

Einsatz kleiner Sputterquellen in der Glimmlampenspektrometrie

Volker Hoffmann, Varvara Brackmann - IFW Dresden
Michael Analytis - SPECTRUMA



Leibniz Institut für
Festkörper- und
Werkstoffforschung
Dresden

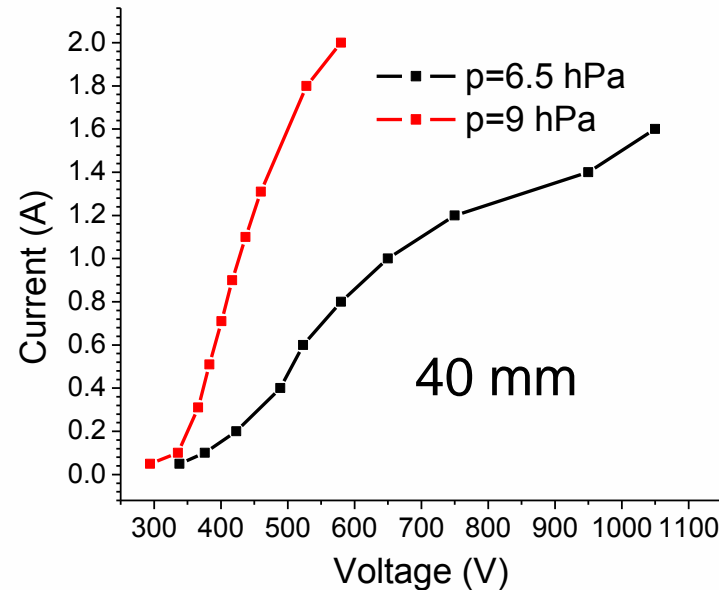
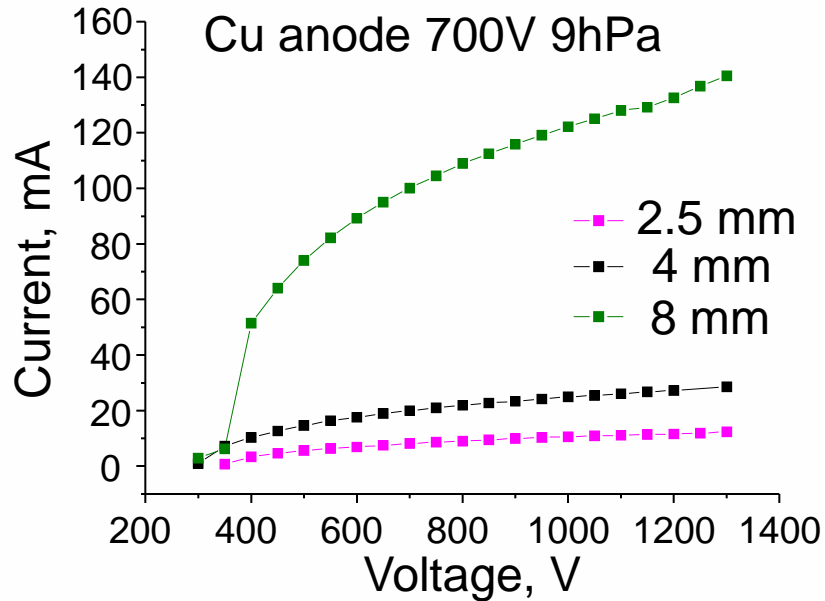


16. Anwendertreffen Duisburg, 24.-25.04.2013

Gliederung

- Einleitung (bisherige Quellen, USU)
- Systematische Untersuchungen kleiner Quellen
- Glimmentladung zur Präparation von TEM-Proben
- Zusammenfassung

Erfahrungen mit "normalen" und großen Quellen



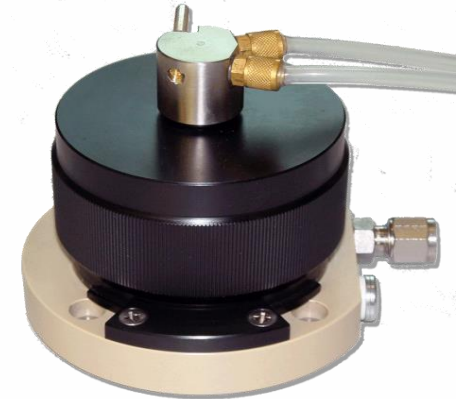
Strom \sim Fläche bei U und p konstant

\Rightarrow bei \varnothing 40 mm werden Leistungen bis 1 kW verbraucht, dann thermische Probleme und Pulsen ist notwendig

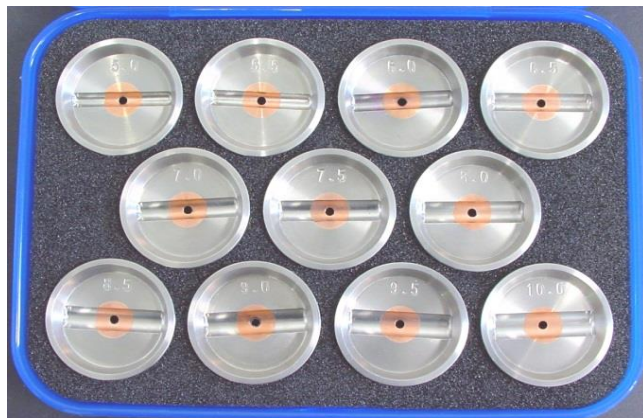
Universal Sample Unit (USU)



