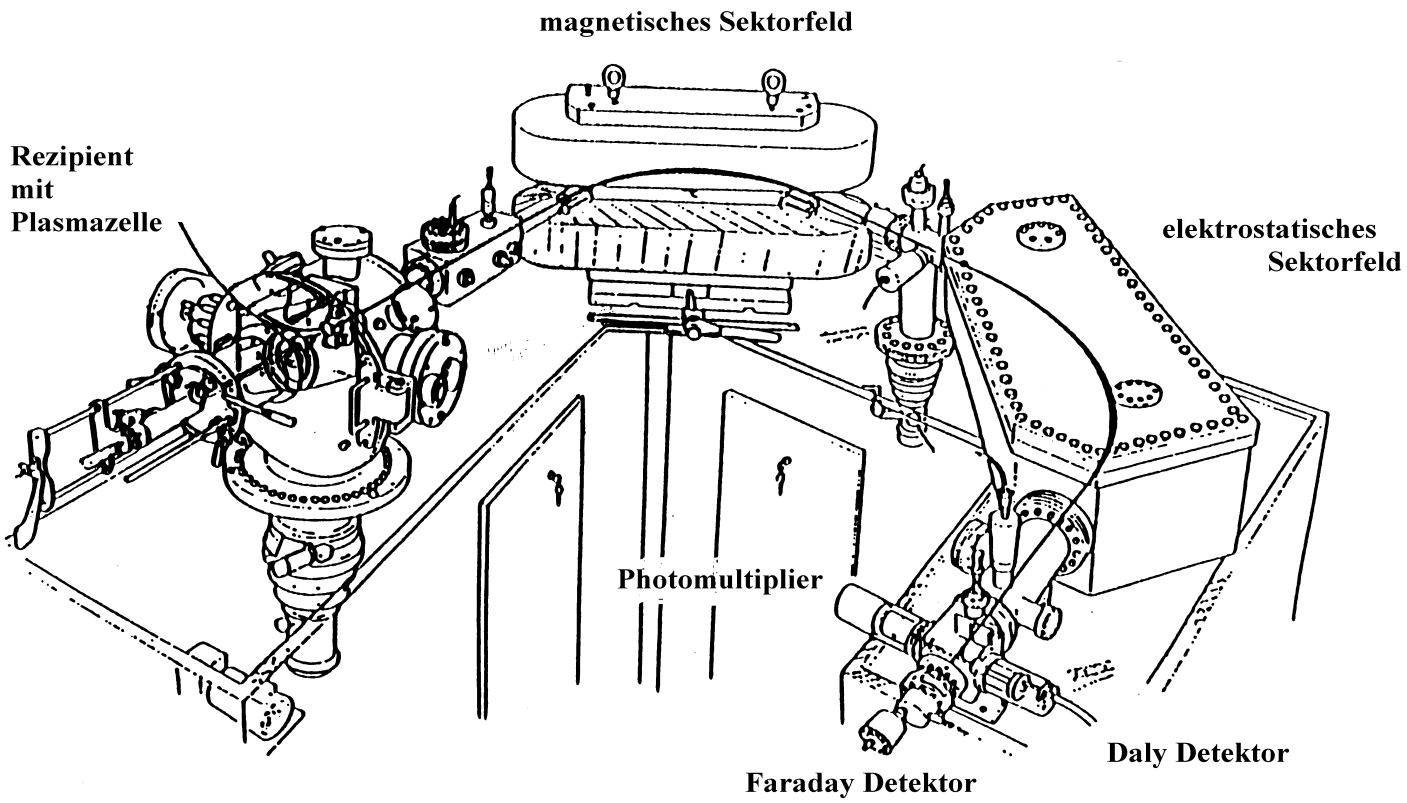
degussa.
creating essentials

VG 9000

ELEMENT GD

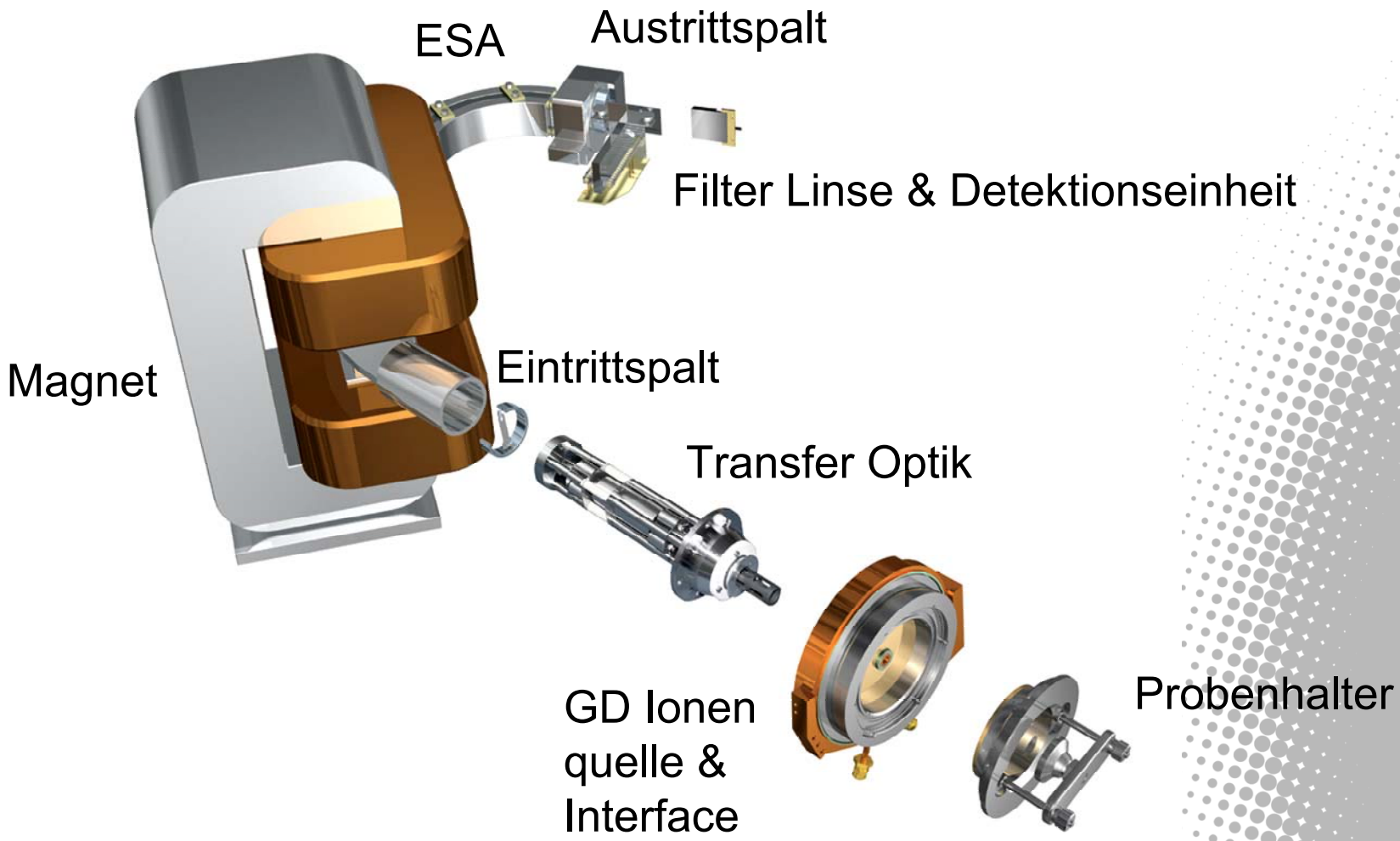
Hardware

Prinzipieller Aufbau des VG 9000



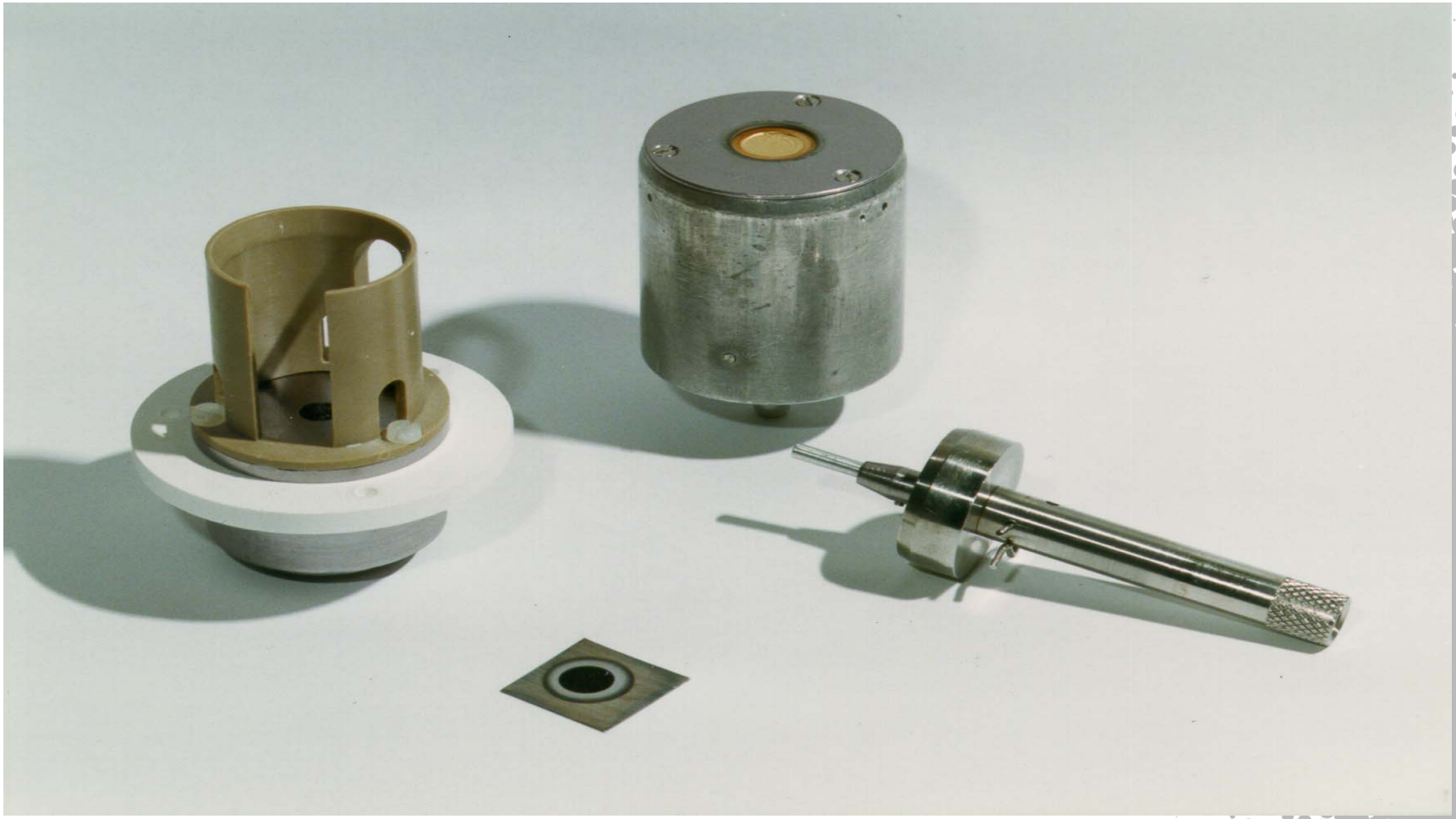
Prinzipieller Aufbau des ELEMENT GD

degussa.
creating essentials



degussa.
creating essentials

Probenhalter des VG9000



Probenhalter des ELEMENT GD

Probengeometrie

VG9000	ELEMENT GD
Flach	Flach
10 mm – 30 mm	> 20 mm
Stiftförmig (Pins)	Stiftförmig (Pins)
0.05 mm – 8 mm	in der Testphase

