

Gepulste GD-MS

Thin Film Analysis with Pulsed Fast Flow Glow Discharge Mass Spectrometry

GDS Usermeeting Duisburg 2013

Dr. Joachim Hinrichs

Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH

Karol Putyera

EAG Labs, Liverpool, NY, USA

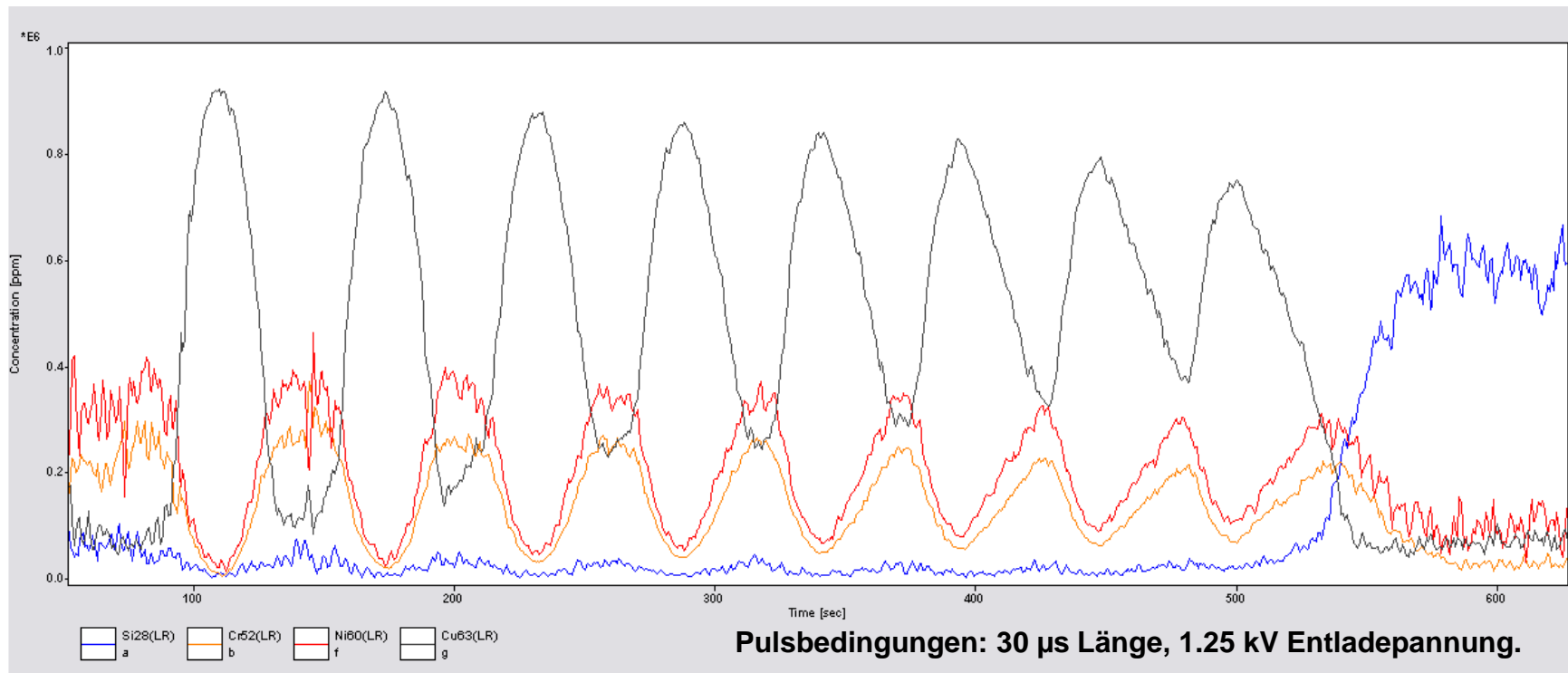
Inhalt

- μs -pulsed-FF-GD-MS: Beispiele für Tiefenprofile
- Verhalten der gepulsten Quelle
- Andere Anwendungen
- Exkurs: Schwefel-Untergrund



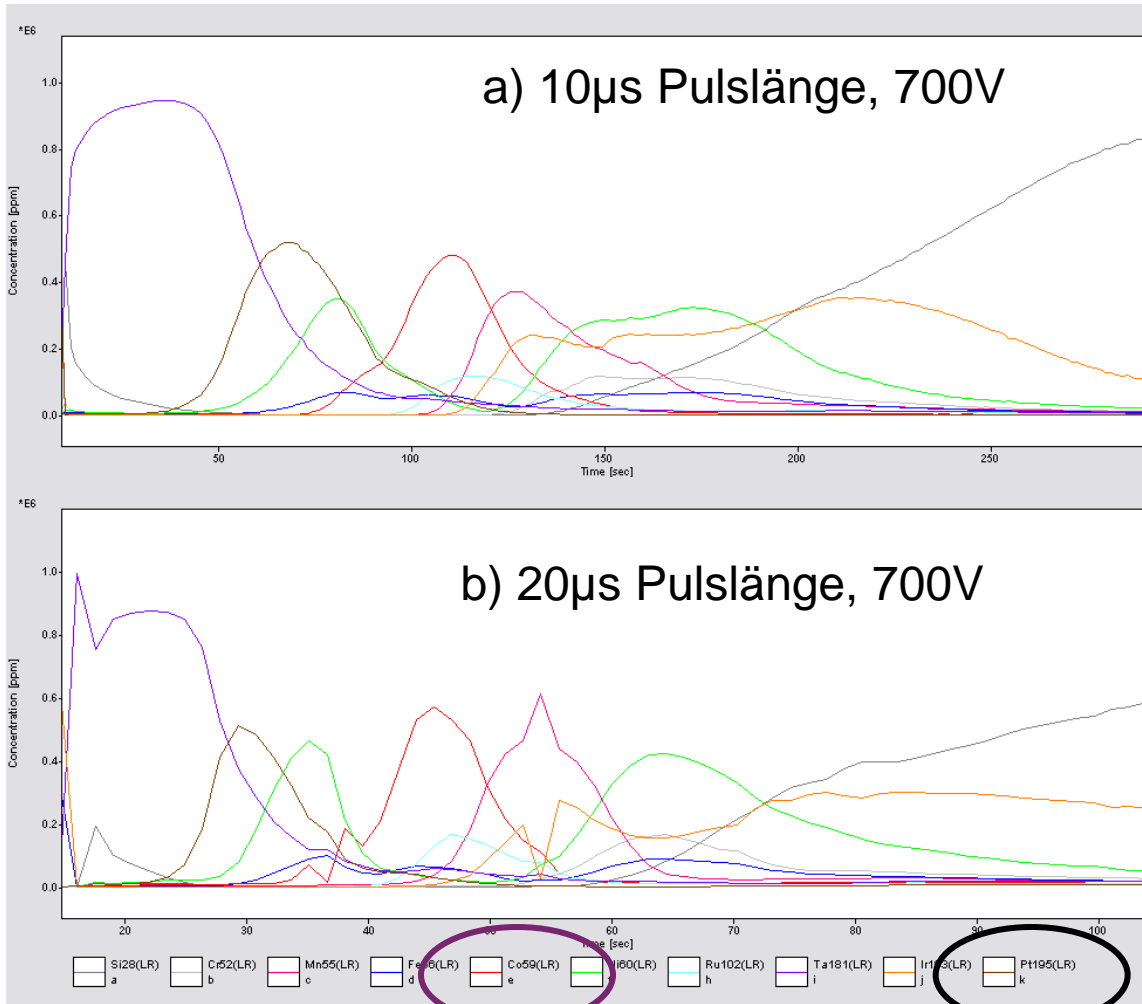
Sputterrate mit pGD

Kalibrierprobe: Cr/Ni abwechselnd mit Cu; jeweils 100nm Dicke.