USU für DC

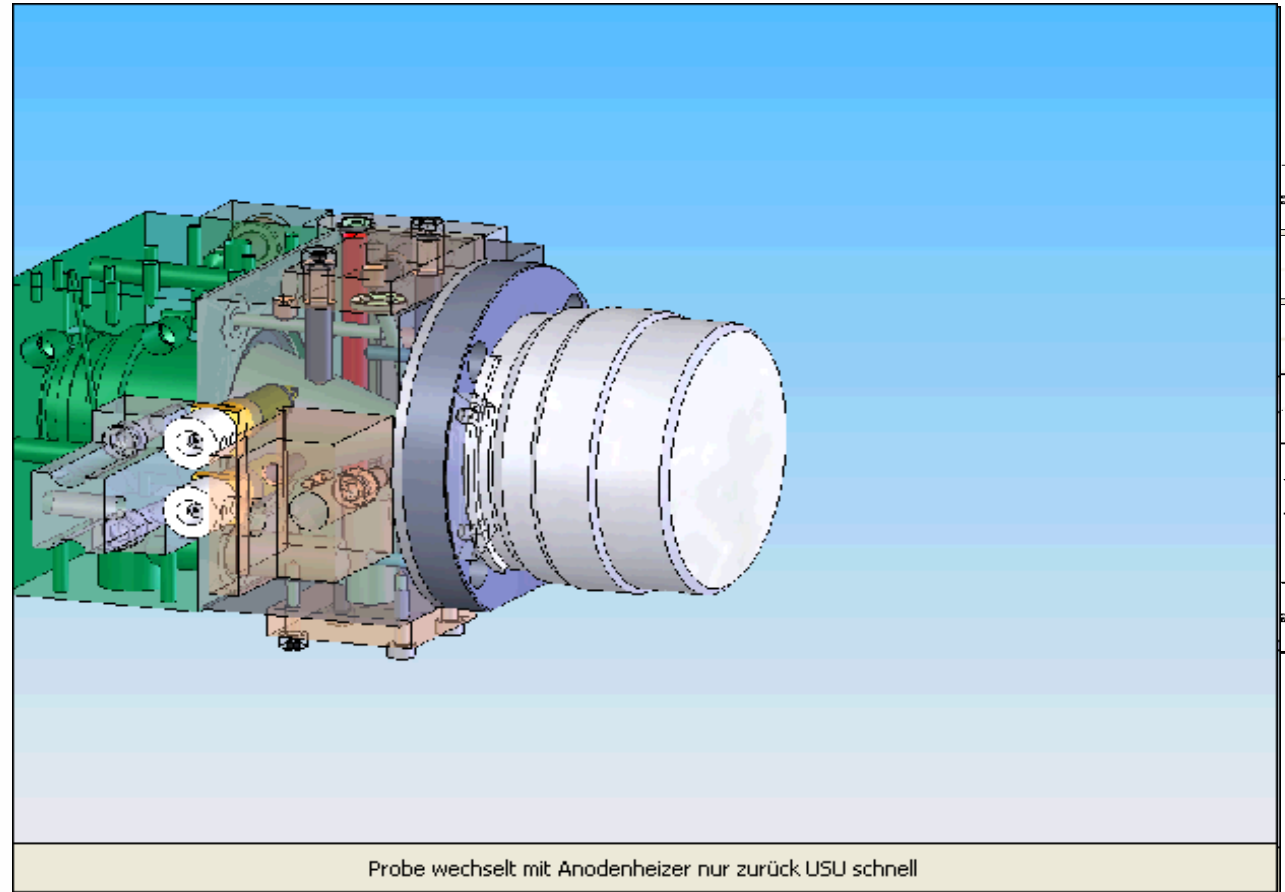
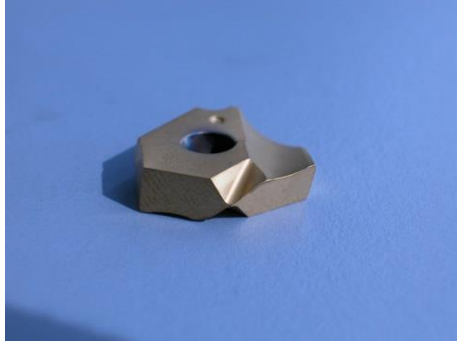


USU für HF

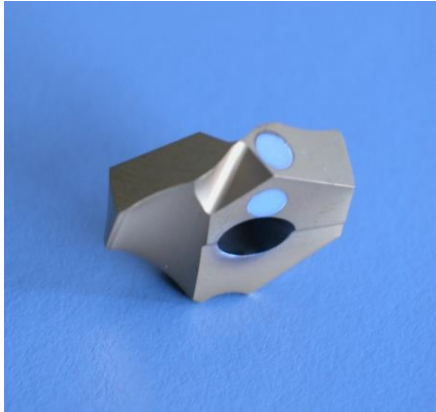


- vakuum-undichte Proben
 $\varnothing > 2.7$ mm bei 2.5 mm Anode
- unebene Proben
- dünne Schichten (100 nm)

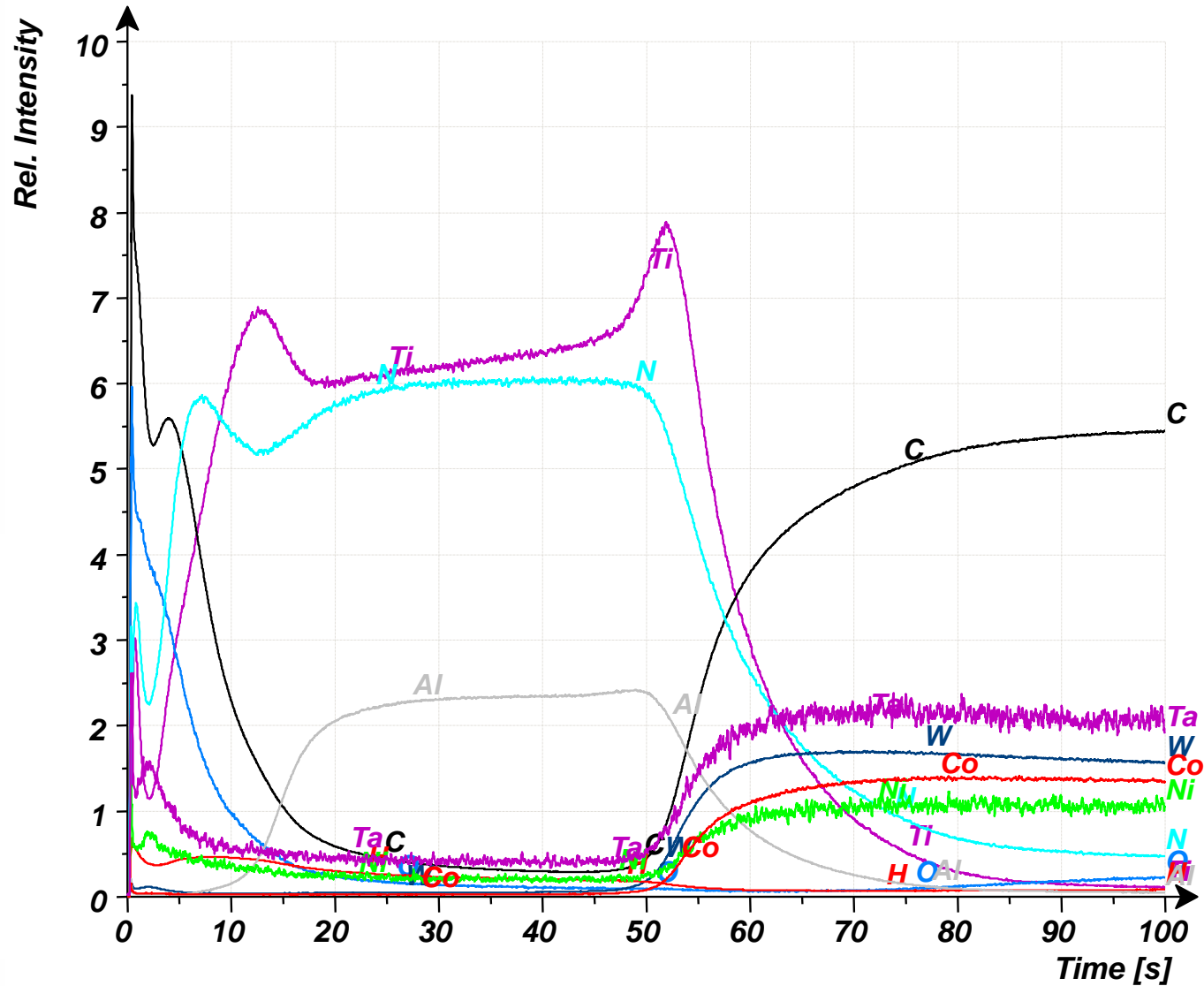
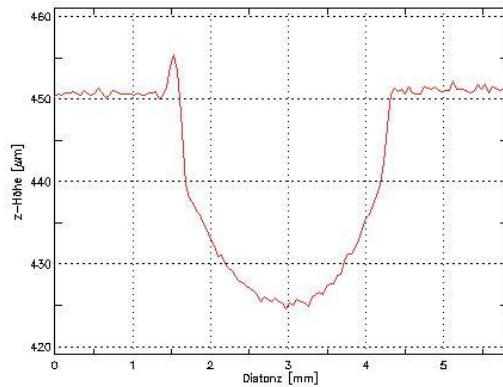
Ti(Al)N-Hartstoffschicht auf WCCo-Hartmetall