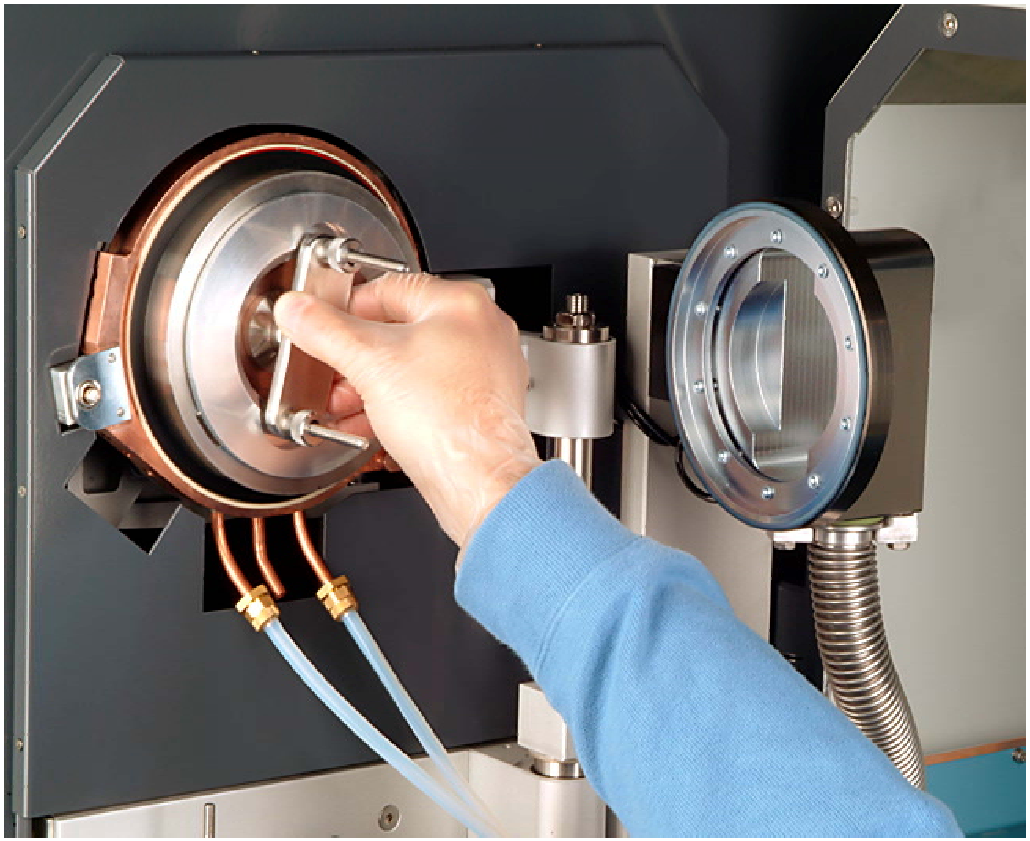
Gute Präparationsmöglichkeiten bei unregelmäßig geformten Proben