Sputterrate ~ 1.3 nm pro Sekunde

Bestimmung sehr dünner Schichten



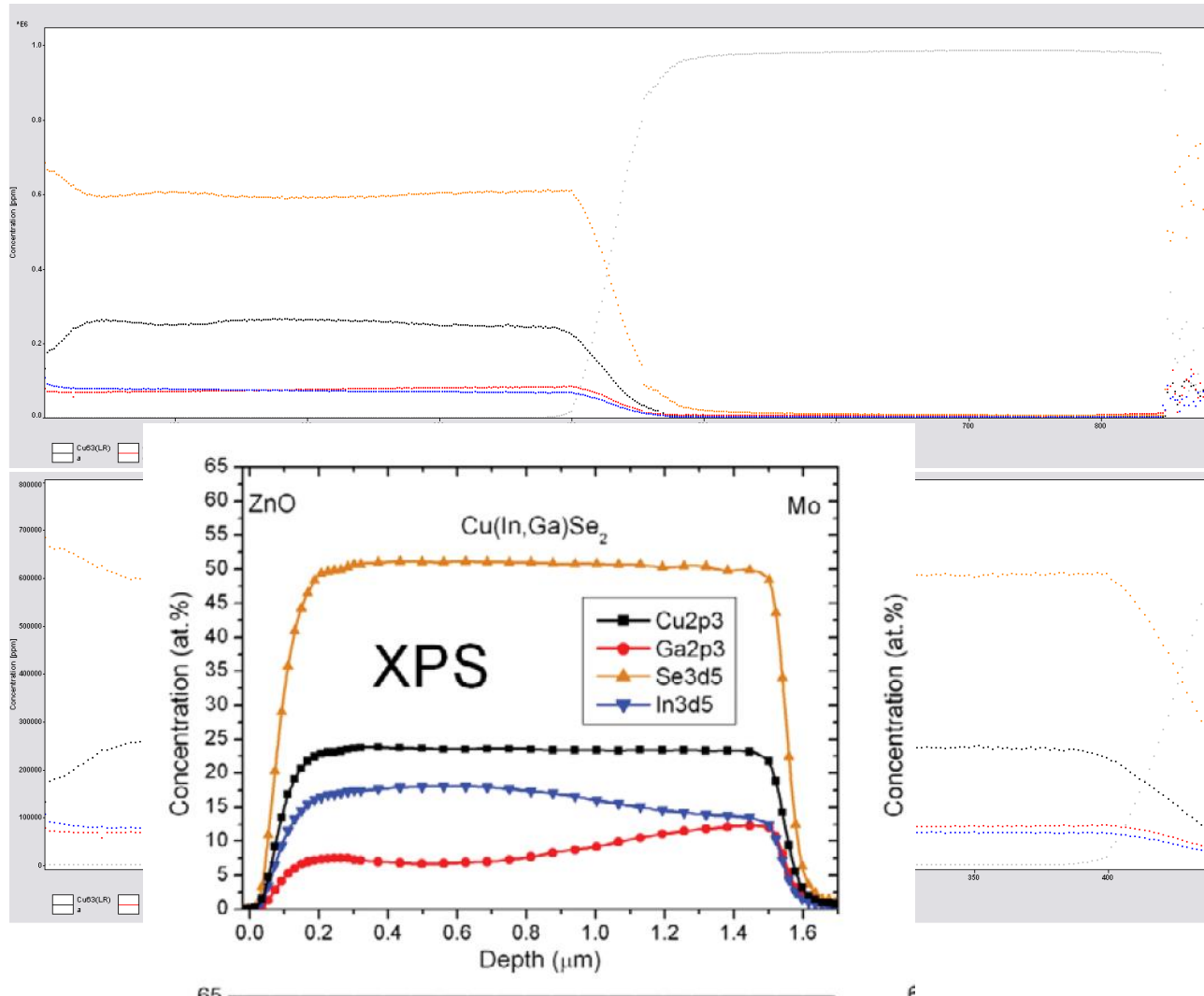
Festplatte:

Gesamtdicke der Schichten ca. 25nm

Längere Pulse = höherer Abtrag

Pt ~ 8 Ångström
Co ~ 10 Ångström

Tiefenprofil Dünnschichtsolarzelle auf Glassubstrat

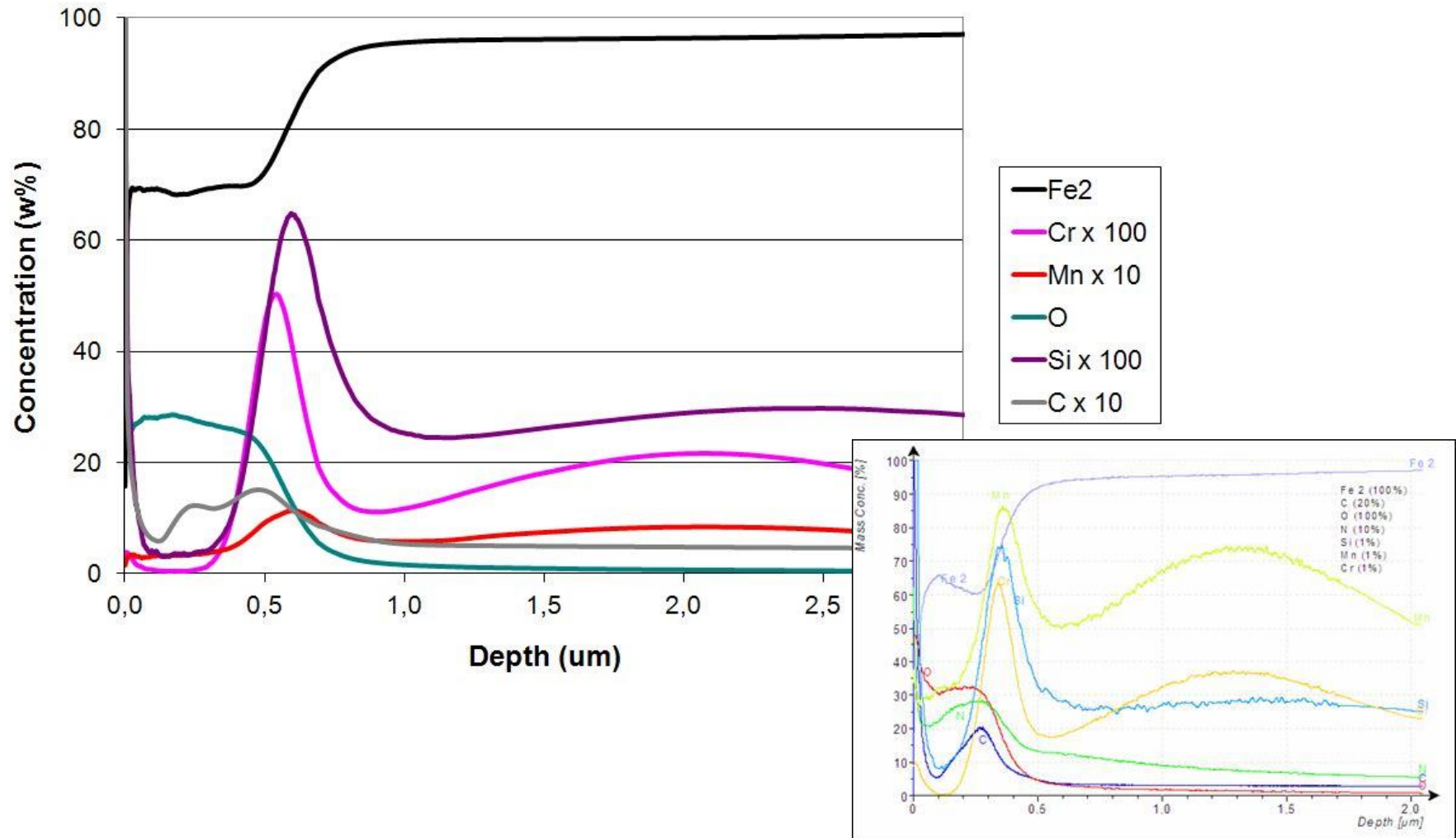


Gesamtdicke des Cu(InGa)Se₂-Systems ca. 2 μm.