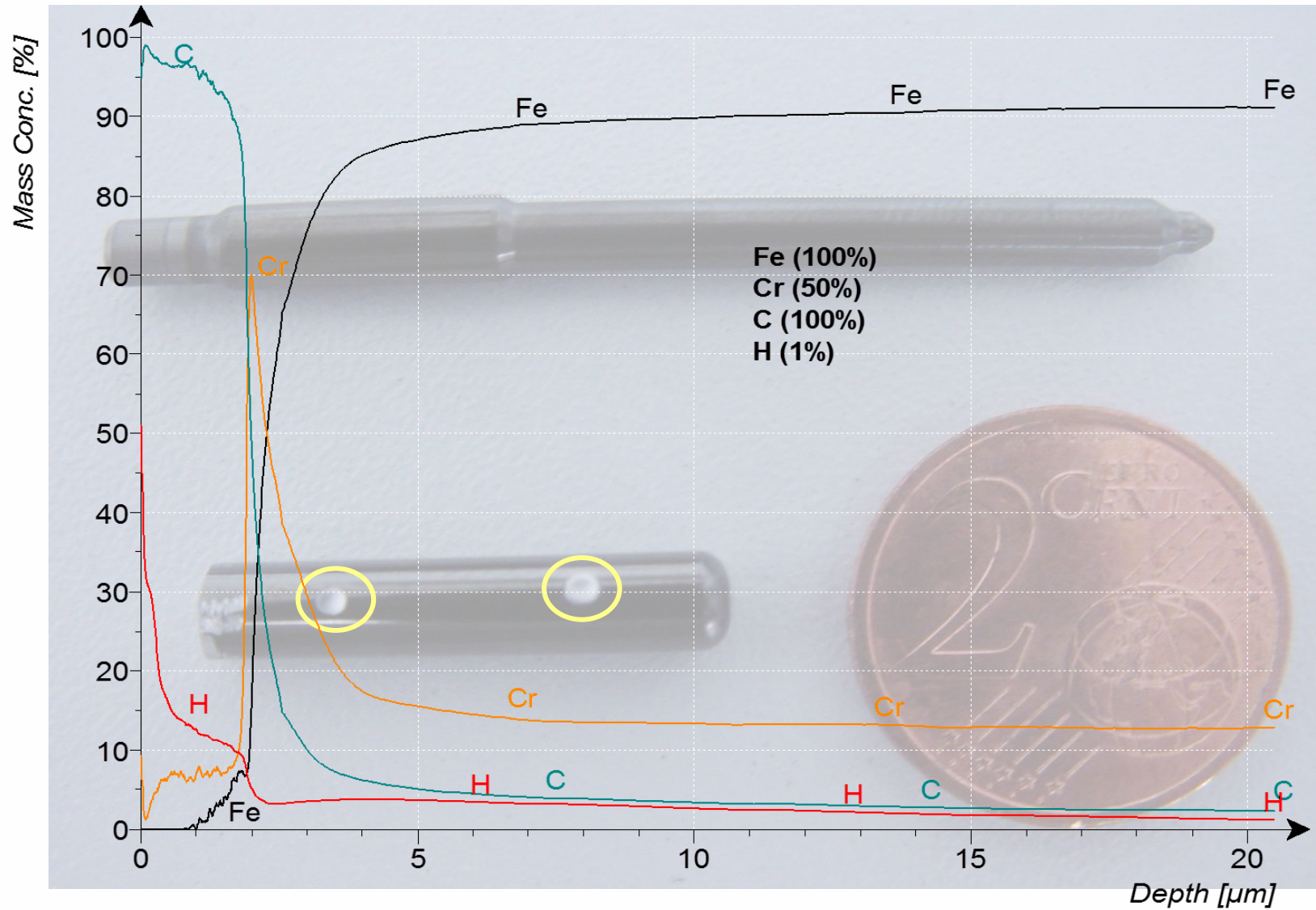
Ti(Al)N-Hartstoffschicht auf WCo-Hartmetall



⊗ Tiefenauflösung



1 mm Anode für zylindrische Proben



Systematische Untersuchungen kleiner Grimmscher Sputterquellen in der GD-OES

Quellen ab 0.3 mm Durchmesser, die auf der 4 mm Anode basieren (6 mm Außendurchmesser, 14 mm Dichtring) sind bei Spectruma kommerziell für HF- und DC-Betrieb und USU verfügbar und wurden für diese systematischen Untersuchungen verwendet (0.3 mm, 0.9 mm und 1.3 mm \leftrightarrow 4 mm).

Ziel

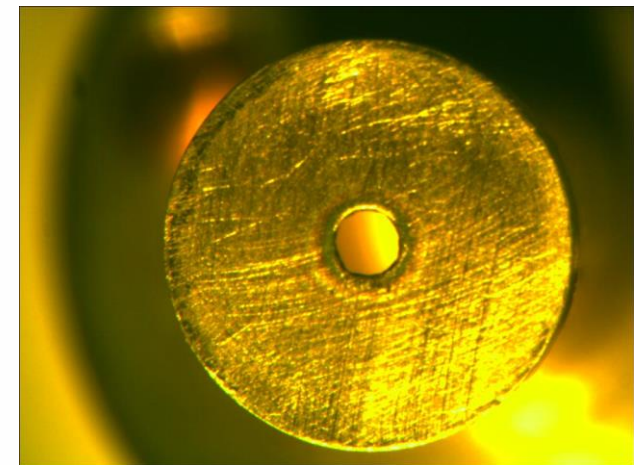
Sputtern kleiner Proben für TEM-Untersuchungen

Weg

- U-I Kurven (I-Messung mit Multimeter – Vorsicht)
- Sputterraten mit Tiefenprofilen von Festplatten
- Kraterform mit MicroProf von FRT (Durchmesser \Rightarrow Stromdichte)