degussa.
creating essentials

Schleusenkammer des VG 9000

degussa.
creating essentials

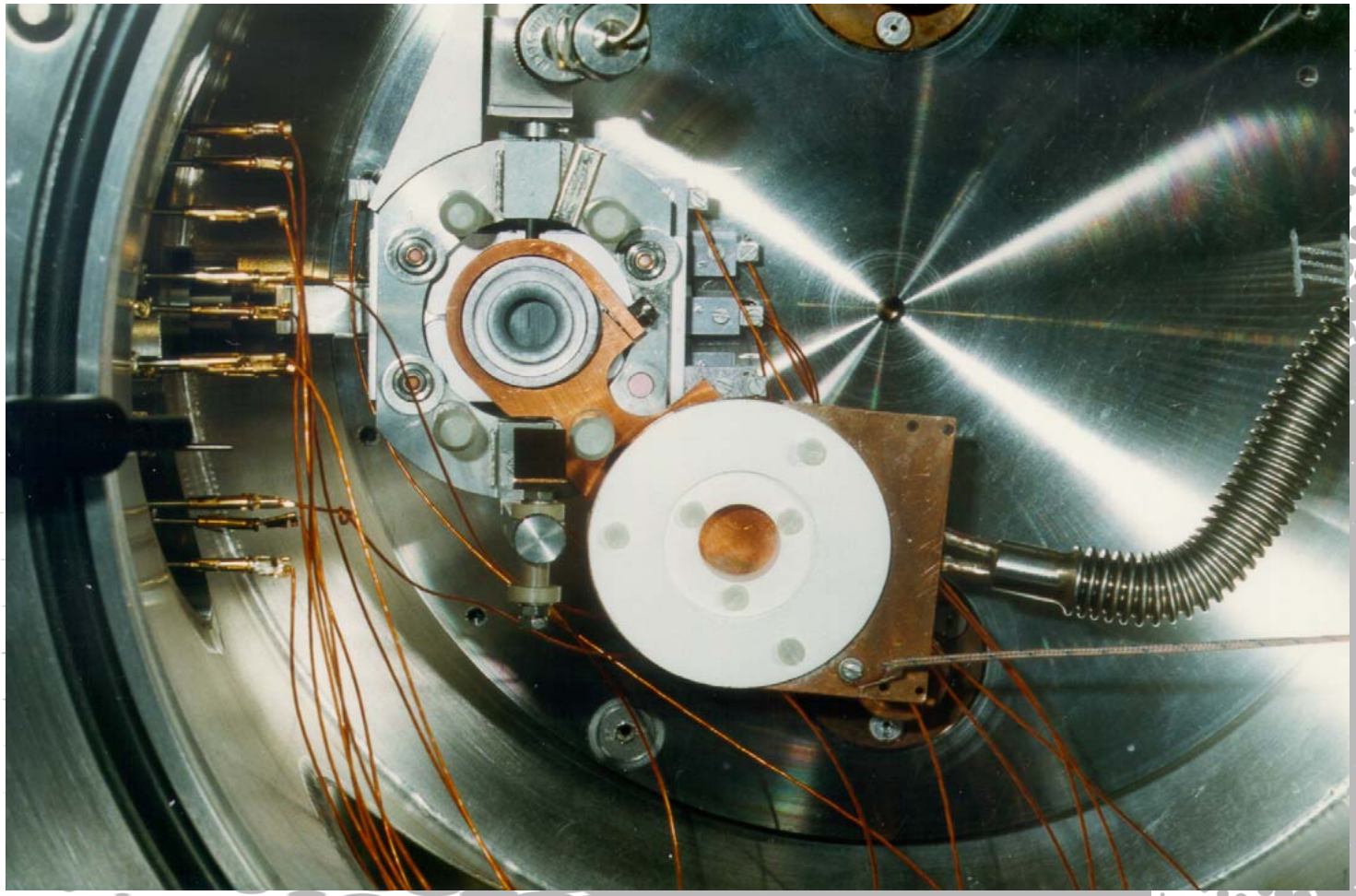
Schleusenkammer des ELEMENT GD



degussa.
creating essentials

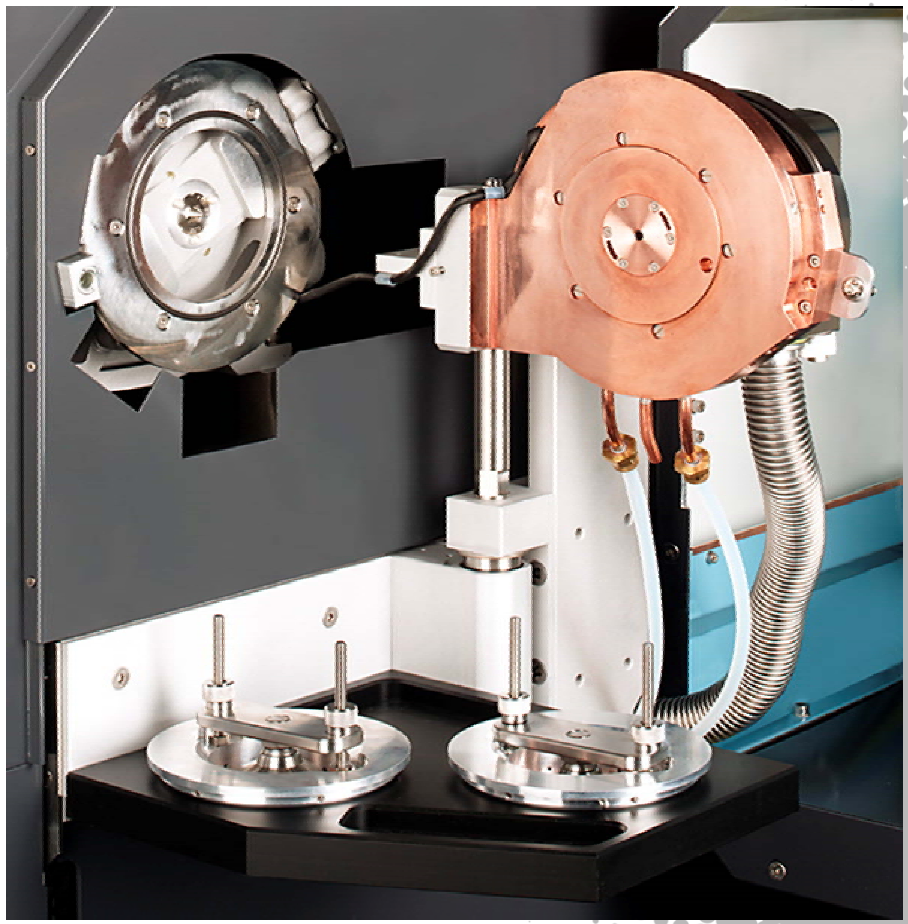
Quellenkammer des VG 9000

Flache Probengeometrie



degussa.
creating essentials

Ionenquelle des ELEMENT GD



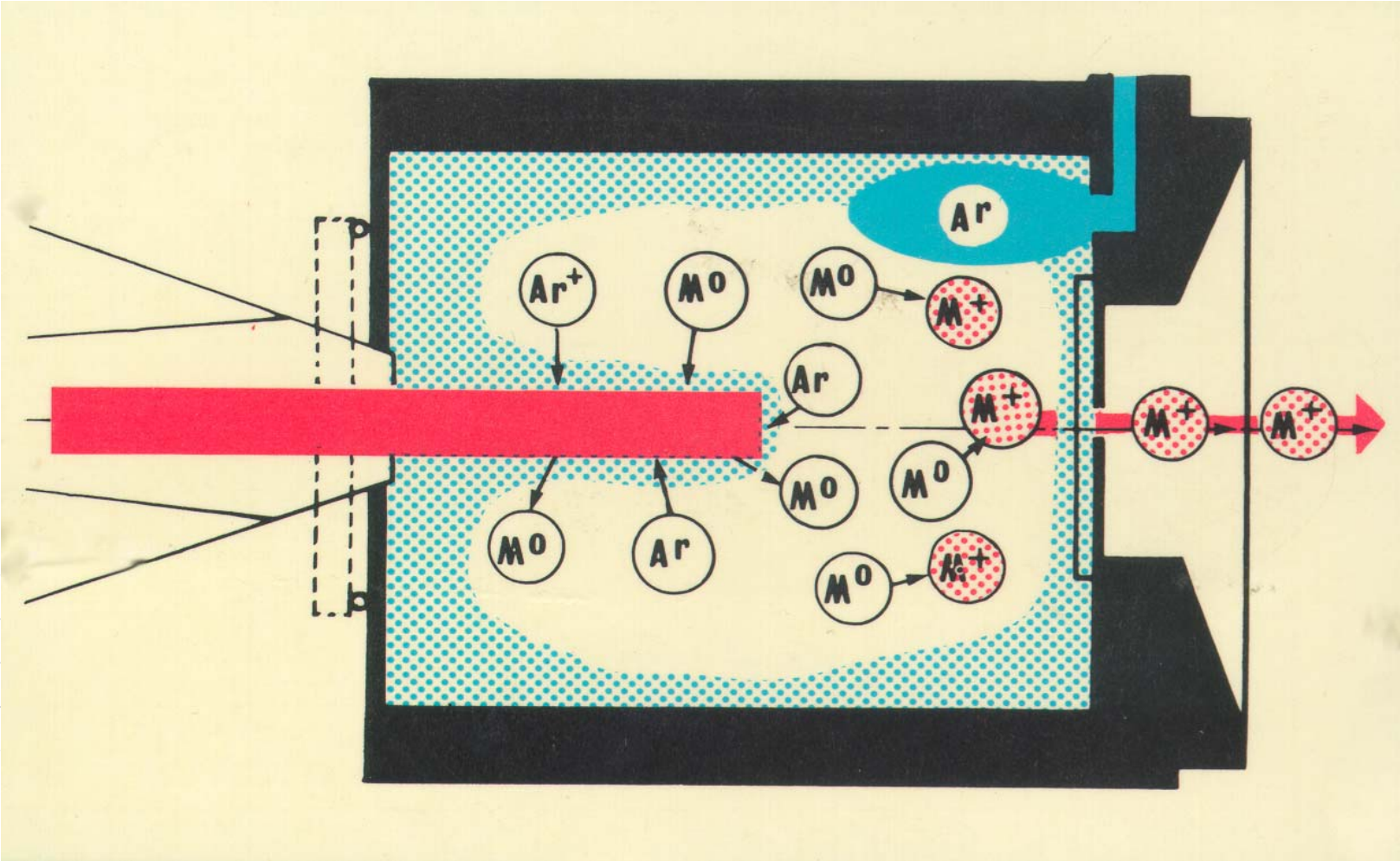
degussa.
creating essentials

Umbau / Reinigung

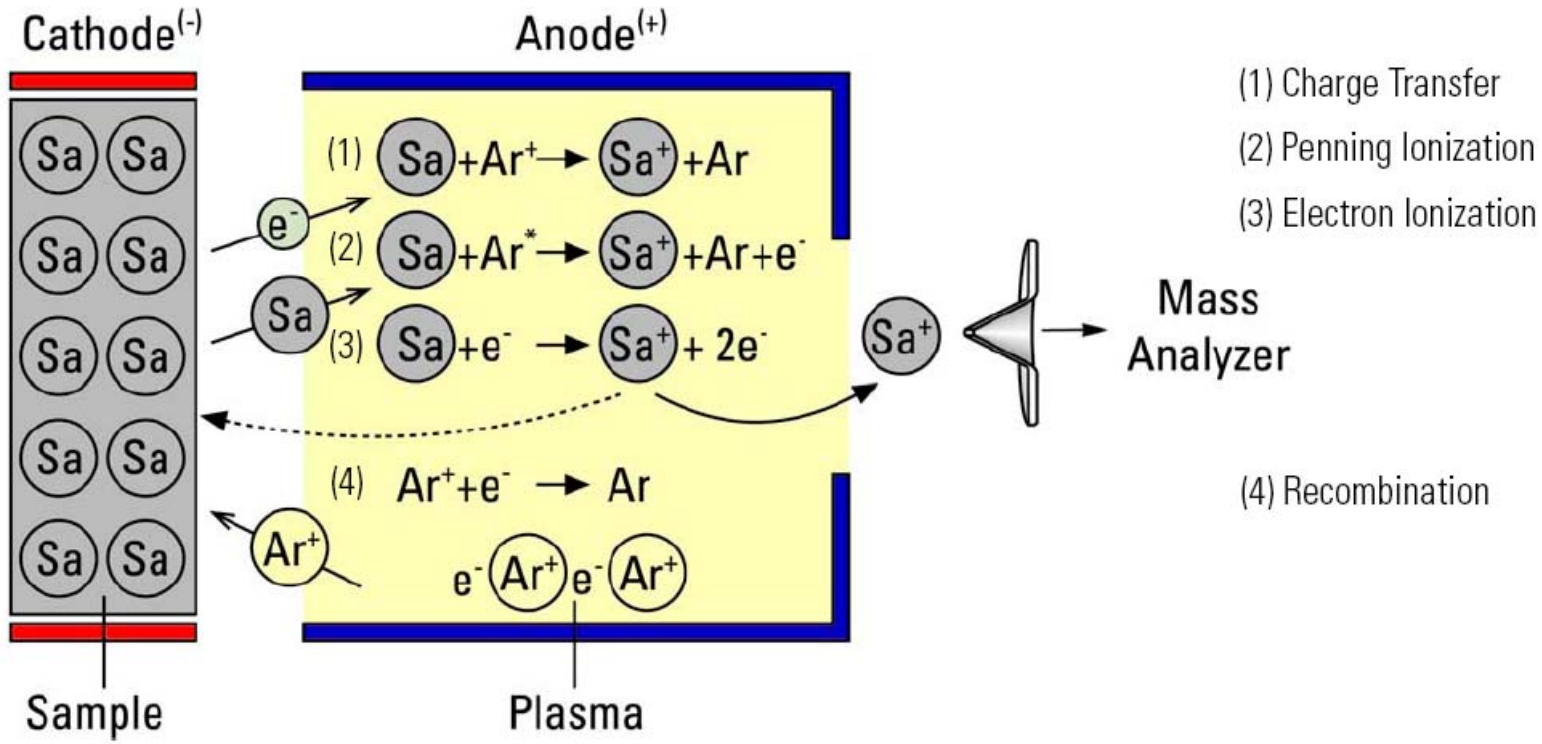
VG9000	ELEMENT GD
Dauer für:	
- Plasmazellentausch	- Anode- und Cone-Wechsel
ca. 45 min	2 – 3 min
- Wechsel des Blendensystems	- Tausch des Eintrittsspalts
ca. 60 min	Eingriff prinzipiell möglich, noch kein selbstständiger Wechsel erfolgt
- Reinigung der Quellenteile	
ca. 4 h	2 - 3 h

degussa.
creating essentials

Die Plasmazelle des VG 9000

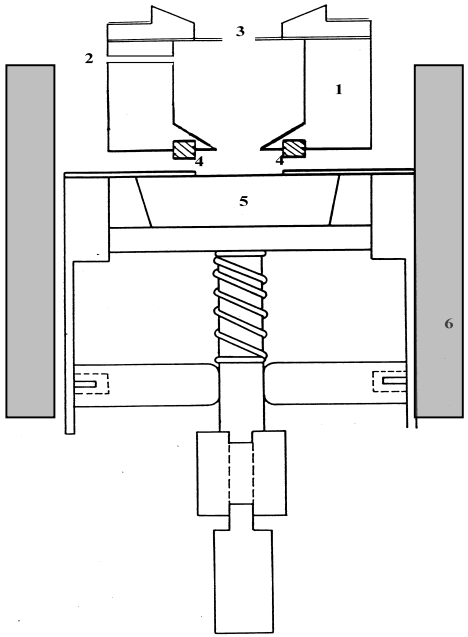


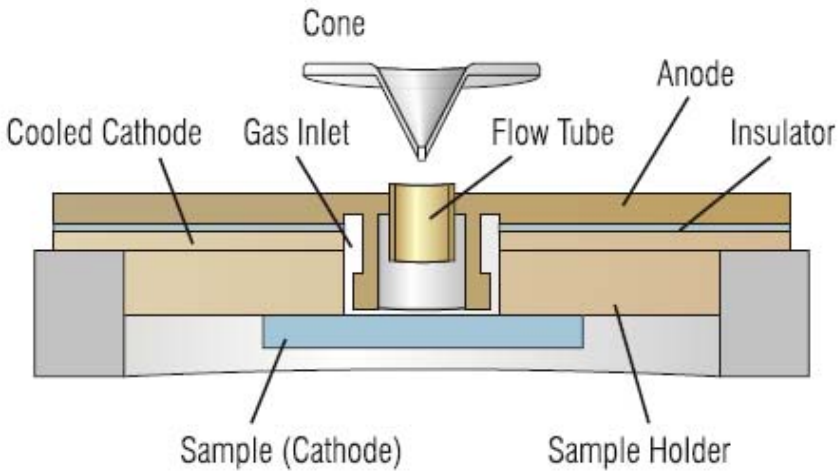
Die Plasmazelle des ELEMENT GD



Vergleich beider Ionenquellen

Geschlossene Zelle **vs.** **Grimm type fast flow**





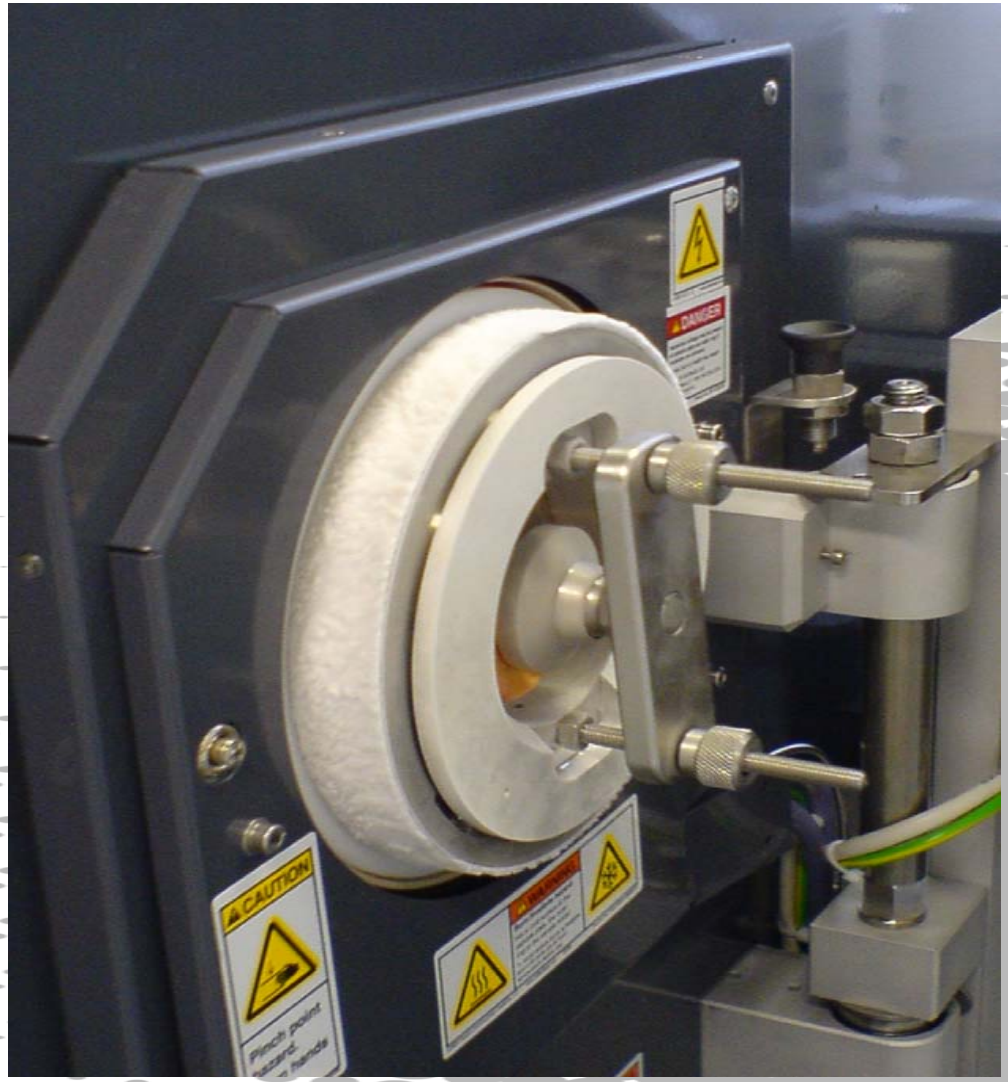
degussa.
creating essentials

Vergleich beider Systeme

Geschlossene Zelle	vs.	Grimm type fast flow
VG9000		**ELEMENT GD**
• Ultrahochvakuum		Feinvakuum
• komplexes Vakuumsystem		einfaches Vakuumsystem
• LN2-Kühlung		Peltier-Kühlung, Heizung
• Aufheizen nötig		kein Aufheizen notwendig
• Plasma-Gas: Argon 7.0		Plasma-Gas: Argon 5.0
• Gasfluss: 1 – 5 ml/min		Gasfluss: 300 – 500 ml/min
• Probenwechsel: 10 min		Probenwechsel: < 1 min