Probe aus:
Abou-Ras et al.,
Microsc. Microanal.
2011, p. 1-24

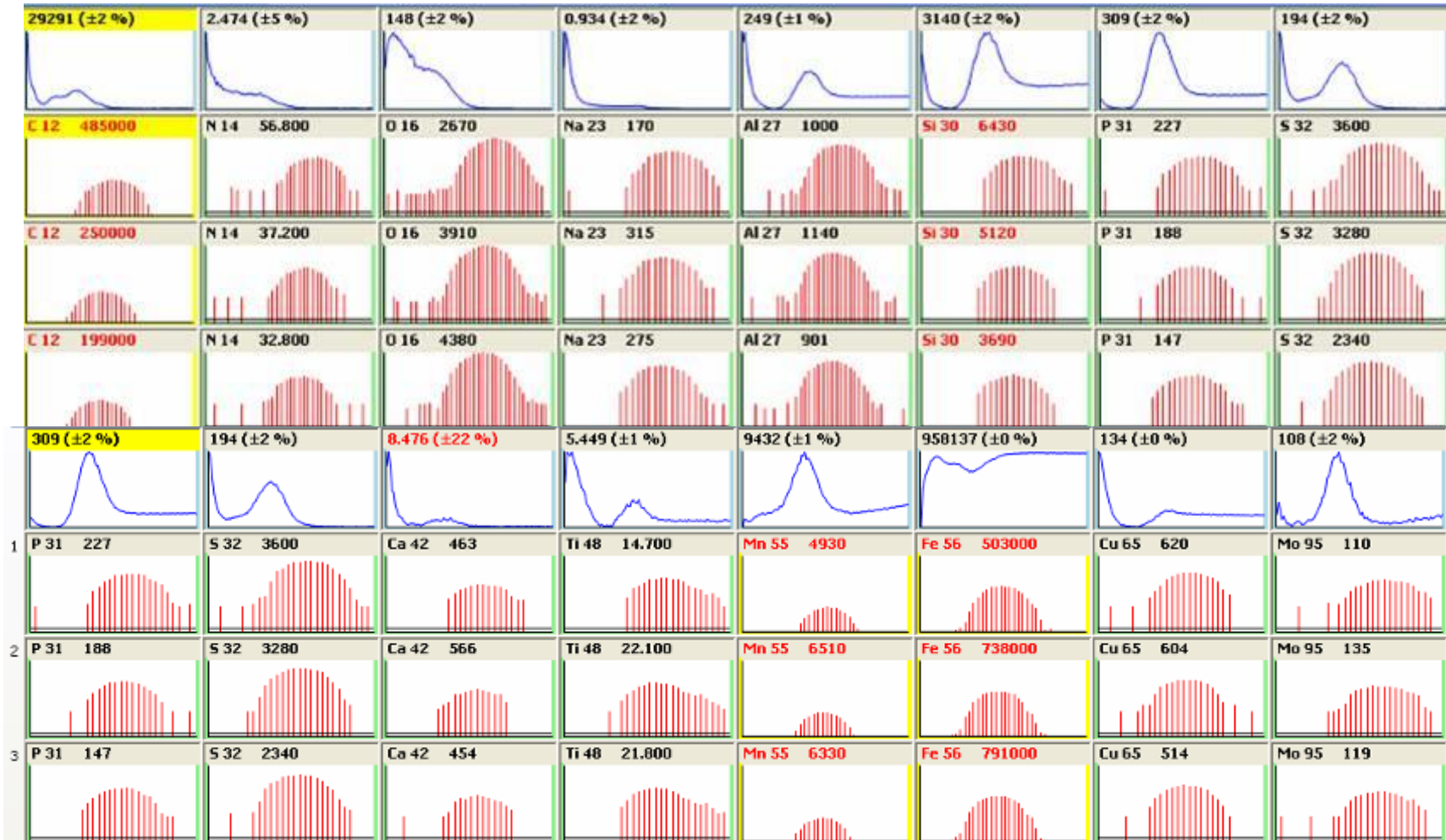
GD-OES-Tiefenprofil (Arne Bengtson)

Typical GD-OES depth profiling results of oxidized layer on low-alloy steel (Results from ISO 25138:2010 International Test Method development).



EAG: Tiefenprofile an oxidiertem LAS-Probe

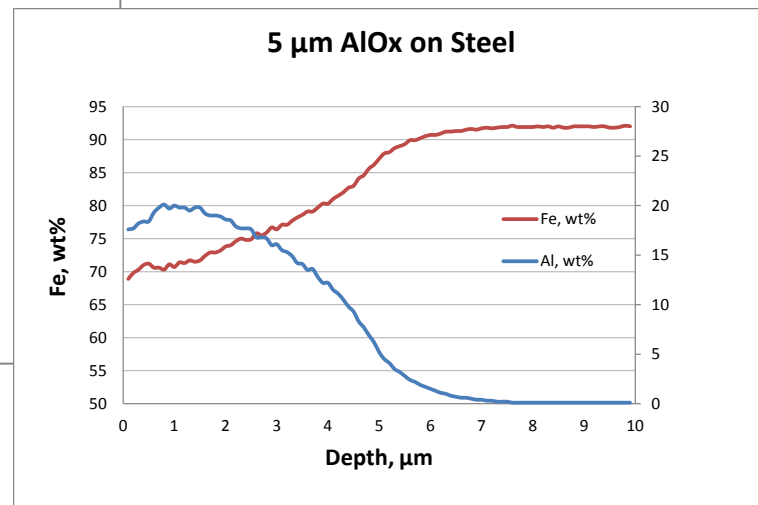
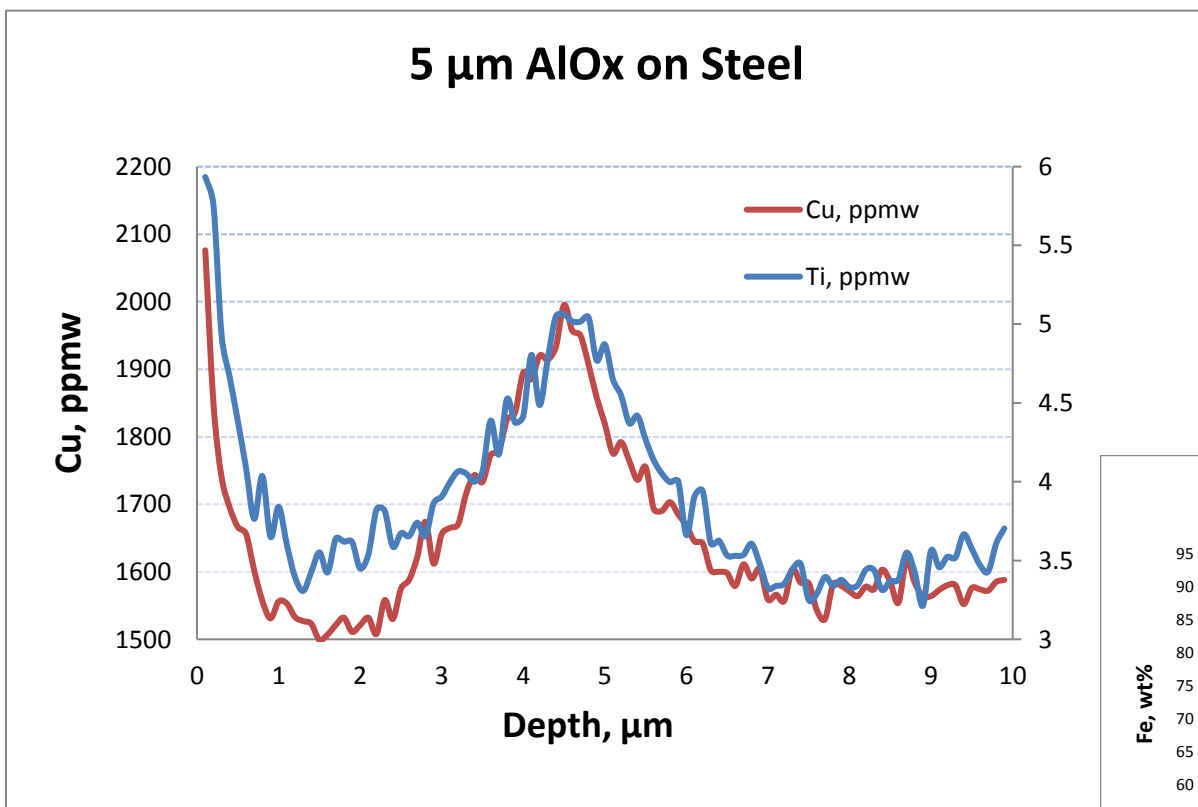
Multi-element determination on oxidized low-alloy steel sample; 100 points for 14 elements; data frequency around 10 nm. Profiles in rows 1 and 5.