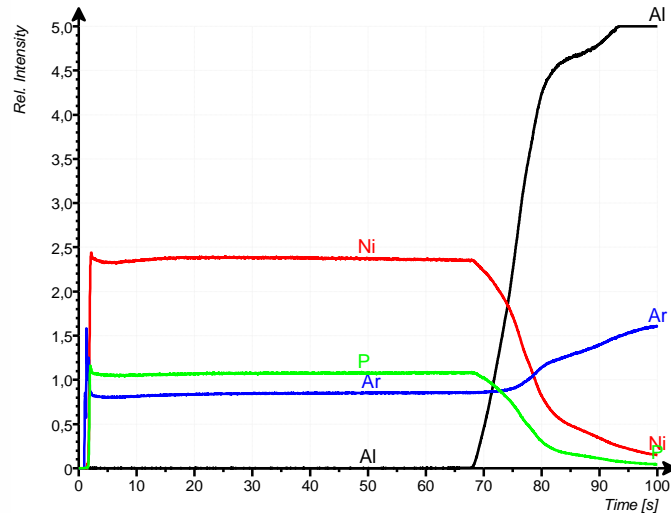
Erfahrungen

- reproduzierbar nach gründlicher Reinigung mit Bohrer, Draht und/oder Pinsel
- Start mit Fremdzündung

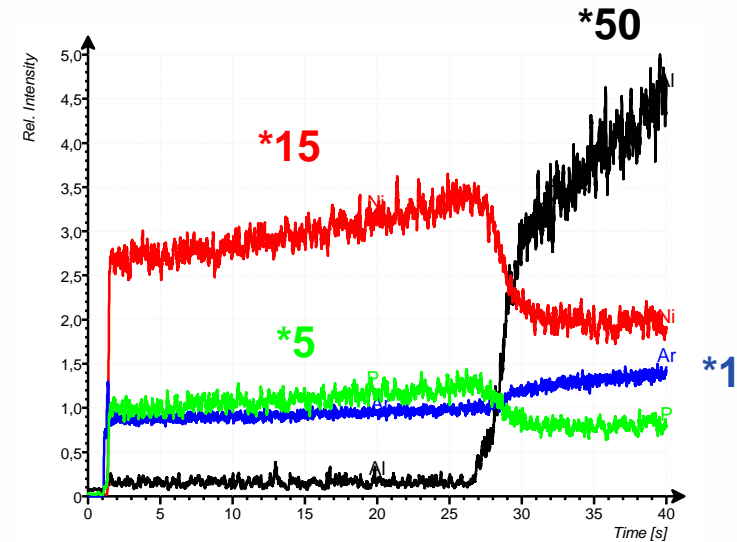


Sputterraten mit DC-GD-OES-Tiefenprofilen von Festplatten

*100 durch PMT



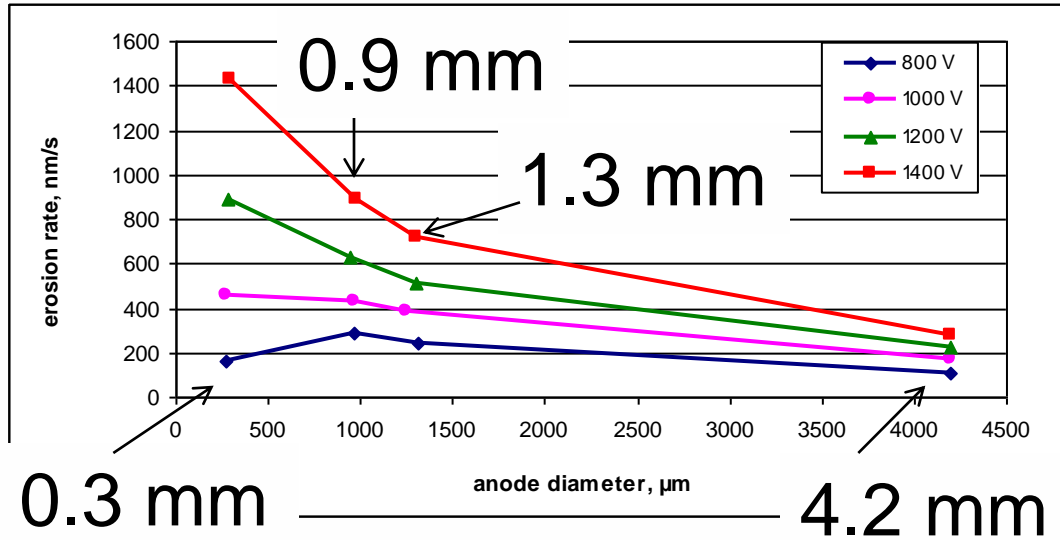
4 mm, 1000 V, 3 hPa, 56 mA



0.3 mm, 1000 V, 3 hPa, 0.25 mA

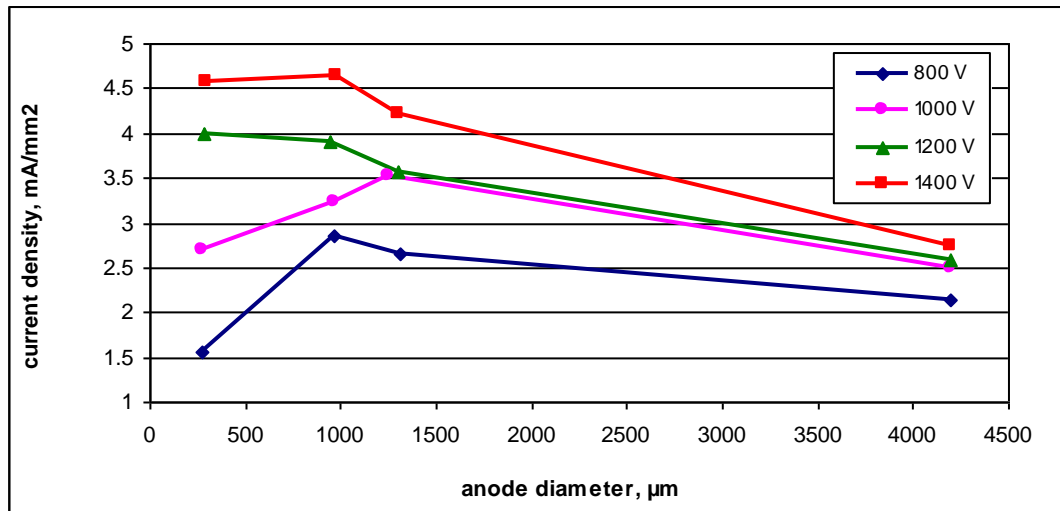
- ca. 10 μm NiP-Schicht auf Al
- ähnliche Stromdichte, 3-fach höhere Sputterrate
- GDA 750, Optik optimiert auf 4 mm und 8 mm Quellen
⇒ Intensität bei 0.3 mm Quelle ca. 1000-fach niedriger
- Tiefenauflösung ähnlich