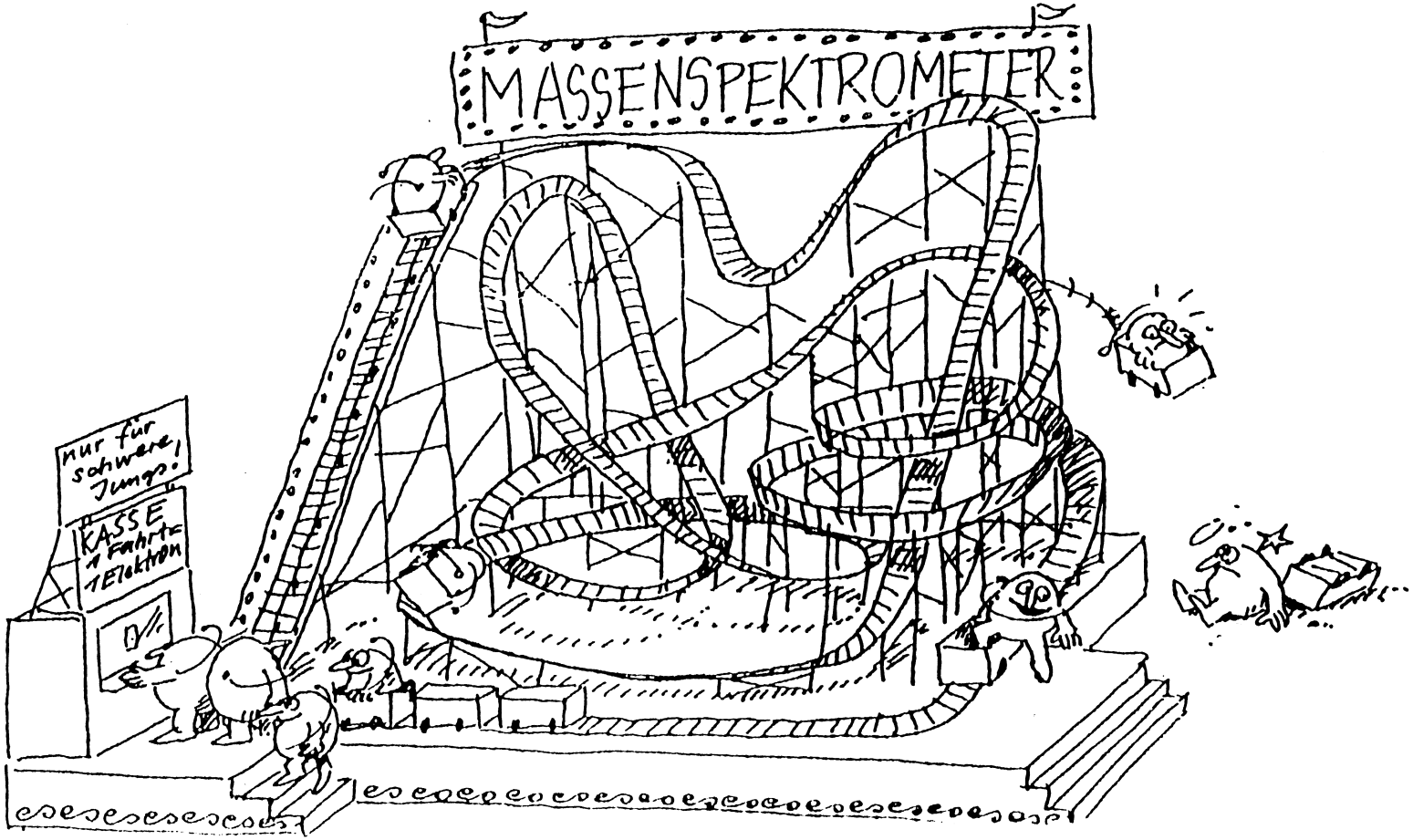
degussa.
creating essentials

Leistungsfähige Peltier-Kühlung

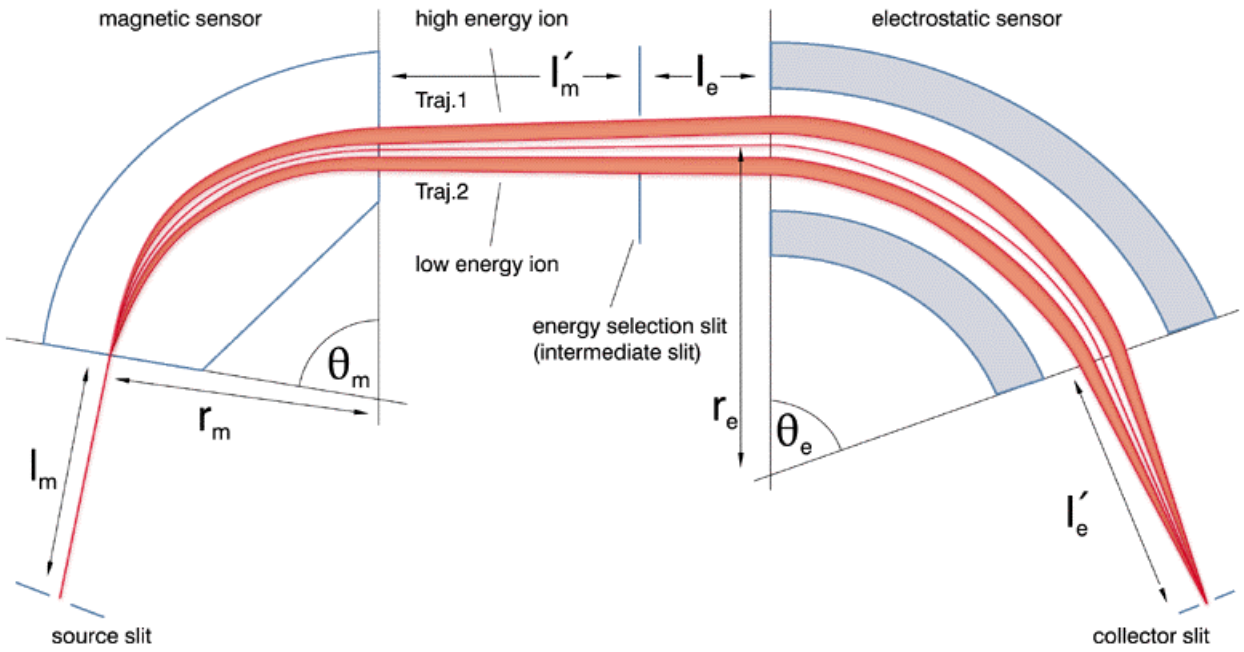


degussa.
creating essentials

Reverse Nier-Johnson Aufstellung, Sequentiell scannendes Massenspektrometer



Massenseparationssystem



Vergleich beider Systeme

VG9000	ELEMENT GD
• grosser Radius	kompakt
• hohe Dispersion	Magnet hoch laminiert
• hohe Transmisson	Temperaturkontrolle
• langsam	schnell

degussa.
creating essentials

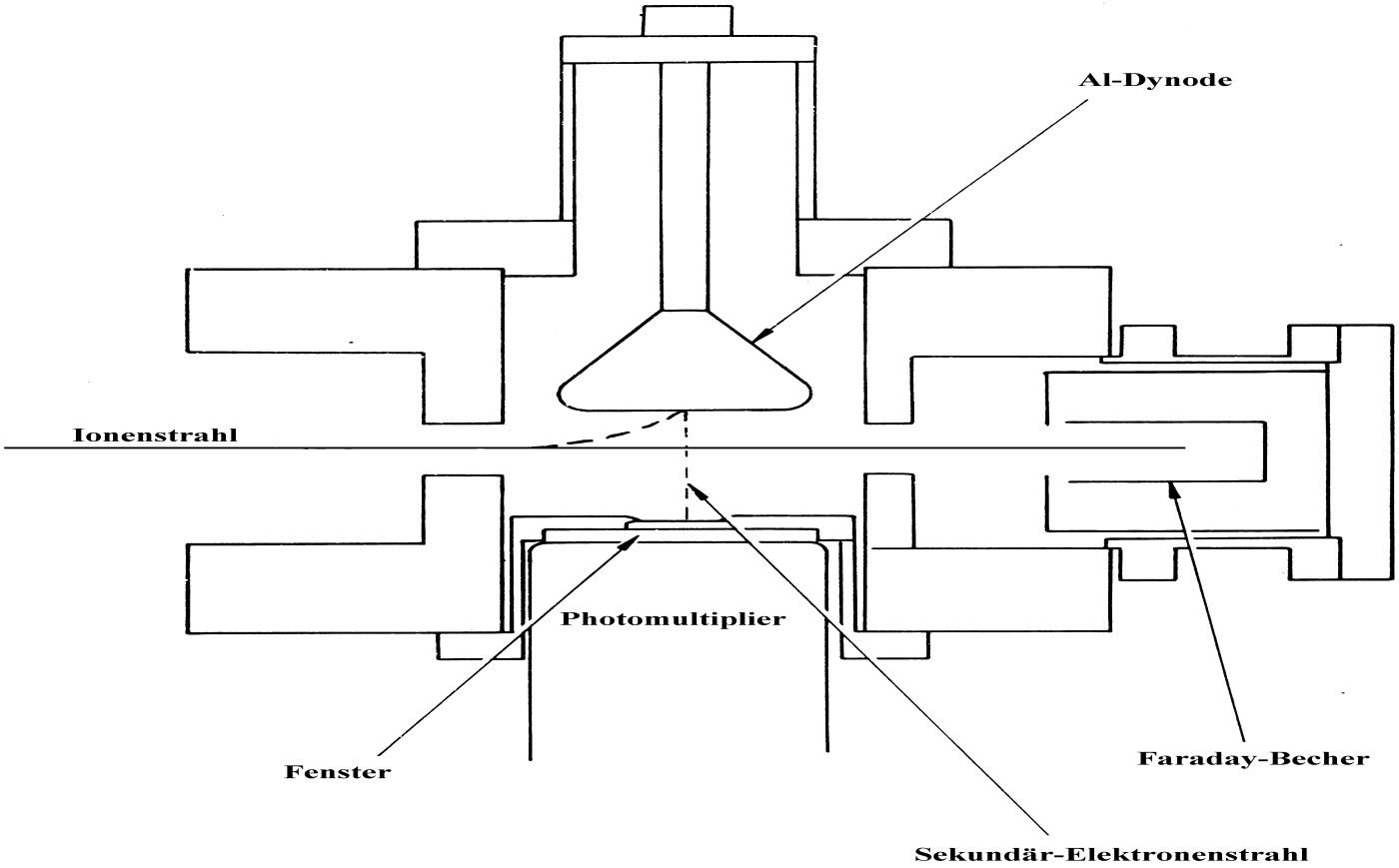
Massenanalysator

VG9000	ELEMENT GD
Cu63 @ 3 mA, 1kV	Cu63 @ 45 mA, 0,6 kV
Auflösung: 4000	
$3*10^9$ cps	$1*10^{10}$ cps
Niedrig-Auflösung:	$1*10^{11}$ cps
Hoch-Auflösung:	$5*10^9$ cps
Untergrund Signal:	
0.7 cps	0.7 cps
Scan window:	
300 – 400 %	HR 200%
	MR 150%
	LR 120%