μ s-FF-GD-MS in HAS

Distribution of Cu and Ti at the ppm level in the interface regions between the alumina coating on high-alloy steel.

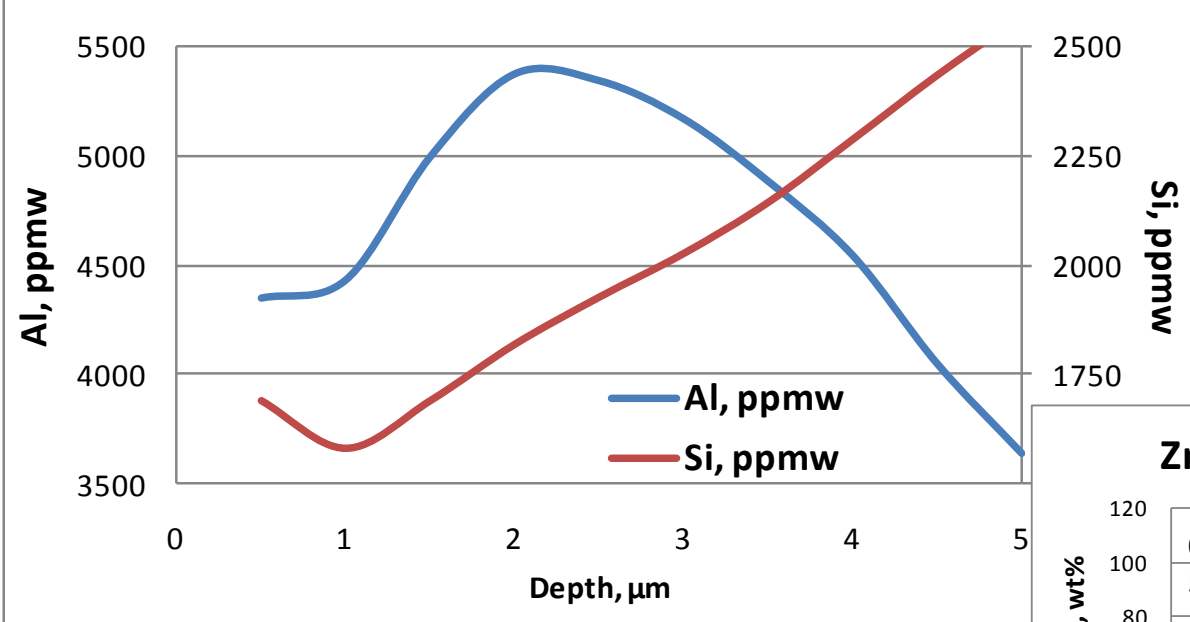
Alumina coating on HA steel: 5 μ m; 50 points for 16 elements; data frequency \sim 100 nm



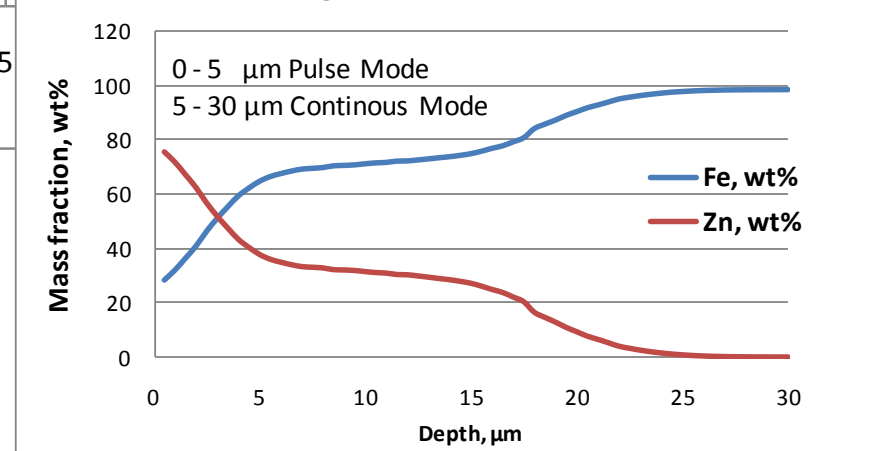
Kombination pGD und kontinuierliche GD

For matrix elements the distribution from top to 30 μm depth is shown; for minor elements only the pulsed mode profile of the top 5 μm layer is shown.