Sputterrate und Stromdichte als Funktion des Durchmessers



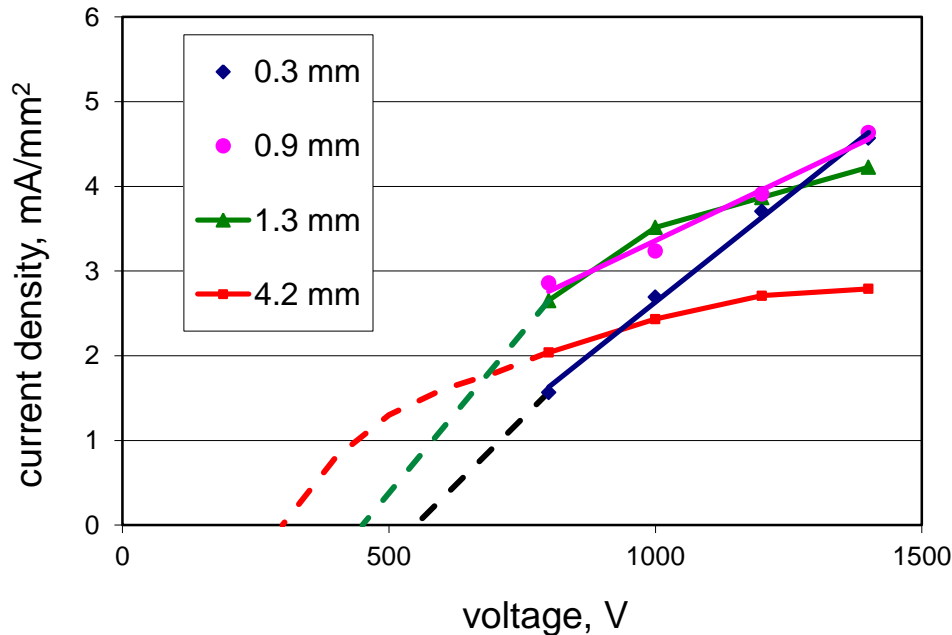
800 V, 1000 V, 1200 V und 1400 V
konstanter Druck: 3 hPa

3 hPa bei 800 V \Rightarrow 48 mA bei 4 mm Quelle
(kräftige Bedingungen)



Stromdichte korreliert mit Sputterrate
(Messung von Krater und Strom)

Stromdichte als Funktion der Spannung bei 3 hPa



- ⇒ Schwellwertspannung steigt bei kleinerem Durchmesser, daher Fremdzündung notwendig
- ⇒ linearer Anstieg bei \varnothing 0.3 mm
- ⇒ Sättigung des Stromes durch Erwärmung des Gases (kleinere Dichte bei gleichem Druck)
- ⇒ T Effekt: niedrigere Temperaturen bei kleinen Quellen

U-I Kurven in gepulsten HF-Entladungen

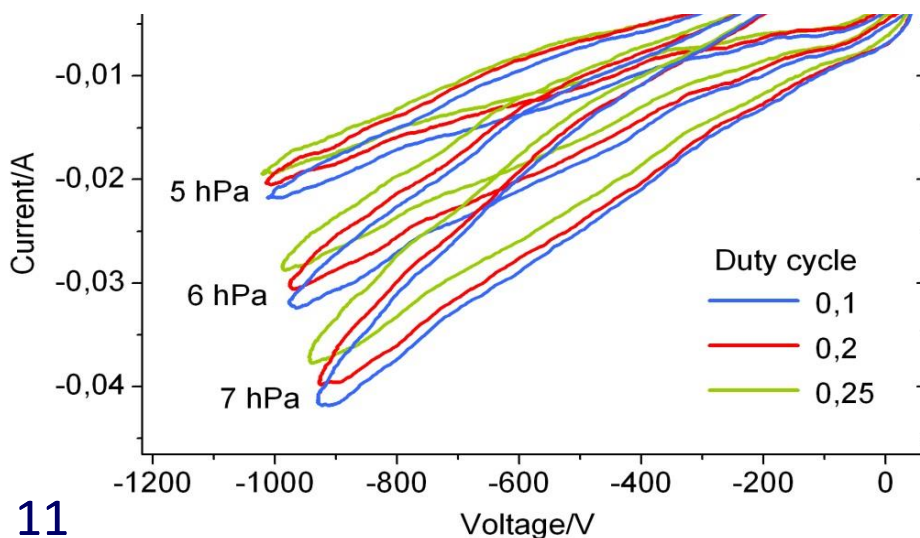
Ar Druck: 5 - 7 hPa

Tastverhältnis Δ : 0.1 – 0.25

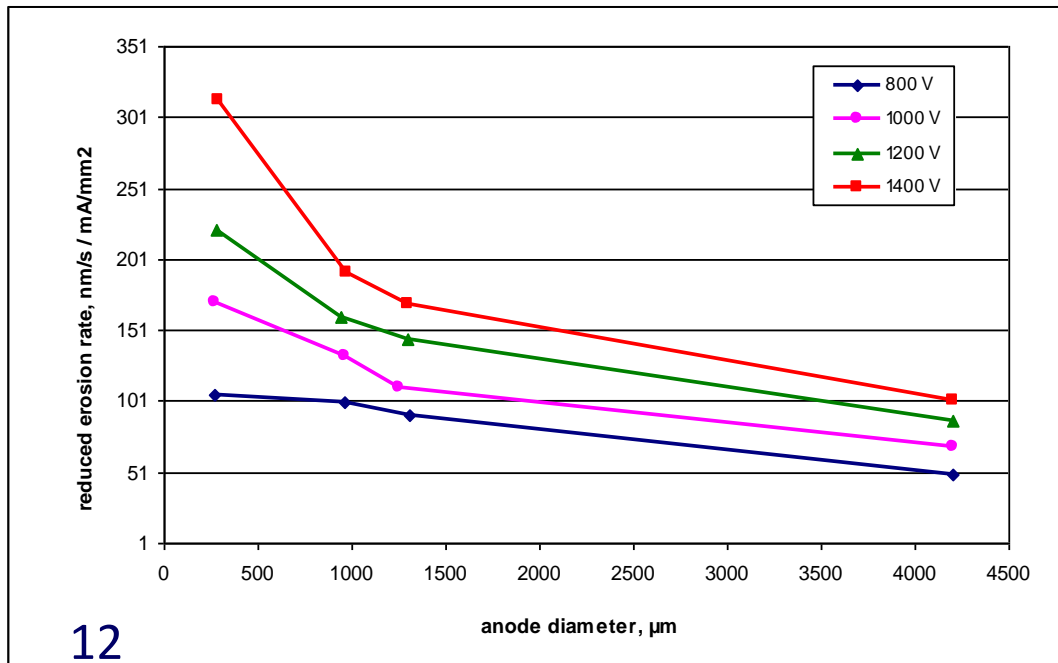
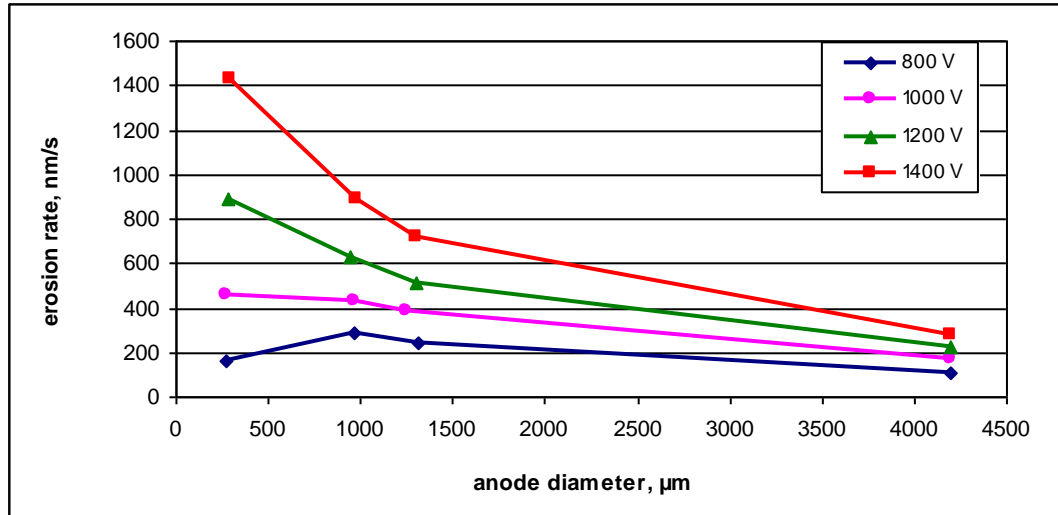
Pulslänge: 50 μ s