AQura analytical solutions

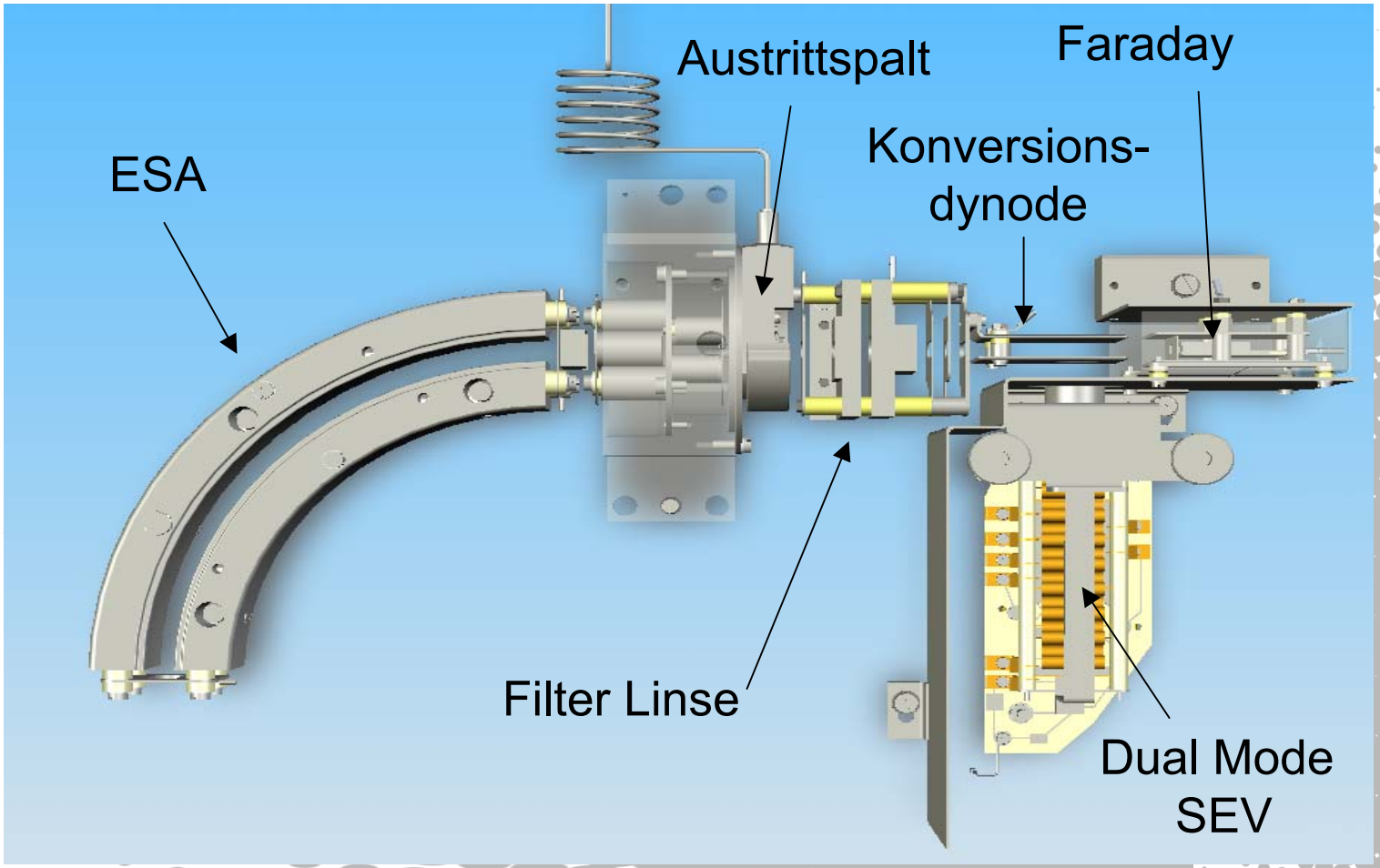
degussa.
creating essentials

Detektionssystem des VG 9000



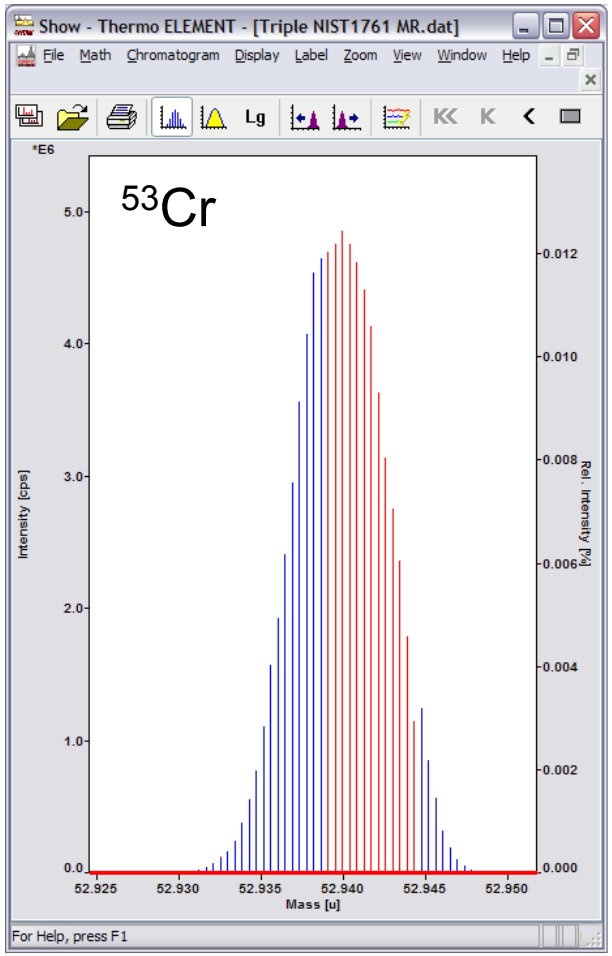
degussa.
creating essentials

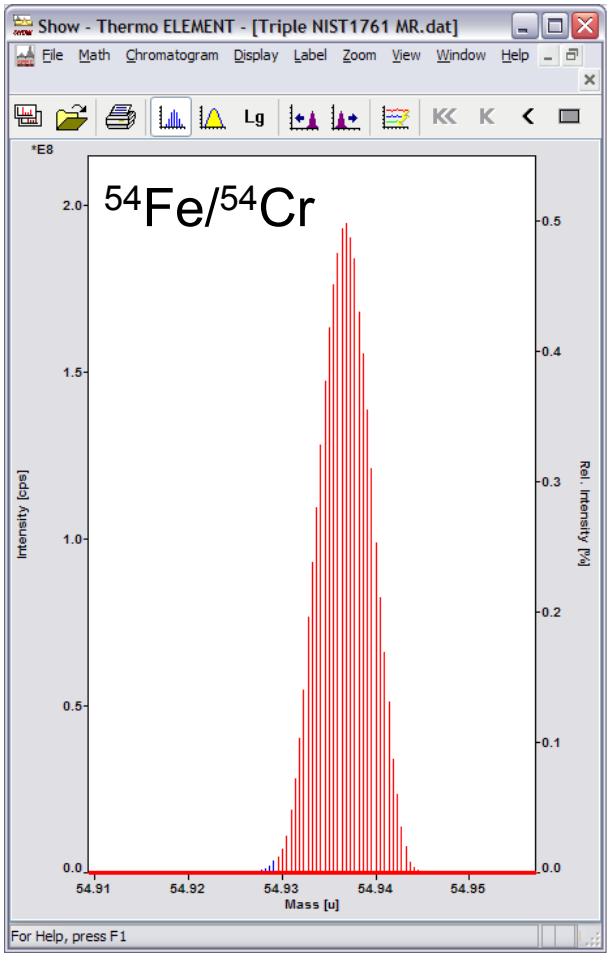
Detektionssystem des ELEMENT GD

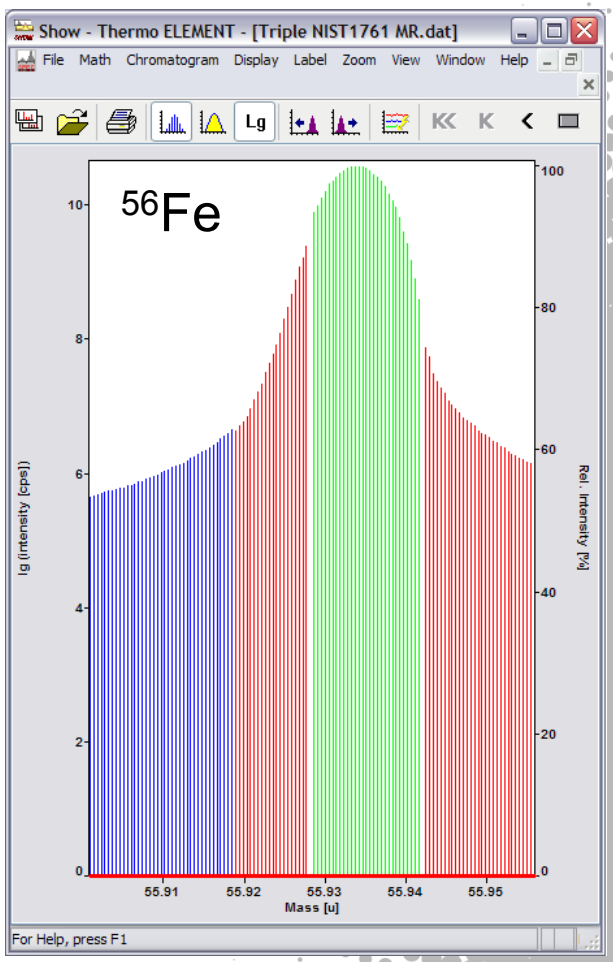


degussa.
creating essentials

SEV-Counting | SEV-Analog | Faraday







Detektoren

VG9000	ELEMENT GD
Detektor Umschaltzeit:	
1 - 5 seconds	< 1 ms
Typische Integrationszeit:	
160 ms Faraday	1 - 20 ms Faraday
20 - 100 ms Daly	1 - 20 ms SEV

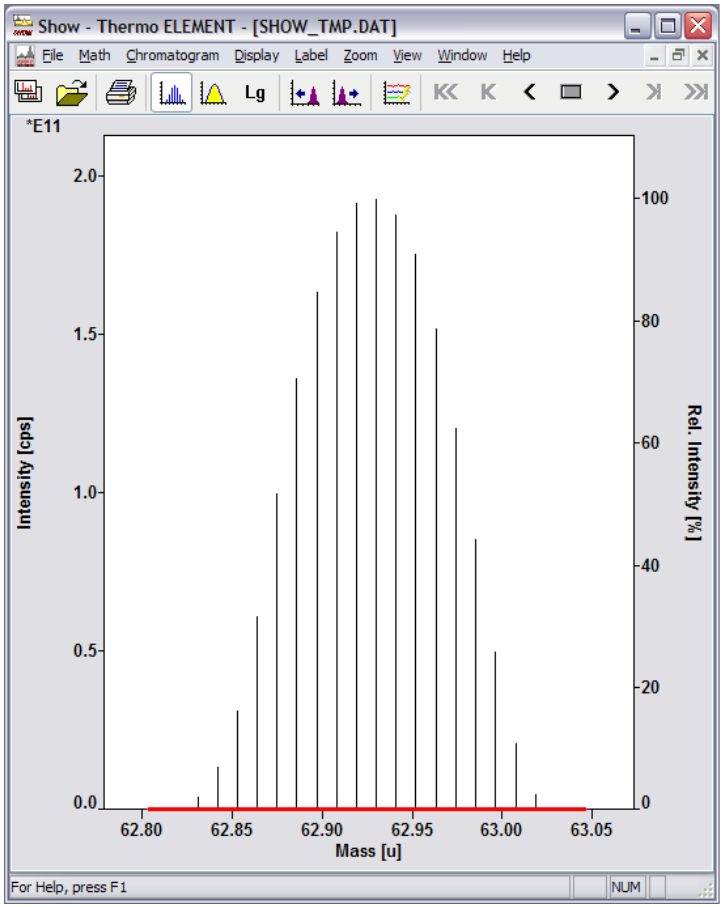
Detektoren

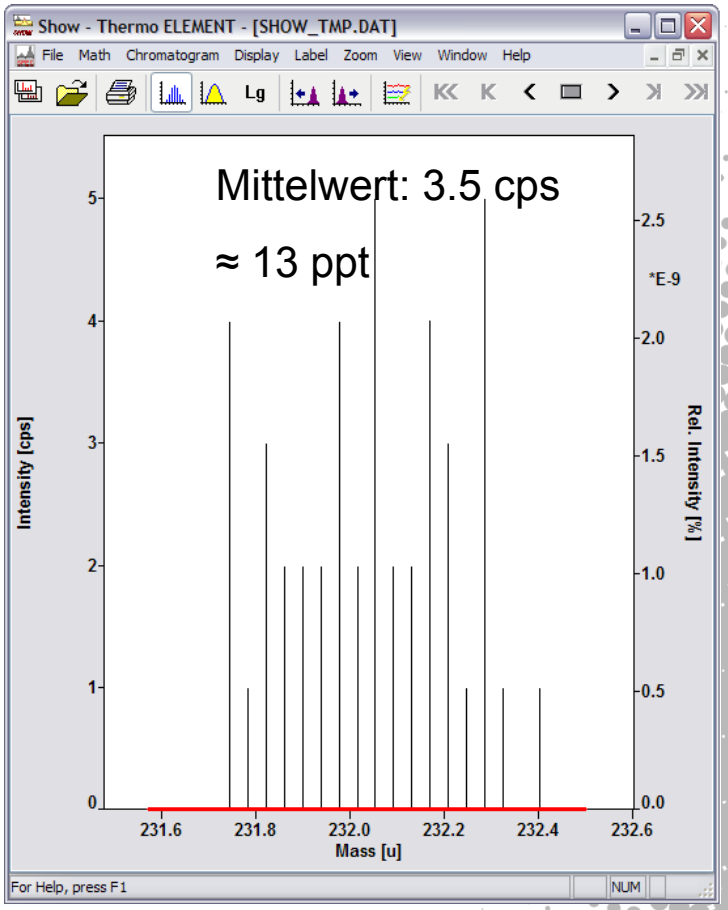
VG9000	ELEMENT GD
Daly-Detektor:	**Dual mode SEM:**
Ion/Electron converter dynode	Conversion dynode
Scintillatonsfenster	SEM
PM tube	
Faraday-Detektor:	**Faraday-Detektor:**
max. 10^{11} cps	max. 10^{13} cps
Dynamischer Bereich:	
10^{10} - 10^{11}	10^{12} - 10^{13}

