



Von Bulk- zu Dünnschicht-Analysen – neue Erkenntnisse mit der µs-gepulsten GD-MS

Petr Smid¹, Thomas Hofmann¹, Sebastian Schmitt² und Cornel Venzago¹

¹ AQura GmbH, Hanau

² Max-Planck-Institut für die Physik des Lichts, Erlangen





AQura

Analytik-Kompetenzcenter von Evonik Industries

Modernste Analysentechniken

Professionelle Lösung analytischer Fragestellungen





220 Mitarbeiter an zwei Standorten:

Hanau-Wolfgang und Marl

davon mehr als 30 Wissenschaftler









Kompetenzbereiche der AQura

- Anorganische Analytik
- Biochemische Analytik
- Chromatographie
- Computational Chemistry
- Massenspektrometrie
- Mikroskopie
- Molekülspektrometrie
- Organische Analytik
- Omweltanalytik
- Omweltmesstechnik
- Sicherheitstechnisches Pr
 üfzentrum



Anorganische Analytik

Festkörperanalytik:

- & GD-MS Geräte: ELEMENT GD und VG 9000
- Röntgendiffraktometer X'Pert Pro (PANalytical)
- Röntgenfluoreszenzspektrometer
 - Axios (WD) und
 - Epsilon (ED) (PANalytical)



Inhalt

- 1. Einleitung
- 2. Systemaufbau des gepulsten Systems

3. Ergebnisse

- a. Bulkanalyse
- b. Tiefenprofilanalyse
- c. "Gated Detection"

4. Fazit



Einleitung

Seit 2005 gibt es mit dem ELEMENT GD von Thermo Fisher Scientific ein neues Sektor-Feld-GDMS-Gerät auf dem Markt.

Es ermöglicht unter anderem einen viel größeren Probendurchsatz als sein Vorgänger VG 9000 (bei AQura seit 1991 im Einsatz)

Jedoch war eine Testphase von 3 Jahren notwendig, um das ELEMENT GD für den Routinebetrieb einsetzen zu können.







Einleitung

Das ELEMENT GD wurde f ür das Gleichstromplasma (dc-mode) entwickelt

- Die µs-gepulste GD (PGD) hat einige Vorteile im Vergleich zum dc-mode:
 - Niedrige Mittelwertleistung während der Momentanwert hoch sein kann
 - Niedrigere Sputter- bzw. Abtragsraten
 - Plasma-Energie kann der Probe gut dosiert zugeführt werden
 - Sehr hohe Signalintensität
 - Messungen von spröden und niedrig schmelzende Materialien möglich

• Die µs-gepulste GD wurde erfolgreich in ELEMENT GD implementiert:

- M. Voronov, T. Hofmann, P. Šmíd and C. Venzago, J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24, 676-679
- M. Voronov, P. Šmíd, V. Hoffmann, T. Hofmann and C. Venzago, J. Anal. At. Spectrom., 2010, 25, 511–518



Systemaufbau

ELEMENT GD im dc-gepulsten Modus:

Das Hochspannungskabel wird direkt an den Ausgang des dc-Pulsers (RUP 3-3a) angeschlossen

- Impulsspannung: 0-3 kV
- Max. Strommittelwert: 100 mA
- Max. Stromspitze: 38 A
- Max. Leistungsmittelwert: 300 W
- Abschaltungszeit: ~80 ns!





Ergebnisse - Bulkanalyse

Vergleich von ELEMENT GD und VG 9000: Phosphor-dotiertes Silizium





CulnS₂, (CIS) und CulnGaSe (CIGSe) sind Materialien der "Second Generation" von Photovoltaikzellen



- Niedrige Mittelwertleistung verhindert das Zerspringen des Glassubstrats
- Niedrige Mittelwertleistung schützt die CIS/CIGSe-Schichten vor Zerstörung
- Ionenintensitäten sind hoch genug bei diesen niedrigen Leistungen
- Niedrige Sputterraten erlauben Einsatz von rel. langsamen Sektor-Feld-MS



Vergleich zwischen den beiden GDMS-Geräten:

- **& Gesamte Analysenzeit**
- Spektrenanzahl pro Tiefenprofil



GDS Anwendertreffen, Dresden, 23.-24.11.2011



Optimierung der Plasma Bedingungen – Kompromiss zwischen:

- Ausreichend hohen Intensitäten
- **& Gefahr des Zerspringens des Glas-Substrates**
- Optimaler Kraterform, soweit als möglich
- Bewahrung der relativ niedrigen Sputterraten
- ⇒ Spannung: Gasfluss: Frequenz: Pulsbreite:

900 V 260-400 sccm 500-2000 Hz 20-100 μs



Die Kraterform-Optimierung – Effekt der Flowtube-Länge





Die Kraterform-Optimierung – Effekt der Flowtube-Länge



GDS Anwendertreffen, Dresden, 23.-24.11.2011





Optimierung der Kraterform



• Sputterzeit von 10 Minuten an Float-Zone-Si-Wafer



• Es ist möglich, die Kraterform mittels der GD "Fast-Flow-Quelle" zu optimieren!



ALD-ZnO-Film auf Silizium

Optimale Bedingungen: 950V, 270sccm, 20% duty cycle



- Schichtübergang deutlich sichtbar in der vorgegebenen Tiefe
- Gute Kraterform ist auch nach 4 Minuten Sputterzeit vorhanden
 - \rightarrow relative gute Tiefenauflösung

CIGSe auf Glas

- Die Messparameter: 950V, 270sccm, 20% duty cycle
- RSF-Werte für die Matrixelemente bestimmt aufgrund des Vergleichs mit den RFA-Ergebnissen:
 - Cu: 1.10 In: 1.15 Ga: 1.17 Se: 0.87
- Bei den Spurelementen Fe und Na wurden die RSF auf 1 gesetzt





'Softe' Plasmabedingungen: 900 V, 260 sccm, 1.5% duty cycle, Sputterzeit: 48min



- Alle 7 ZnO-Schichten können deutlich sichtbar gemacht werden!!!
- Kraterform konnte aufgrund der verbogenen Probe nicht bestimmt werden
- Probenoberfläche war nach der Messung wegen der Al₂O₃-Schichten sehr rau





• Experimente mit der zeitaufgelösten Signaldetektion wurden durchgeführt

• Dazu wurde das Signal aus dem "Counting"-Detektionsmodus mit einem externen Universalzähler erfasst; der Zähler wurde nur in bestimmten Zeitfenstern aktiviert



Ergebnisse – Gated Detection



Vergleich zwischen Ionenintensitäten, Untergrundsignalen und den Nachweisgrenzen am ELEMENT GD, die man im begrenzten und nicht begrenzten Detektionsmode erhält, indem man einen externen Universalzähler einsetzt – z.B.: **Fe in Cu-Matrix**:

	Begrenzte Detektion		Nicht begrenzte Detektion	
	Intensität	Untergrund	Intensität	Untergrund
Mittelwert	175873	96	183719	2200
Standardabweichung	239	36	571	263
3xSigma		108		788
Nachweisgrenze (ng/g)	5		35	



Fazit

Die dc-µs-gepulste GD kann in Kombination mit einem kommerziell erhältlichen Sektor Feld Massenspektrometer für schwierige analytische Fragestellungen eingesetzt werden und erweist sich somit als sehr nützlich

 Die Möglichkeiten der Tiefenprofilanalytik mit dem ELEMENT GD im PGD-mode wurden aufgezeigt – eine ausreichend gute Tiefenauflösung in Verbindung mit entsprechender Empfindlichkeit konnte erreicht werden

 Die "Gated Detection" stellt eine Optimierung hinsichtlich der Ergebnisqualität dar und kann in der Praxis eingesetzt werden



Danke an:

- Leihgabe des Equipments von Dr. V. Hoffmann (IFW Dresden)
- ✤ Zusammenarbeit mit Dr. P. Horvath, S. Schmitt, Dr. G. Gamez, Dr. J. Michler (EMPA, Thun) and Dr. J. Whitby (Tofwerk)

Technischer Support von Ralf Fischer, Sonja Bauer,
 Henrik Krischke, Susann Roßberg and Andrea Bristot