Frequenz: 3.4 MHz

Anstieg konstant aber $f(p, \Delta)$!



Sputterrate und reduzierte Sputterrate als Funktion des Durchmessers

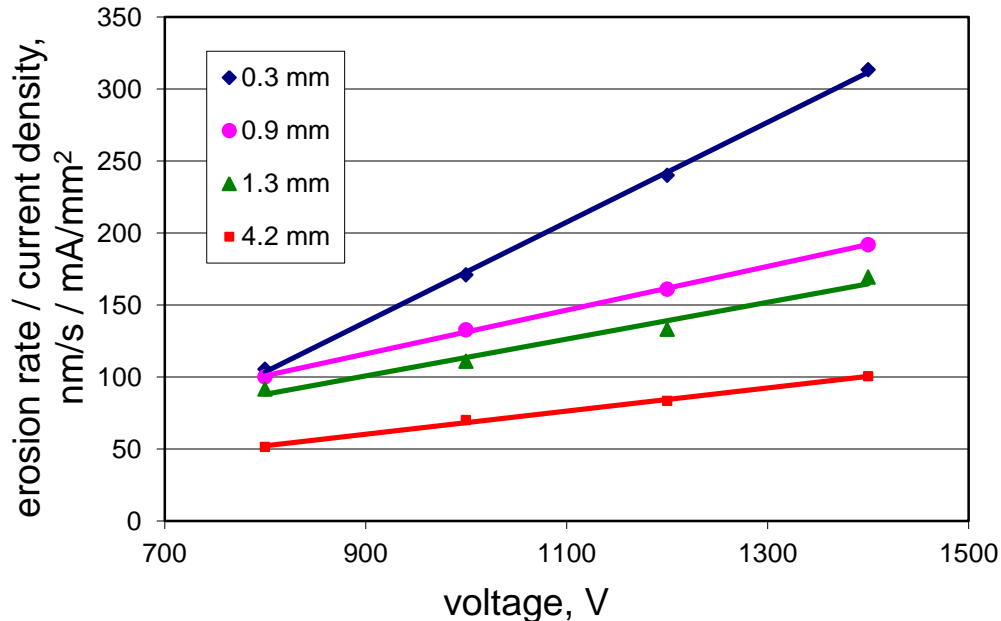


Durch den Bezug auf die reale Stromdichte werden die Kurven stetig.

⇒ Sputterraten sind bei gleicher Stromdichte und Spannung abhängig vom Kraterdurchmesser (> 800 V, 3 hPa)

größere Raten für kleinere Quellen

Boumans Kurven für verschiedene Anodendurchmesser bei 3 hPa



⇒ Boumans Gleichung ist gültig

@ 1200 V auch für 2 - 3.5 hPa
druckunabhängig

⇒ Kurven sind trotz normierter Darstellung nicht identisch! Größere normierte Sputterraten (gleiche Stromdichte) für kleinere Quellen bei gleicher Spannung (> 800 V, 3 hPa).

Mögliche Ursache: niedrigere Temperaturen bei kleineren Quellen

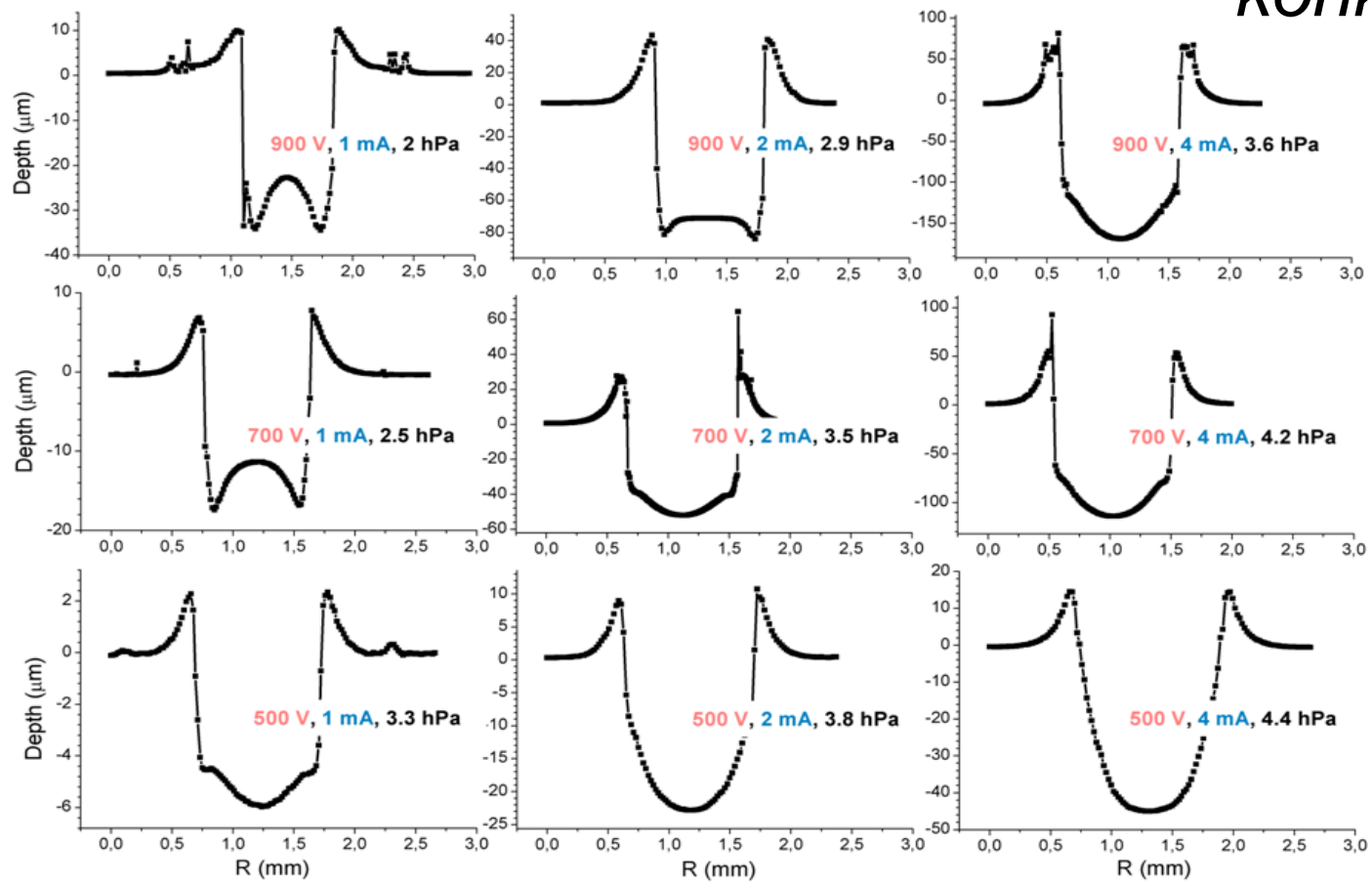
Beachte: höhere Schwellwertspannung bei kleineren Quellen