Nachweisvermögen ELEMENT GD
Th in Kupfer

degussa.
creating essentials

Theoretische Nachweisgrenze:
$2 \cdot 10^{11}$ cps Signal @ 0.2 cps Untergrund: 1 ppt





Integrationszeit pro Channel: 100 ms Th, 1 ms Cu; 20 Channels pro Peak; 10 Spektren

Tuning am ELEMENT GD

degussa.
creating essentials

Cu.tpf - Tune - Thermo ELEMENT

File Tune Control Display View Help

Start | End 2.00 | Maximum 124050628.6 | Pane

GD Ion Source
Discharge Voltage [V] 2000.0
Discharge Current [mA] 46.7
Discharge Gas [ml/min] 396
Additional Gas [ml/min] 0.000

Lenses [V]
Extraction -2000.0 | Focus -785.0 | X-Deflection -4.50 | Shape 110.00
Y-Deflection 3.50

High Resolution Lenses [V]
Quad 1 -0.07 | Rotation | Quad 2 0.87
Focus Quad 1 -3.48 | Filter Lens 0.00

Status: HV, GD HV, High Vacuum, Magnet, Source Valve
Resolution: Low
More...

Configuration...

LED: HV, GD HV, High Vacuum, Peltier Heating Mode

DAC
Discharge Voltage [V] 6
Discharge Current [mA] 0.9
Discharge Gas 390
High Vacuum [mbar] 1.81e-007
Source Vacuum [mbar] 8.63e-001
Sample Vacuum [mbar] 8.92e-001
Peltier Temp. [°C] 15
Argon Max [bar] 5.67

Button: HV, GD HV, Peltier Cooling

Slider: Peltier Temp. [°C] 15

A: Intensity [cps], Mass [u] na - 200%
B: Intensity [cps], Mass [u] Fe - 200%
C: Intensity [cps], Mass [u] Cu - 200%
D: int. Intensity [cps], Time [min]
E: int. Intensity [cps], Time [min]
F: int. Intensity [cps], Time [min]

NUM | LAN connected | Instrument unlocked | Ready

start | Networ... | Executi... | Cu_2.... | Cu.tpf -... | Sequen... | Results... | Therm... | PCL De... | Erklaru... | 01:36

VG 9000

degussa.
creating essentials

Auflösung

degussa.
creating essentials

VG9000

25 µm source defining slit

-> Auflösung approx. 4000

Schmalere oder weitere Slits für andere Auflösungen sind möglich, aber nicht praktikabel

Dauer des Wechsels: 1 – 5 min

Manuell mittels Mikrometer-Schraube, Nachfokussierung

ELEMENT GD

3 verschiedene Slits auf einer Slitplatte

Niedrig-Auflösung:	400
Mittel-Auflösung:	4000 - 5000
Hoch-Auflösung:	> 10‘000

Dauer des Wechsels: < 1 sek

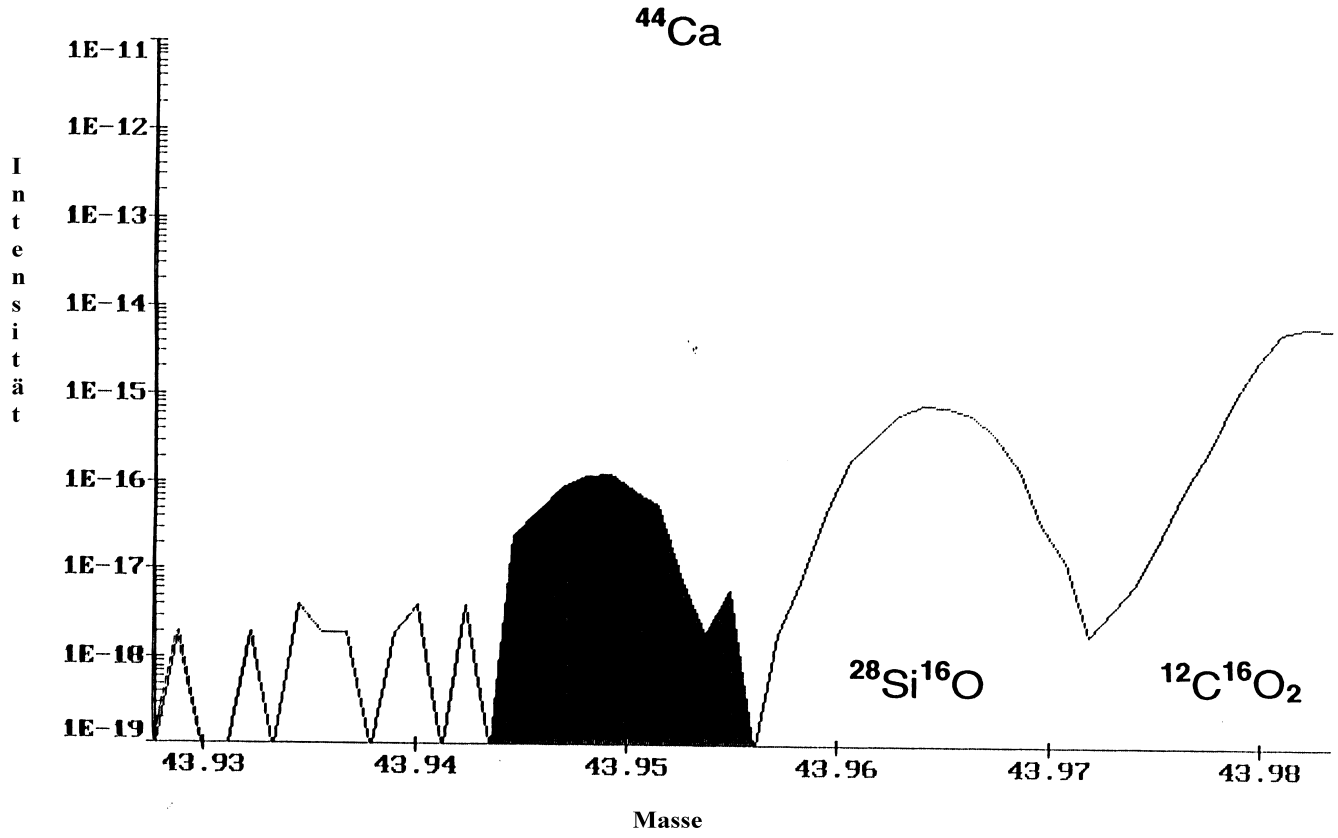
Definiert im Software-Menü zusammen in einer Methode

Auflösung

VG9000	ELEMENT GD
Slit-Effekte: Ta, W, Mo, etc. und Memory-Effekte durch die Analysenproben	keine Slit-Effekte
Ein Spalt ist nach ca. 1 Woche Gerätebetrieb ausgebrannt	Tausch nach ca. 1 Jahr

degussa.
creating essentials

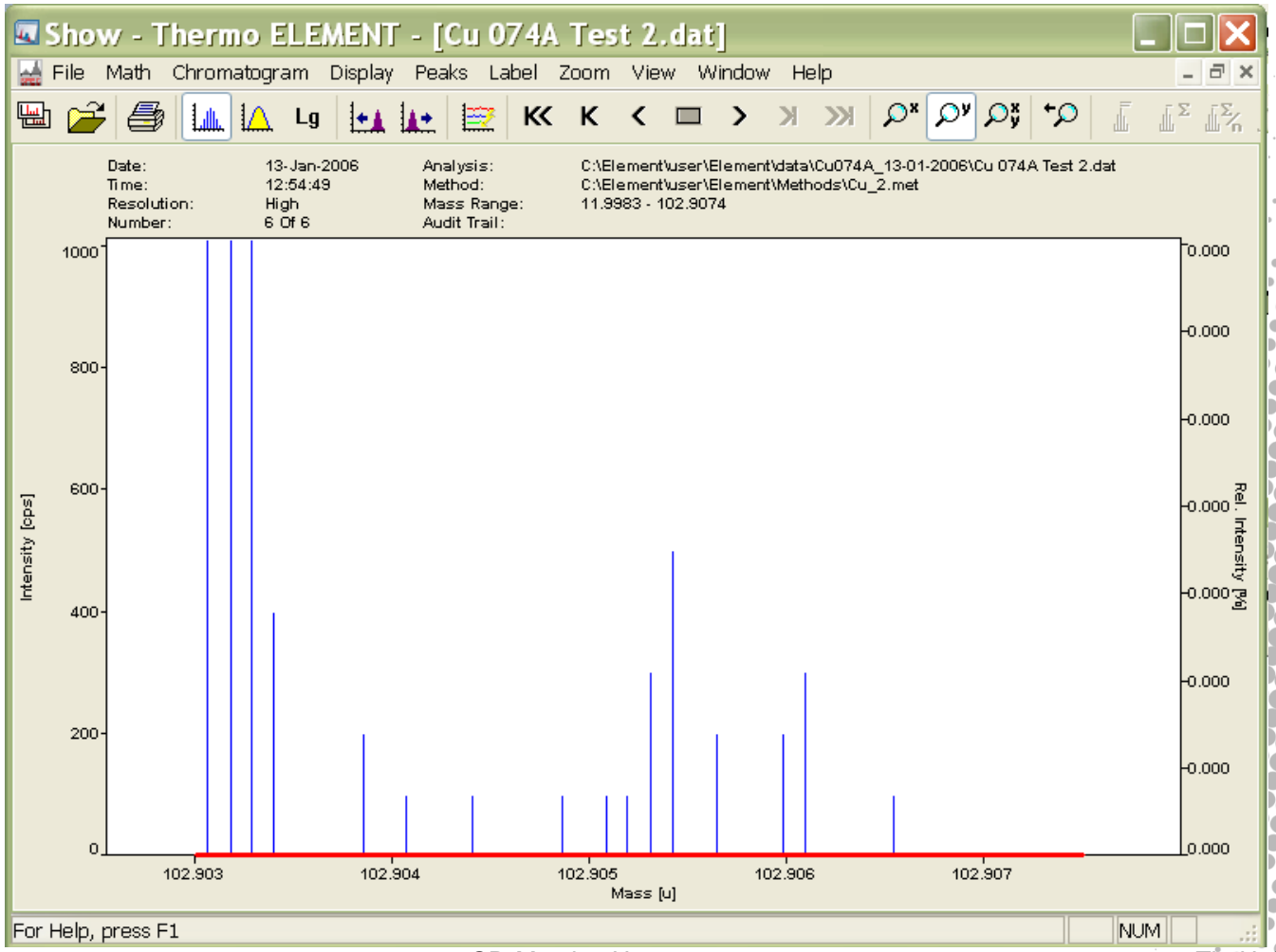
Auflösungsvermögen des VG 9000



Hochauflösung ELEMENT GD

Rh in Kupfer

0,16 ppm IBR @ 10 ms integration



degussa.
creating essentials

Hochauflösung @ 10000:

- Kalium in Spektren mit hohem Hydrid-Anteil (Ar38 + H)
- Cr in Graphit, SiC
- Spuren von Y, Nb, Zr, Mo in Ni-Legierungen und Stählen
- Se, Rh in Cu
- Cu in Al
- Zr in Ti

-> keine Notwendigkeit auf das Plasma-Gas Ne oder Xe zu wechseln

Software

Software

Nicht kompatibel !!!