Al, Si in top 5 μm Zn Coating on Steel

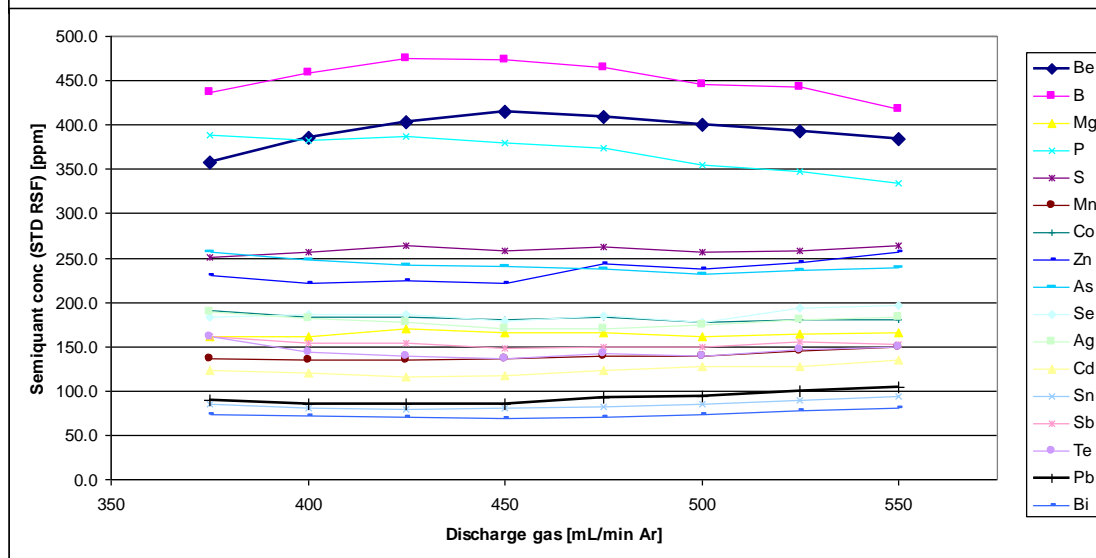
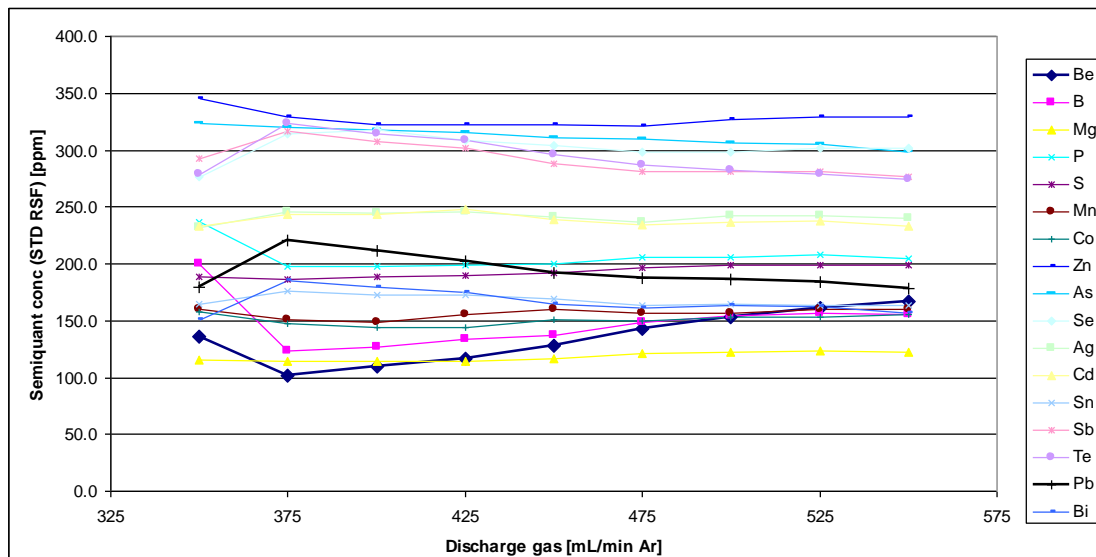


Zn Coating on Steel - matrix elements

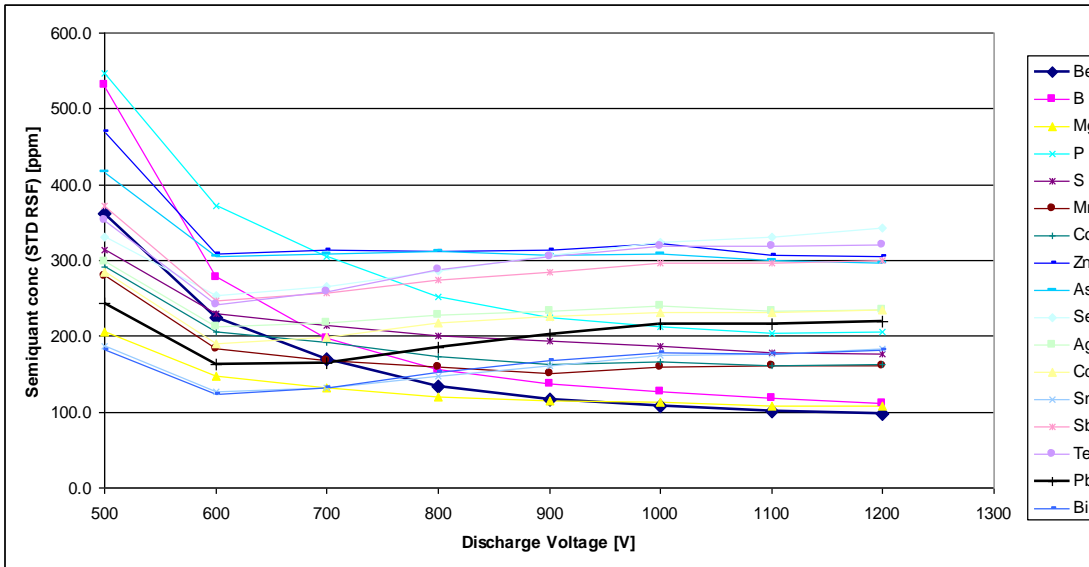


Für dickere Beschichtungen können gepulste und kontinuierliche Entladung kombiniert werden