Kraterform der 1 mm Quelle für Cu

konvex

konkav

U



konkav

ρ, I

konkav

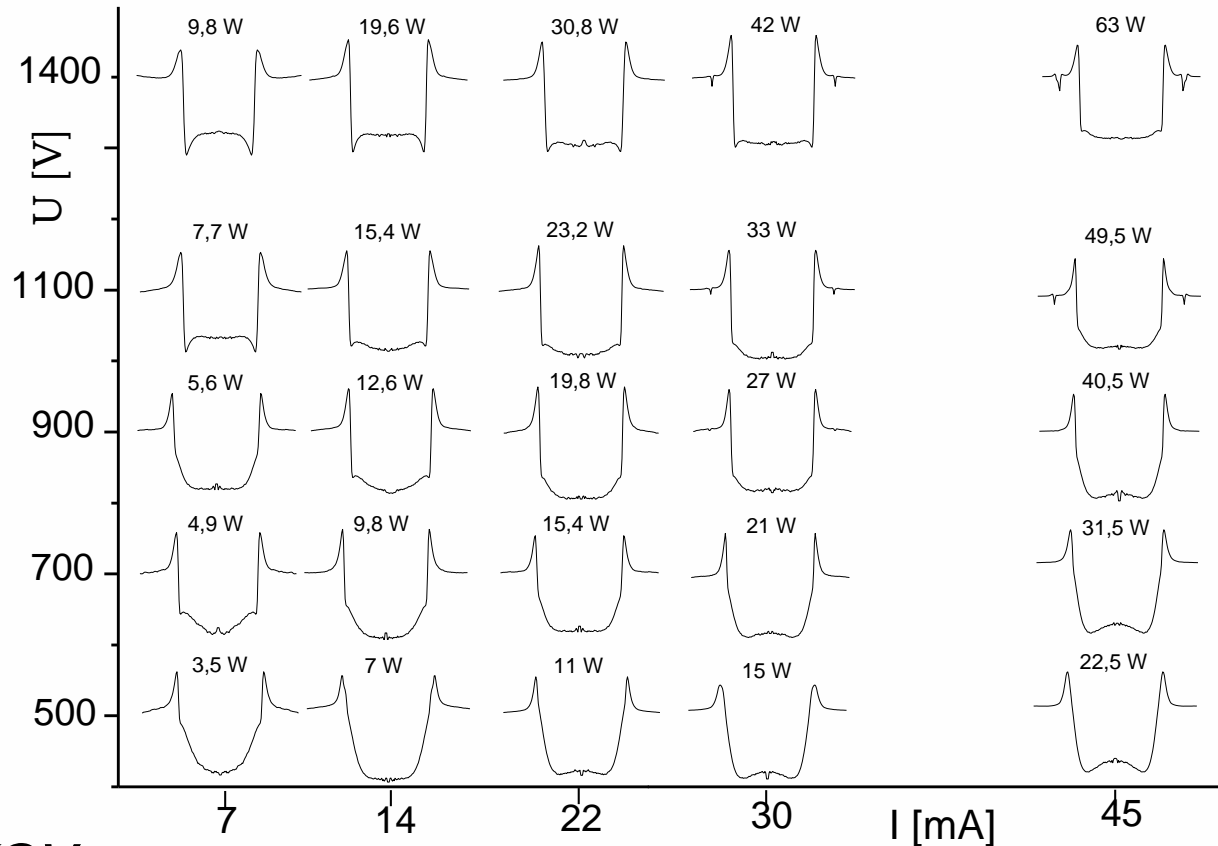


Kraterform der konventionellen 4 mm Quelle

konvex

Nist 1761

„konkav“



konkav

konvex

Vermutung: unterschiedliche Temperaturverteilung im Plasma

Thermische Effekte

- Wismut
- 8 mm dc Quelle
- Kurzschluss nach Zündung
- Schmelzpunkt: 271.3 °C
- thermische Leitfähigkeit: 8.4 W/(m·K)
- spezifische Wärmekapazität: 0.122 J/gK