Es liegen zwei Jahrzehnte dazwischen

Software:

Nicht kompatibel !!!

Aber: Defizite in der ELEMENT GD-Software:

- Behandlung von Untergrundsignalen
- Counting-Statisik basierte LOD-Berechnung
- Spektreninterpretation

Analysen

Analysenproben

degussa.
creating essentials

VG9000	ELEMENT GD
- alle Festkörperproben	- bevorzugt hartes Probenmaterial
- Pulverproben möglich	möglich
- Silizium möglich	weitere Tests nötig
- Nichtleiter möglich	weitere Tests nötig
	Nicht möglich: dünne, leicht brüchige Proben

degussa.
creating essentials

Analyse

VG9000	ELEMENT GD
	(nur Flachgeometrie; Pins in der Testphase)
- Multielementanalysen möglich	begrenzt möglich
- Halbquantitative Übersichtsanalyse möglich	möglich
- Tiefenprofilanalysen möglich	begrenzt möglich
- geringe Schichtdicke (nm) möglich	noch nicht möglich

Messbedingungen und -zeiten

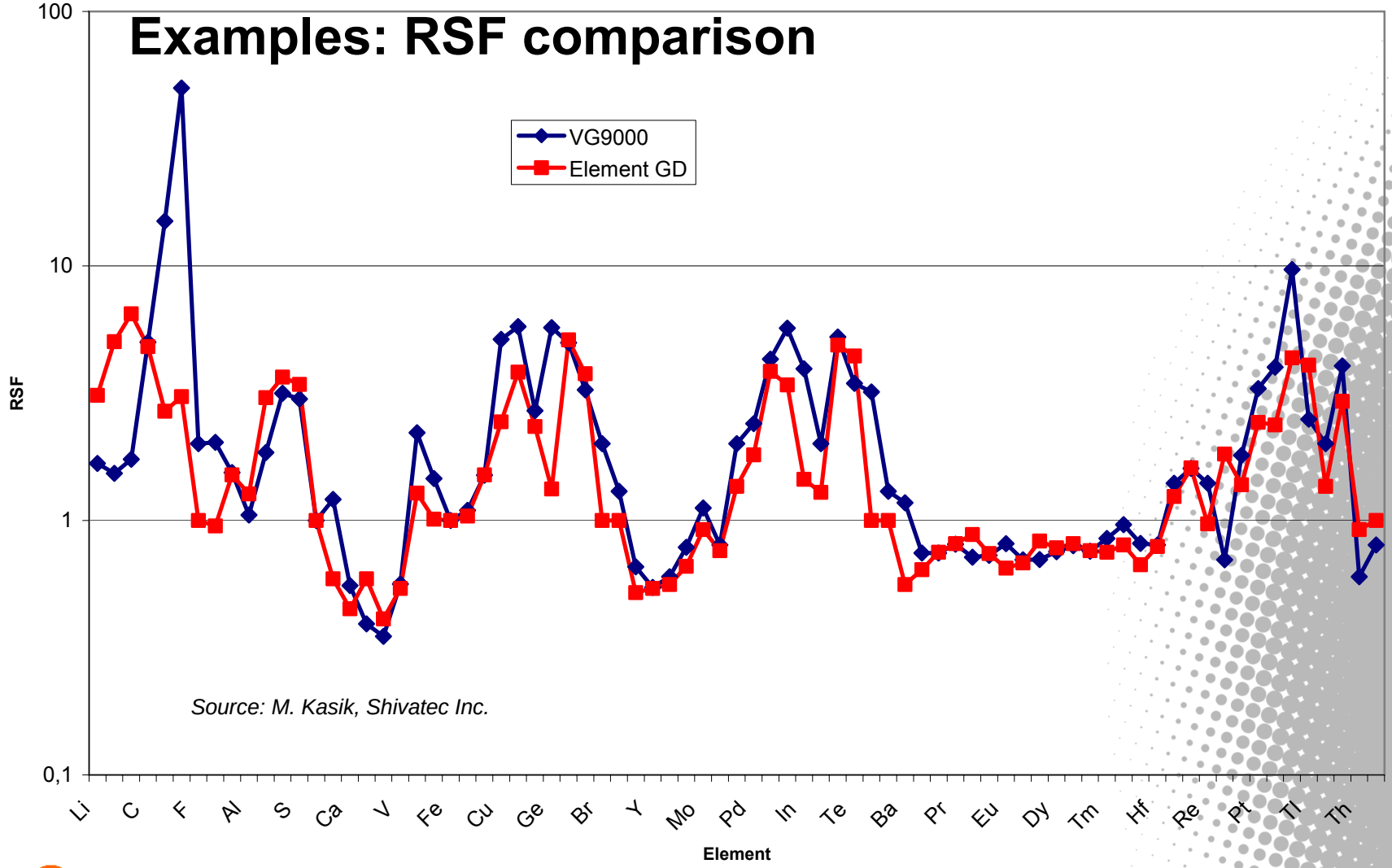
VG9000	ELEMENT GD
Plasma-Energie Niedrig (3 – 10 Watt)	Hoch (20 – 40 Watt)
Vorsputterzeit 10 – 60 min	1 – 15 min
Messzeiten 15 min – 6 h	10 min – 1 h

Testmessungen

Quantifizierung der GDMS mittels RSF

$$RSF = \frac{c_{x,\,soll}}{c_{x,\,gemessen}}$$

Standard RSFs - VG 9000 versa Element GD



degussa.
creating essentials

Vergleichsmessungen an einer Cu-Probe

Sample	101		
Instrument	VG9000	Element GD	
	100ms	20 ms	
Element	[ppm wt]	[ppm wt]	
Mg	< 0.005	0,0006	
Ga	< 0.05	0,0001	
Zr	< 0.005	0,00004	
Mo	< 0.005	0,0007	
Sb	< 0.005	0,0007	
Te	< 0.05	0,001	
Bi	< 0.005	0,00008	
Au	< 0.01	0,00009	
B	< 0.005	0,0002	
Ca	< 0.01	0,008	
Ti	< 0.005	0,0004	
Ir	< 0.005	0,0002	
Hg	< 0.01	0,0007	
Tl	< 0.001	0,0001	

degussa.
creating essentials

Reproduzierbarkeit und Genauigkeit

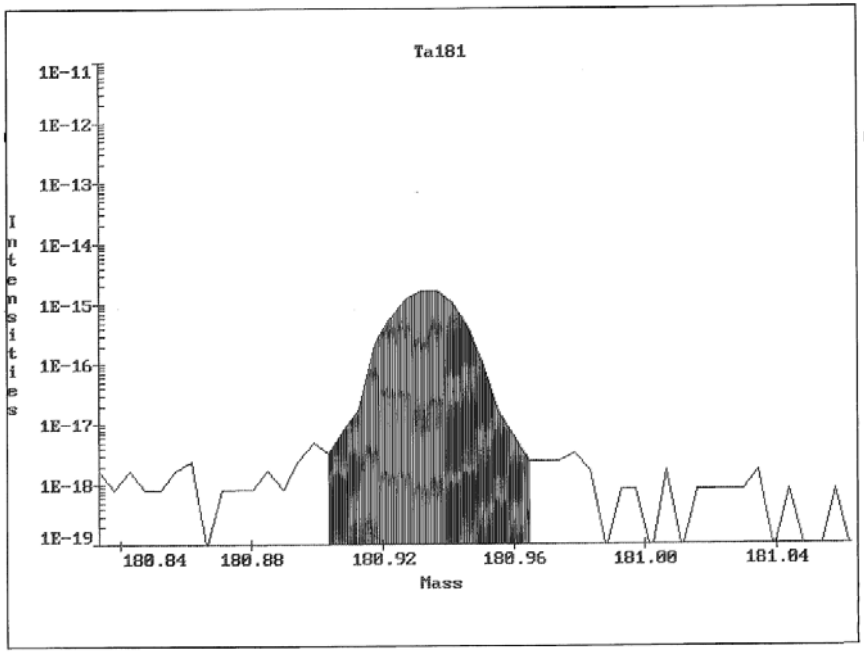
Al-Probe

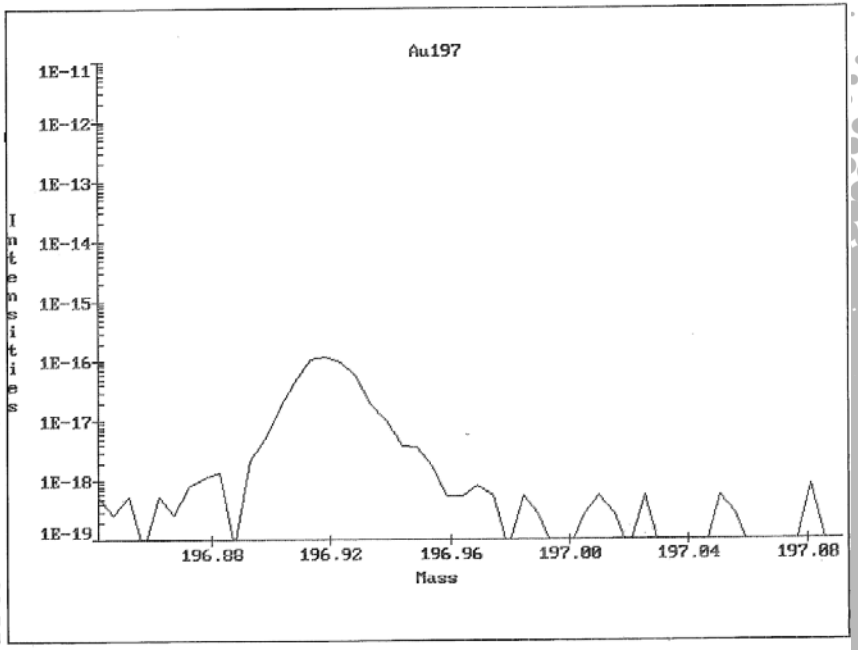
Comparison ELEMENT-GD vs. GDMS round robin						
concentrations in µg/g						
	VG9000	RNAA	Wet chemical	Element-GD	RSD	
	round robin					
Mg	6.72 ± 0.52		6.2 ± 0.5	8.1	2%	cal RSF
Si	16.2 ± 2.0		12.5 ± 1.5	12.1	1%	cal RSF
P	2.55 ± 0.14	1.85 ± 0.20	2.15 ± 0.30	1.8	2%	Std RSF
V	0.37 ± 0.04		0.31 ± 0.10	1.7	1%	Std RSF
Cu	43.3 ± 7.6	45.3 ± 2.0	47.3 ± 1.5	41.5	1%	cal RSF
La	0.491 ± 0.069	0.220 ± 0.015		2.62	6%	Std RSF
Th	0.159 ± 0.032	0.222 ± 0.011		1.07	0.3%	Std RSF
U	0.053 ± 0.008	0.070 ± 0.00.004		0.393	0.3%	Std RSF