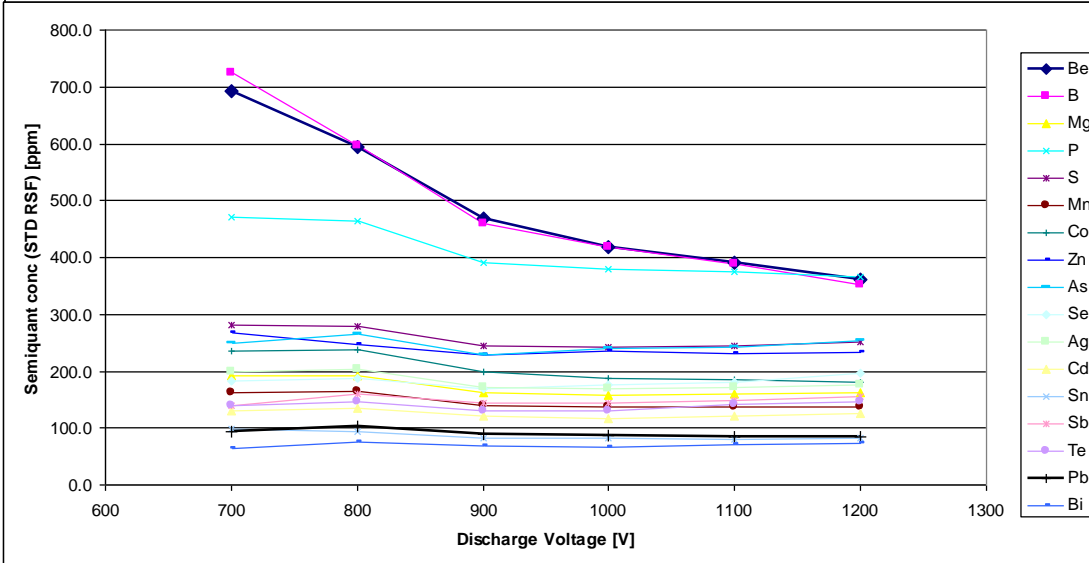
Verhalten pGD – Gasfluss; Cu BAM 376



Verhalten pGD – Entladespannung Cu BAM 376

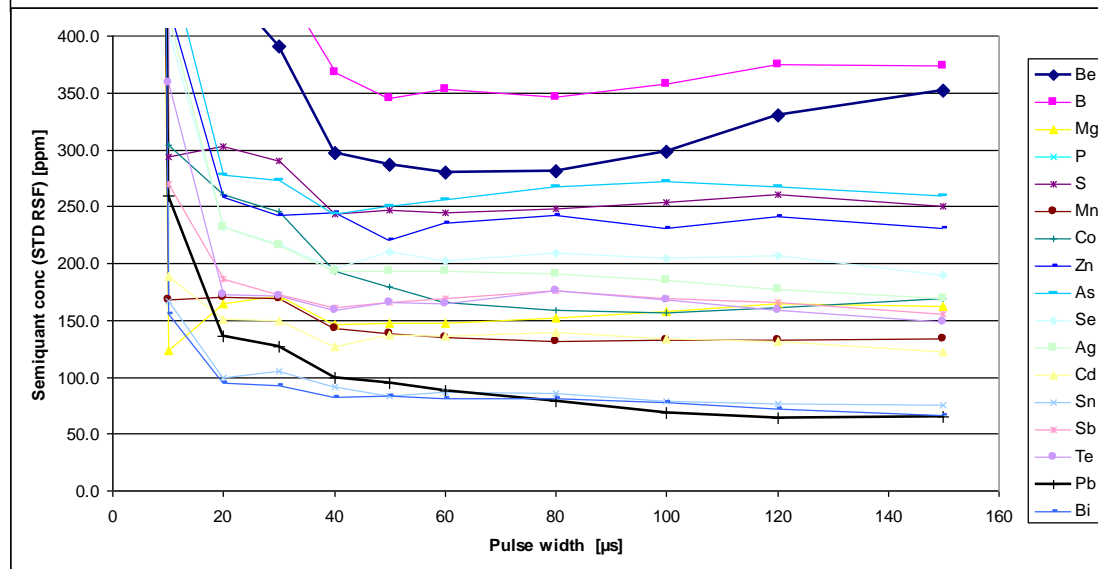
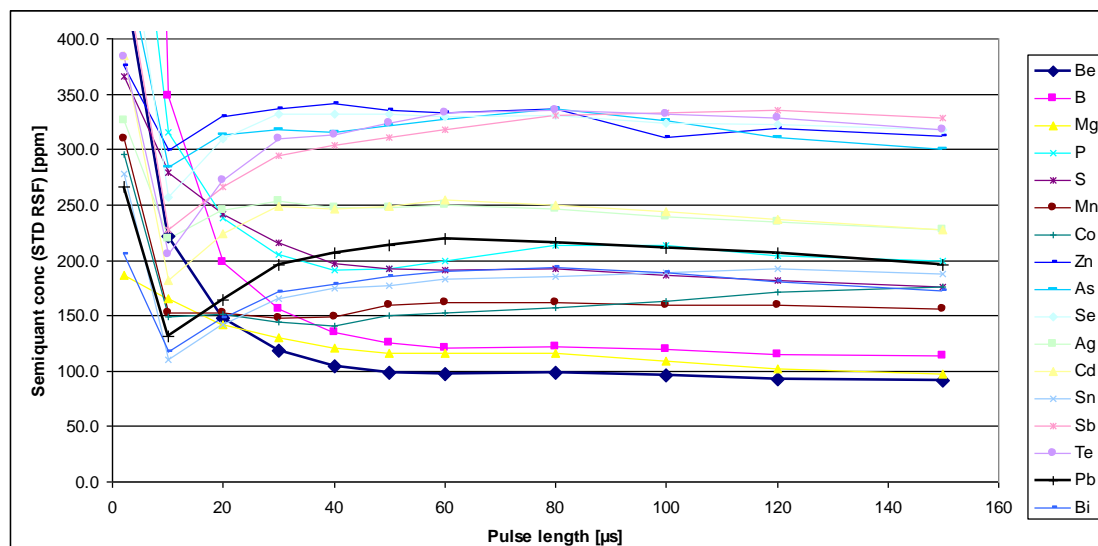


8mm Anodendurchmesser,
STD RSF: Spannung 600,
700, ... , 1200V



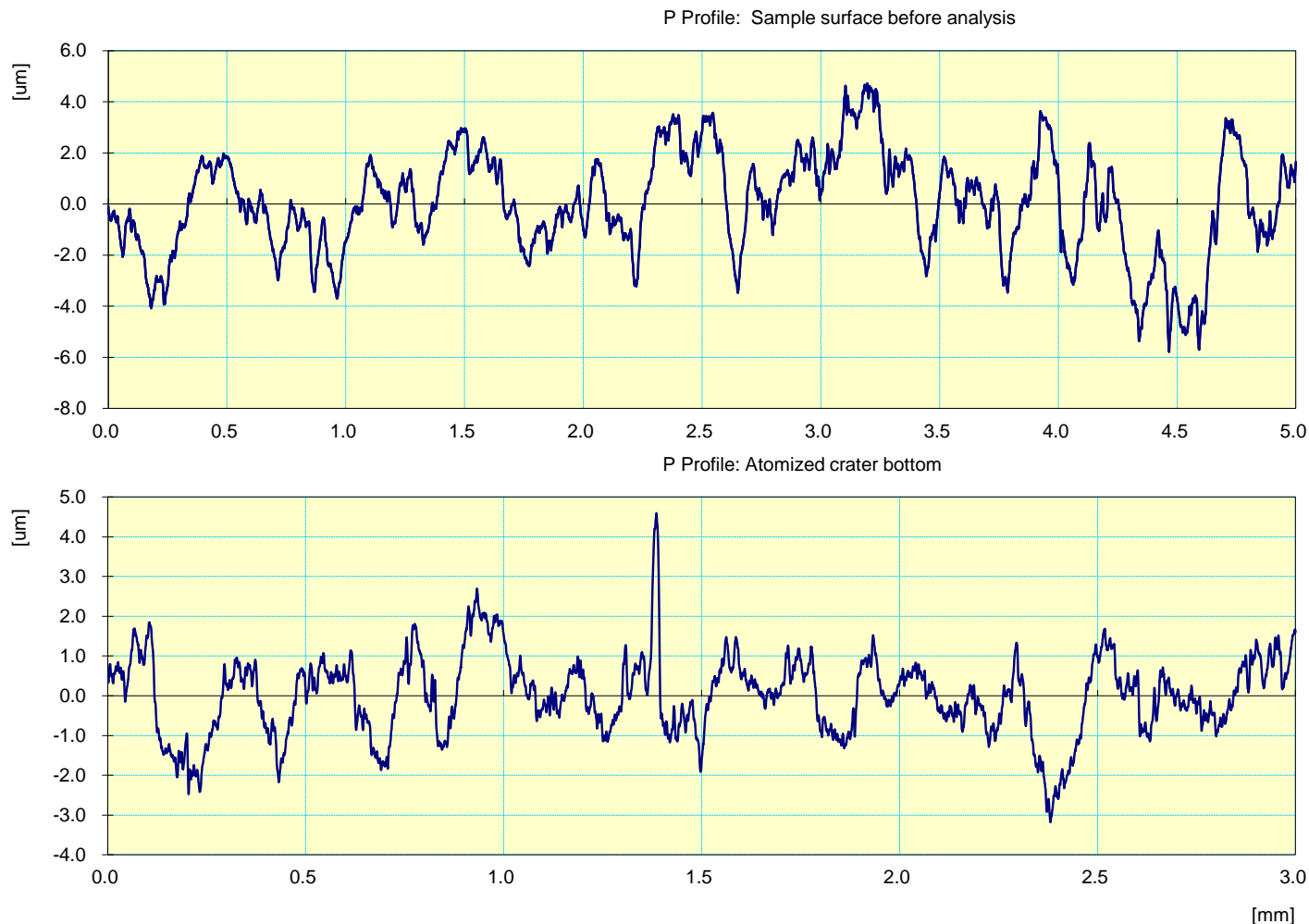
4mm Anodendurchmesser,
STD RSF: Spannung 600,
700, ... , 1200V

Verhalten pGD – Pulslänge @1kHz – BAM376



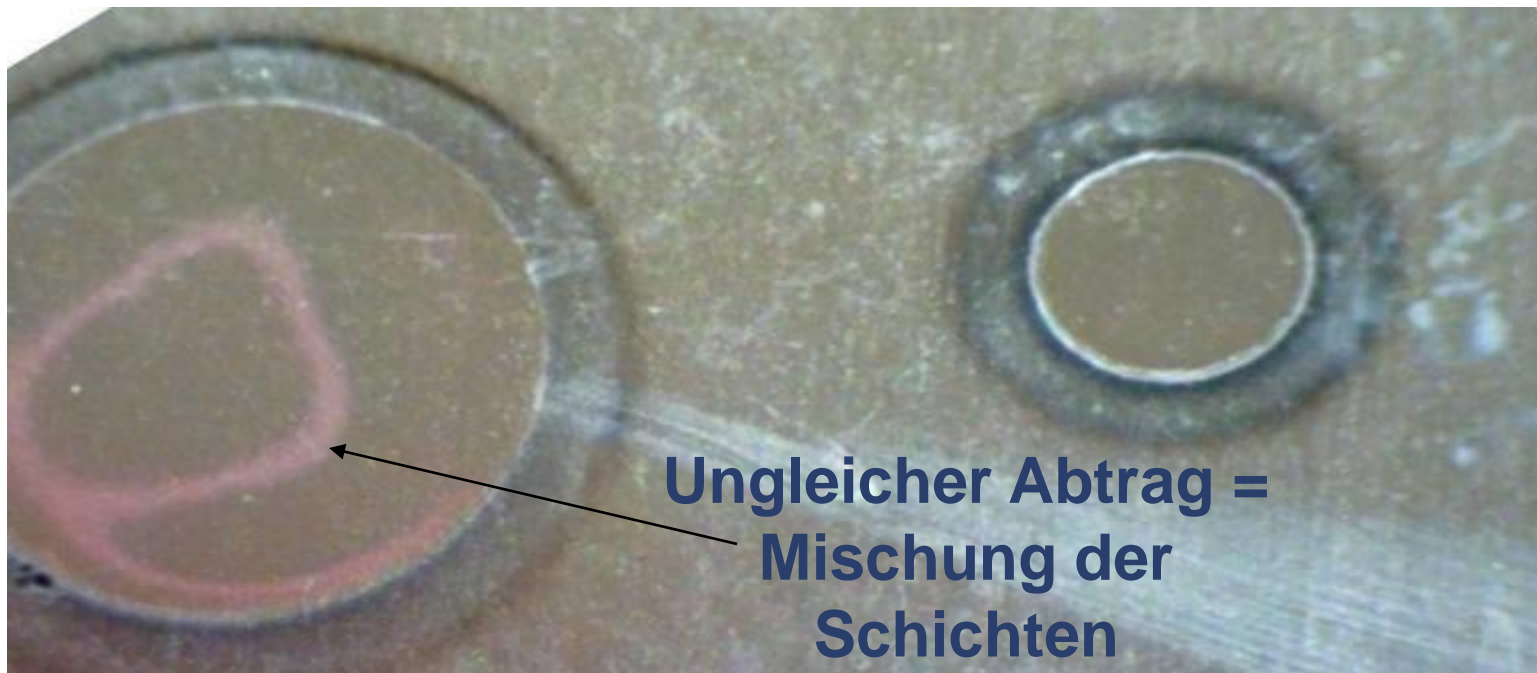
Robustheit – rauhe Oberflächen

Anwendbar auf rauhe Oberflächen. Der Sputterprozess findet Schicht für Schicht statt, die Anfangsrauheit bleibt weitgehend erhalten



Bestimmung von Spurenelementen

Kleinerer Sputterkrater = gleichmäßigerer Abtrag



Empfindlichkeiten bei versch. Modi und Anodendurchmessern

Nickel alloy CRM BAS346A in Medium Resolution

Element	8 mm Anode Cap		4 mm Anode Cap	
	Standard Mode [cps] / ppmw	Pulse Mode [cps] / ppmw	Standard Mode [cps] / ppmw	Pulse Mode [cps] / ppmw
Mg	33000	3600	210	92
Al	48000	32200	290	130
Ti	33800	31000	260	37
V	42500	41000	380	70
Cr	15900	11000	140	51
Co	25200	21000	370	76
Ni	15500	13200	220	64
Ga	11500	9700	81	16
Mo	6100	4000	37	14
Sn	1200	740	10	3
Sb	2700	4900	73	4
Pb	8700	3800	50	6
Bi	10100	2000	29	2

Zusammenfassung μ s-FF-GD-MS

Einsatz für Tiefenprofile:

- Abtragsrate \sim nm / s
- hohe Empfindlichkeit der Methode bleibt weitgehend erhalten
- RSF dicht an den theoretisch vorhergesagten relativen Elementempfindlichkeiten anhand von Ionisierungspotentialen = kaum Korrektur der Rohdaten durch Faktoren notwendig. Ideal für Uebersichtsanalysen und Tiefenprofile
- dies bewirkt auch höhere Empfindlichkeit der schwer ionisierbaren Elemente
- Aenderung von Plasmametern hat wenig Effekt auf die Elementkonzentrationen; daher sehr weiter nutzbarer Bereich möglich

Positionierung:

- z.T. aehnliche Tiefenaufloesung SIMS, aber schneller, guentiger und sehr kleine Kalibrierfaktoren
- nicht so schnell wie GD-OES, aber auch fuer den Spurenbereich; leicht zu kalibrieren

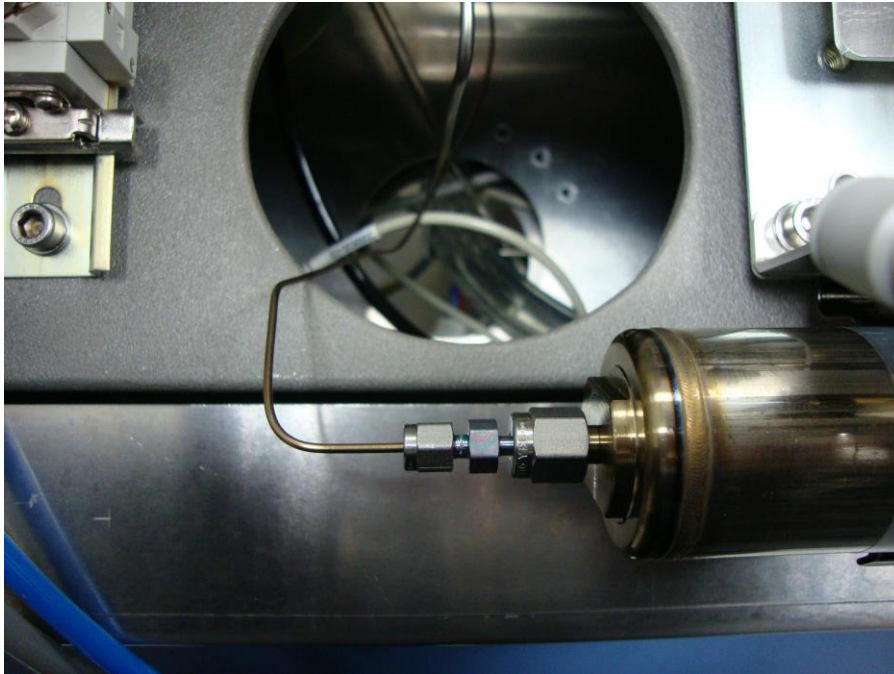
Zusammenfassung μ s-FF-GD-MS

Einsatz für Bulk-Messungen:

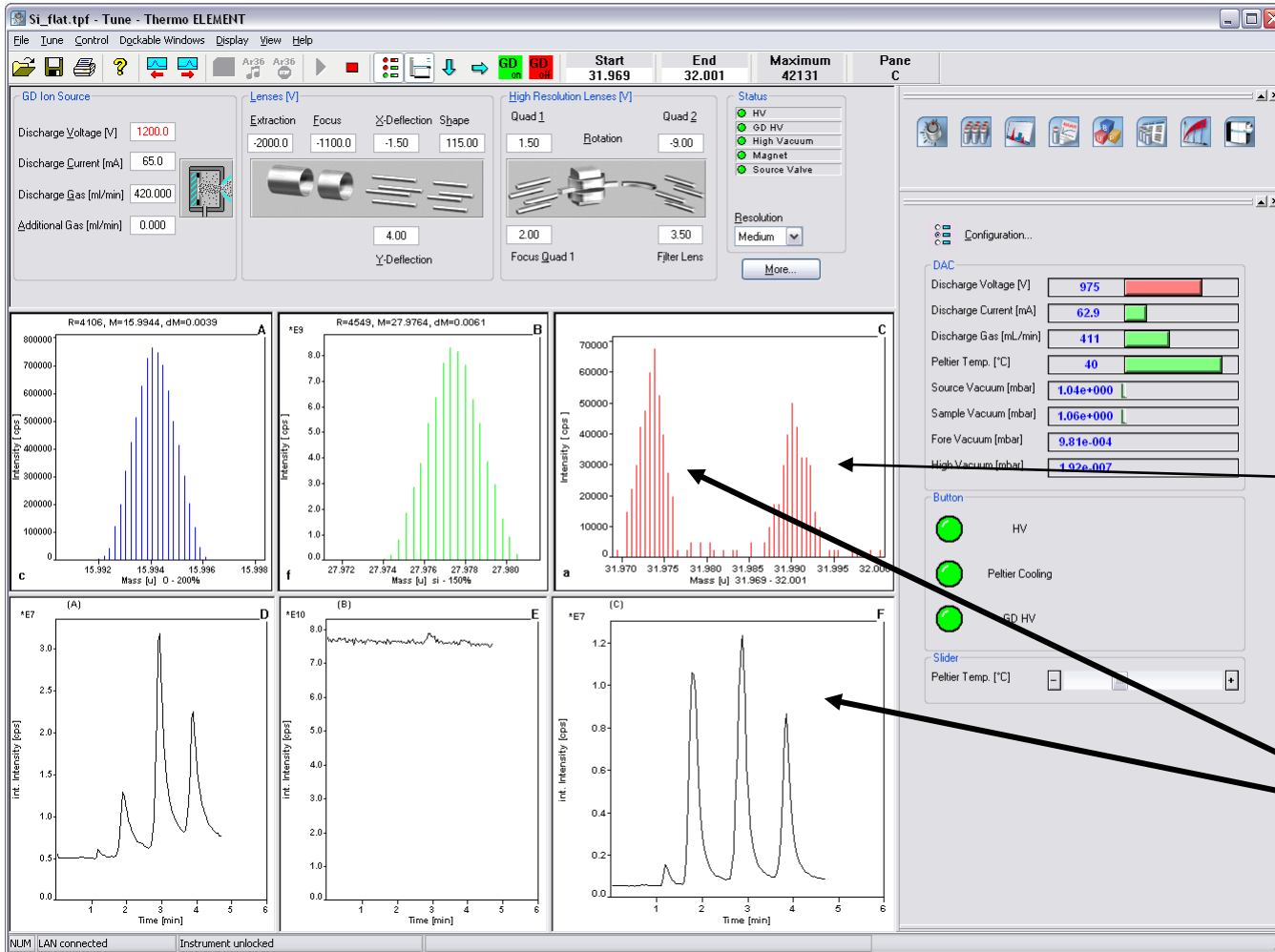
- auch für schwierige Metalle wie In, Ga, Te, wahrscheinlich auch Ti, Mg
- deutlich geringerer Abtrag heisst auch weniger häufiges Wechseln/Reinigen der Anodenteile (Anodenkappe, Cone)
- längere Vorsputterzeit notwendig – am besten Kombination kont. DC mit pGD
- bessere Langzeitstabilität, wohl vor allem wg. des geringen Effekt des Gasflusses auf die Elementverhältnisse
- günstiger Einfluss auf Empfindlichkeitsfaktoren, durch zeitliche/räumliche Trennung von Sputtern/Anregung/Ionisierung im Gasstrom

Exkurs: niedrige Schwefelkonzentration

- häufig erhält man einige hundert ppb S Untergrund
- in Si sogar ppm-Bereich
- Beispiele
- Lösungsmöglichkeiten



S (und O) Eintrag aus Stahlkapillaren



Ausheizexperiment:
Ca. 1m Kapillare der
Gaszuführung auf einig
hundert Grad geheizt

**O₂ ist gut
abgetrennt**

³²S

Schwefel in 6N Cu (Kundenmessung)

Testmessungen mit verschiedenen Grafitkappen:

[ppm]	#69_BLANC O_6N	#74_BLANC O_6N_SPO2	#79_BLANC O_6N_SPO3	#84_BLANC O_6N_SPO4	#89_BLANC O_6N_SPO5	#94_BLANC O_6N_SPO6	#99_BLANC O_6N_SPO7	#104_BLAN CO_6N_SPO 8	#107_BLAN CO_6N_SPO 9_PyC	#112_BLAN CO_6N_SP1 0_PyC	#117_BLAN CO_6N_SP1 1_PyC
~8min presputter							new SiC grinding paper	bad batch of C caps	cleanest caps		
Mg24(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
Al27(MR)	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.005	0.001	0.009
Si28(MR)	0.024	0.024	0.027	0.028	0.039	0.013	0.466	0.017	0.020	0.026	0.025
P31(MR)	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
S32(MR)	0.035	0.044	0.068	0.054	0.034	0.053	0.194	0.139	0.014	0.029	0.020
Cr52(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn55(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe56(MR)	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.007
Co59(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni60(MR)	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
Zn68(MR)	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
As75(MR)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
Se82(MR)	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002
Ag107(MR)	0.016	0.017	0.017	0.020	0.015	0.025	0.016	0.023	0.016	0.017	0.027
Cd114(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
In115(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn117(MR)	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sb121(MR)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Te130(MR)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001
Au197(MR)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb208(MR)	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi209(MR)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

Beispiel aus der Routine:

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	s	3s
S32(MR)	0.032	0.029	0.030	0.031	0.032	0.033	0.036	0.028	0.031	0.031	0.0023	0.007

Schwefel - Ueberblick

Auflösung 4000 trennt $^{16}\text{O}_2$ zuverlässig von ^{32}S , kein Tailing

Haupteinträge für Schwefel aus verschiedenen Quellen:

- 1) SiC-Schleifpapier: Proben abräsen, oder Schleifpapier einige Male vorab benutzen
- 2) Grafit-Anodenkappen können signifikante Mengen S enthalten; PyC-Beschichtung hilft. Edelstahlkomponenten sind ebenfalls gut.
- 3) Reinigung Grafitteile mit Wasser und Säuren – hochreine Qualität benötigt, oder trockene Reinigung
- 4) Gas: kaum Eintrag; trotzdem ist eine Gasreinigungsanlage ratsam, um die Gasqualität möglichst gleich zu halten
- 5) Eintrag aus Stahlkapillaren zum Probegas: “Schwefel-Kit” mit S-Gasfalle und speziell beschichteten Kapillaren

Damit sollte der Schwefeluntergrund $<100\text{ppb}$ erreicht werden können.
Beste Werte: $\sim 5\text{ppb}$ in Cu

Danke für die Aufmerksamkeit!