C. Venzago, L. Ohanessian-Pierrard, M. Kasik, U. Collisi, S. Baude, JAAS, March 1998, 13, 189-193

ELEMENT GD:
Keine Tantal-Quellenteile!
Ta und Au in Al können bestimmt werden

degussa.
creating essentials





VG 9000	ELEMENT GD
Ta: ≥ 1 µg/g	≤ 0.0005 µg/g
Au: ≥ 0,01 µg/g	≤ 0.0005 µg/g

Ergebnisse

Multielementanalyse an einer flachen Molybdän-Probe mittels GDMS

Bezeichnung:			**1-Referenz**		**1-1**				**1-Referenz**		**1-1**
GDMS:			**ELEMENT GD**								
Analysendatum:			**18.08.06**								
Ag	a)		13		13	**N**	b)	<	3,5	<	5,4
Al	a)		0,4		0,4	**Na**	a)		0,1		0,1
As	a)		0,4		0,3	**Nb**	a)		0,02		0,02
Au	a)		0,2		0,2	**Nd**	a)	<	0,01	<	0,01
B	a)		0,002		0,003	**Ni**	a)		1,4		1,4
Ba	a)		9,2		6,8	**O**	a)	≤	35	≤	47
Be	a)		0,0004		0,0005	**Os**	b)	<	0,01	<	0,01
Bi	a)		0,002		0,001	**P**	a)		0,6		0,6
Br	b)	≤	0,04	≤	0,03	**Pb**	a)		0,007		0,001
C	a)	≤	36	≤	51	**Pd**	b)		0,01	<	0,01
Ca	a)		0,6		0,5	**Pr**	a)		0,01	<	0,01
Cd	a)		2,2		2,0	**Pt**	b)	<	0,01		0,03
Ce	a)		0,2		0,1	**Rb**	b)	<	0,004		0,01
Cl	b)	≤	0,07	≤	0,1	**Re**	b)		0,08		0,07
Co	a)		0,08		0,08	**Rh**	b)		0,003		0,001
Cr	a)		1,9		2,0	**Ru**	b)	≤	0,007	<	0,04
Cs	b)	≤	0,1	≤	0,05	**S**	a)		0,6		0,8
Cu	a)		2,2		2,1	**Sb**	a)		10		10
Dy	a)	<	0,01	<	0,01	**Sc**	a)		0,0003		0,0004
Er	a)	<	0,01	<	0,01	**Se**	a)	<	0,03	<	0,02
Eu	a)	<	0,01	<	0,01	**Si**	a)		1,8		2,0
F	b)	≤	0,7	≤	0,6	**Sm**	a)	<	0,01	<	0,01
Fe	a)		7,9		8,2	**Sn**	a)		0,04		0,05
Ga	a)	<	0,1	<	0,1	**Sr**	a)		1,9		1,6
Gd	a)	<	0,01	<	0,01	**Ta**	a)		0,002		0,002
Ge	a)		0,3		0,3	**Tb**	a)	<	0,01	<	0,01
Hf	a)		0,3		0,3	**Te**	a)	≤	0,2		0,04
Hg	a)	<	0,01	<	0,01	**Th**	a)		0,0002	<	0,01
Ho	a)	<	0,01	<	0,0008	**Ti**	a)		0,3		0,4
I	b)	≤	0,001	≤	0,0005	**Tl**	b)	<	0,01		0,005
In	a)		0,007		0,009	**Tm**	a)	<	0,01	<	0,01
Ir	b)	<	0,01	<	0,01	**U**	a)	<	0,001		0,0002
K	a)	<	0,1	<	0,08	**V**	a)		1,2		1,2
La	a)		0,7		0,5	**W**	a)		160		160
Li	a)		0,001		0,001	**Y**	a)		0,9		0,7
Mg	a)		0,4		0,4	**Yb**	a)		0,0003		0,0006
Mn	a)		0,3		0,3	**Zn**	a)		0,2		0,1
Mo	a)		Matrix		Matrix	**Zr**	a)		0,02		0,02

Konzentrationen angegeben in µg/g Mo
a) Standard-RSF, Abweichungen bis Faktor 2 vom wahren Wert möglich
b) kein RSF, Abweichungen bis Faktor 5 vom wahren Wert möglich

Dieser Ausdruck wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.

degussa.
creating essentials

AQura analytical solutions

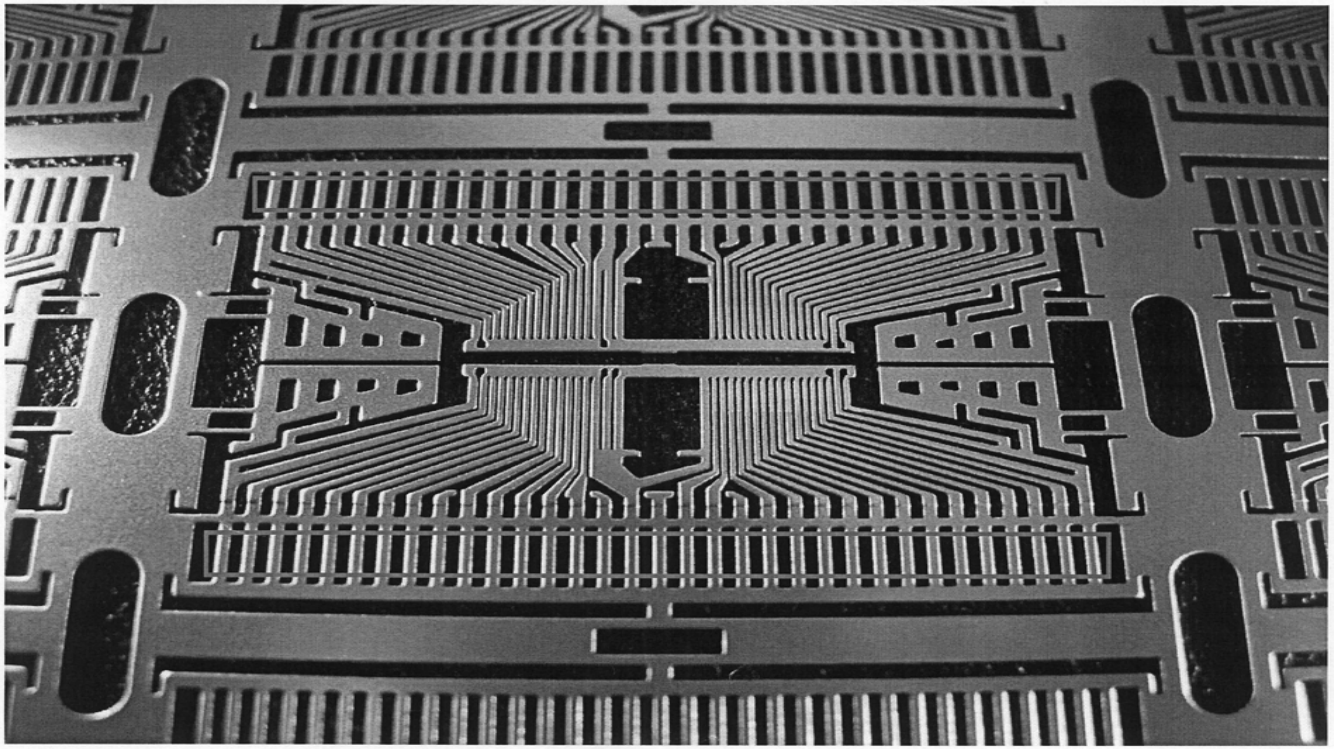
Analysen am ELEMENT GD:

Über 50 % Zeitersparnis !

degussa.
creating essentials

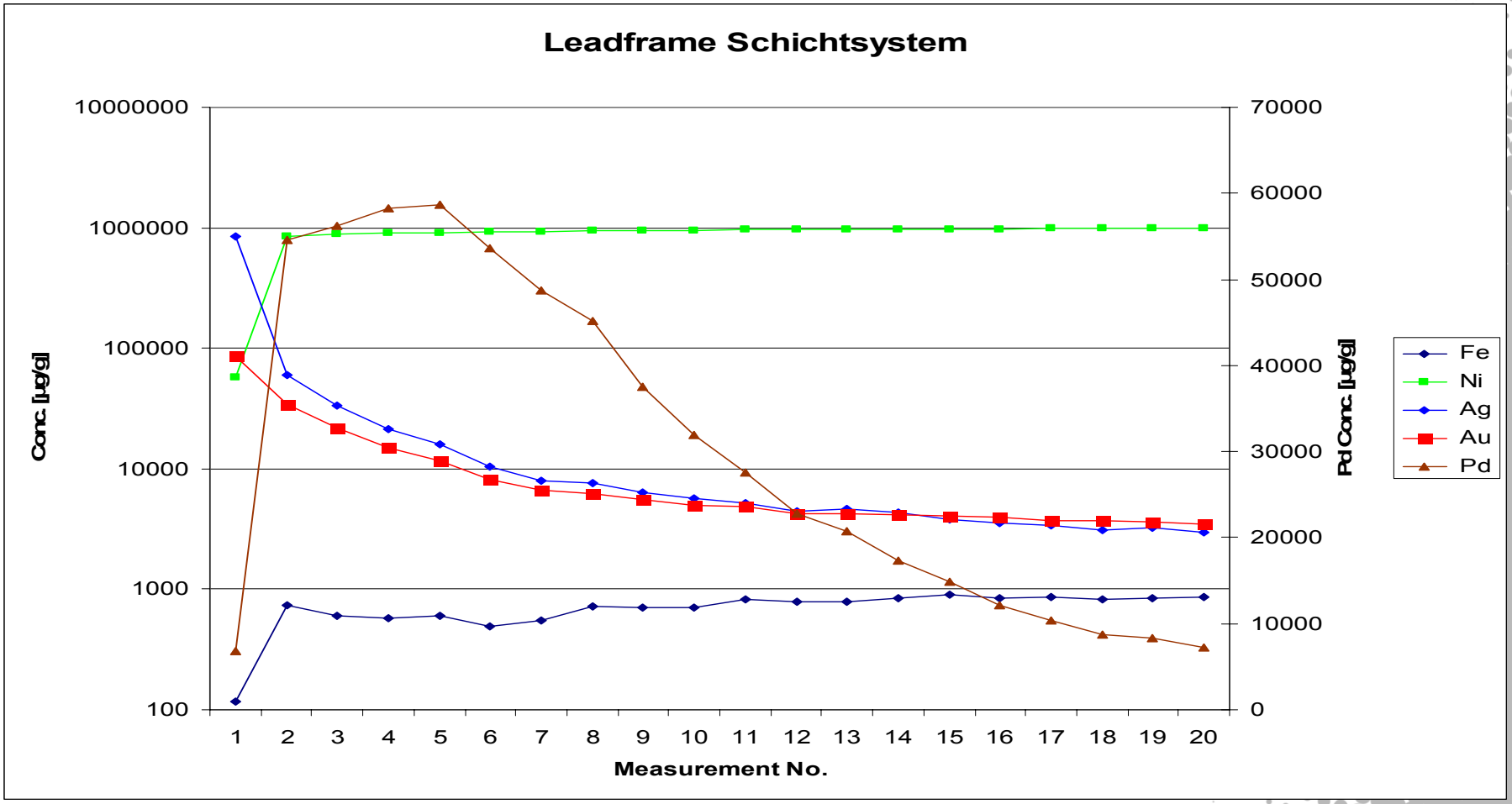
Leadframe Schichtsystem

Bereich (→ Anschlussbeinchen) für die TEM-Schichtdickenmessung (im Bild rot markiert)



degussa.
creating essentials

Schichtaufbau
Substrat NiFe42 / Ni / PdNi (ca. 20 nm) / AuAg



degussa.
creating essentials

Weiterentwicklung bzw. Zukunftsperspektiven

VG9000

- Geräteoptimierung
- Ersatzteile
- Vakuumsystem
- Gasreinigung
- Silizium-Analytik

ELEMENT GD

- Software / Hardware
- Multielement- und Tiefenprofilanalysen, Dünne Schichten
- Kalibration
- alle Analysenproben
- flexible Probengeometrie (Pin-Quelle)
- C, N, O–Tests
  Wert liegt bei $\leq$ 5 µg/g
  kein RSF
- Memory-Effekte
- HF-Generator

Zusammenfassung

Das ELEMENT GD ist ein Instrument mit interessanten Möglichkeiten.

Es übertrifft das VG9000 in vielen Fällen, kann es aber bisher noch nicht vollständig ersetzen.

Beide GDMS verfügen über relativ gegensätzliche Stärken und Schwächen, so das sie zur Zeit die ideale Ergänzung darstellen.

Forschung und Weiterentwicklung werden auch weiterhin unsere Zukunft bestimmen.

Das GDMS-Team der AQura

degussa.
creating essentials

Cornel Venzago Henrik Krischke Sonja Bauer Sébastien Mialle

Camille Payre Andrea Harth Thomas Hofmann