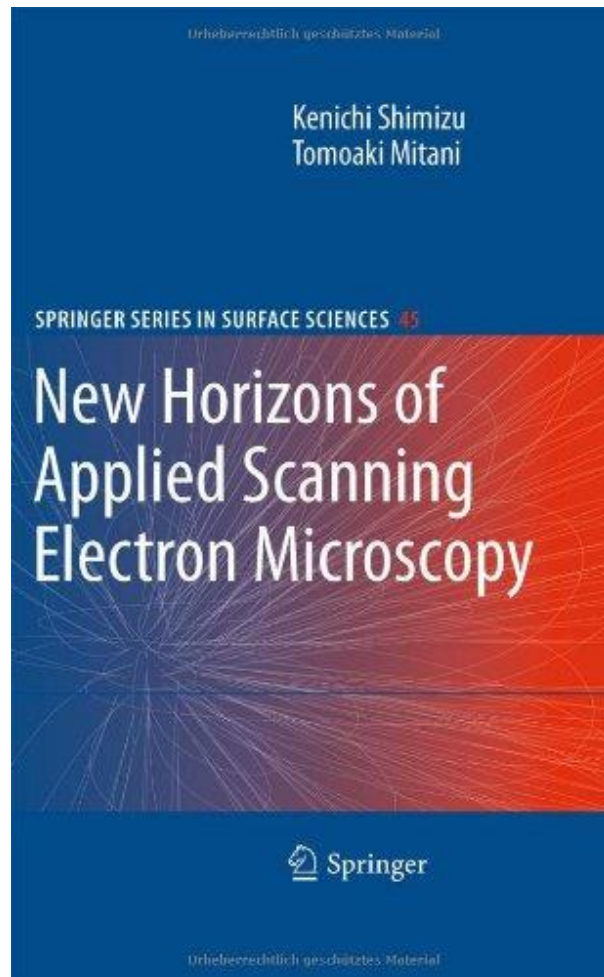
Sn: 231.9 °C, 67 W/(m · K) , 0.228 J/gK

Ti: 1656.85 °C, 22 W/(m·K), 0.523 J/gK

Pu: 639.85 °C, 8 W/(m·K), 0.13 J/gK

Cu: 1084.65 °C, 400 W/(m·K), 0.385 J/gK

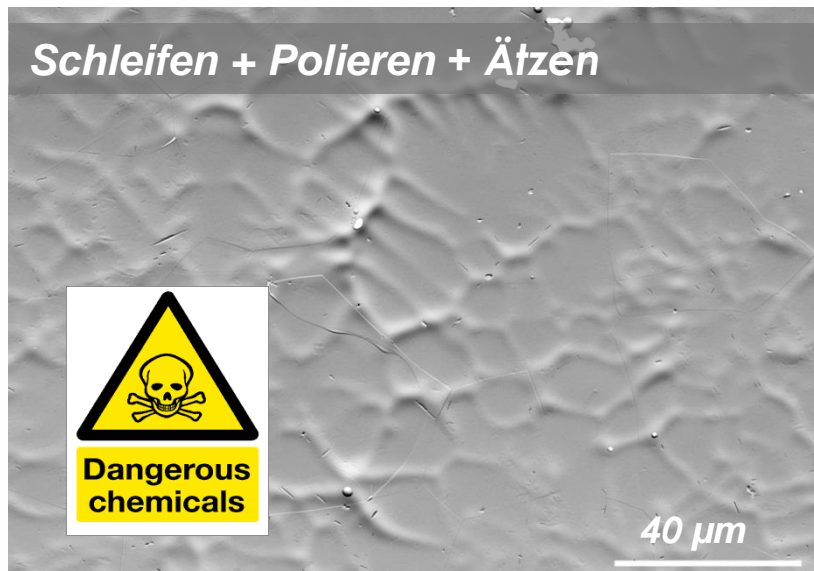
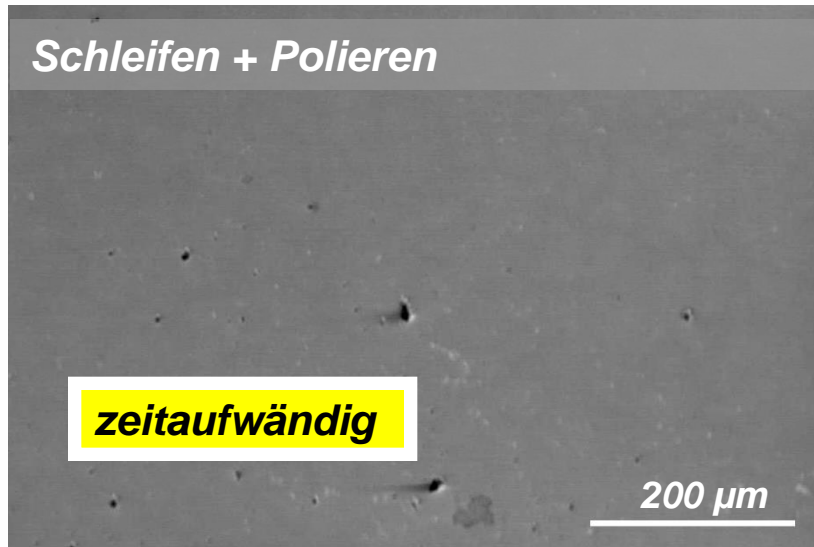
Glimmentladung zur Präparation von REM-Proben



Pionierarbeit von
Kenichi Shimizu und
Tomoaki Mitani

geringe Energie < 100 eV

REM Bilder von Ti40Nb — konventionelle und GD-Präparation



Gostin PF, et al. 2013. *J Biomed Mater Res Part B* 2013:101B:269–278.

Diese Proben können nach Sputtern in einer Glimmlampe besser im REM untersucht werden als nach konventioneller Präparation.

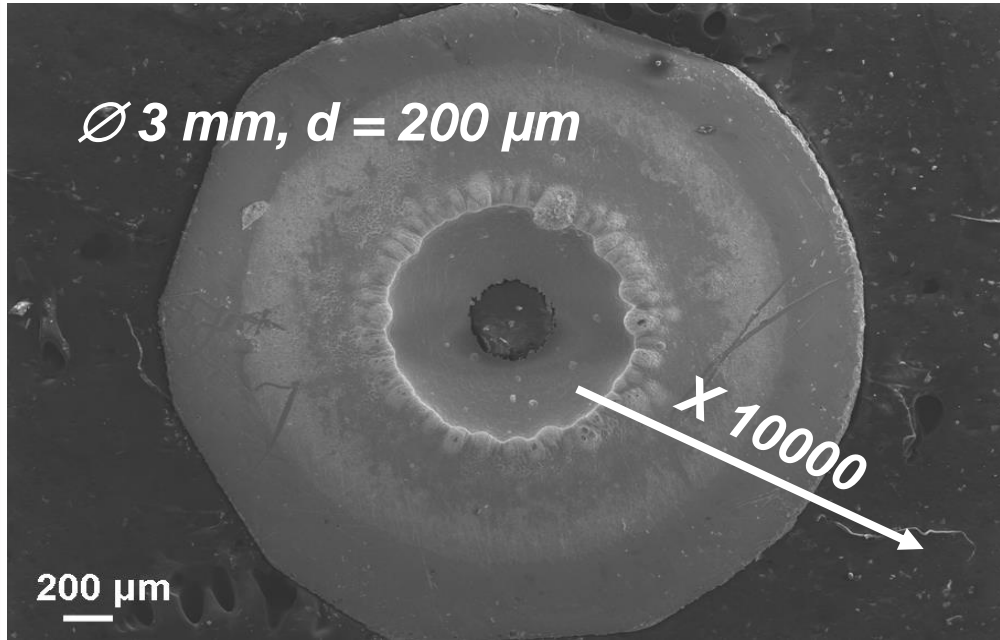
Neue Sputterquelle für die Präparation von TEM-Proben



- *TEM-Proben: \varnothing 3 mm, $d \approx 200 \mu\text{m}$ (T)*
- *1 mm Anode*
- *DC und HF (auch gepulst)*

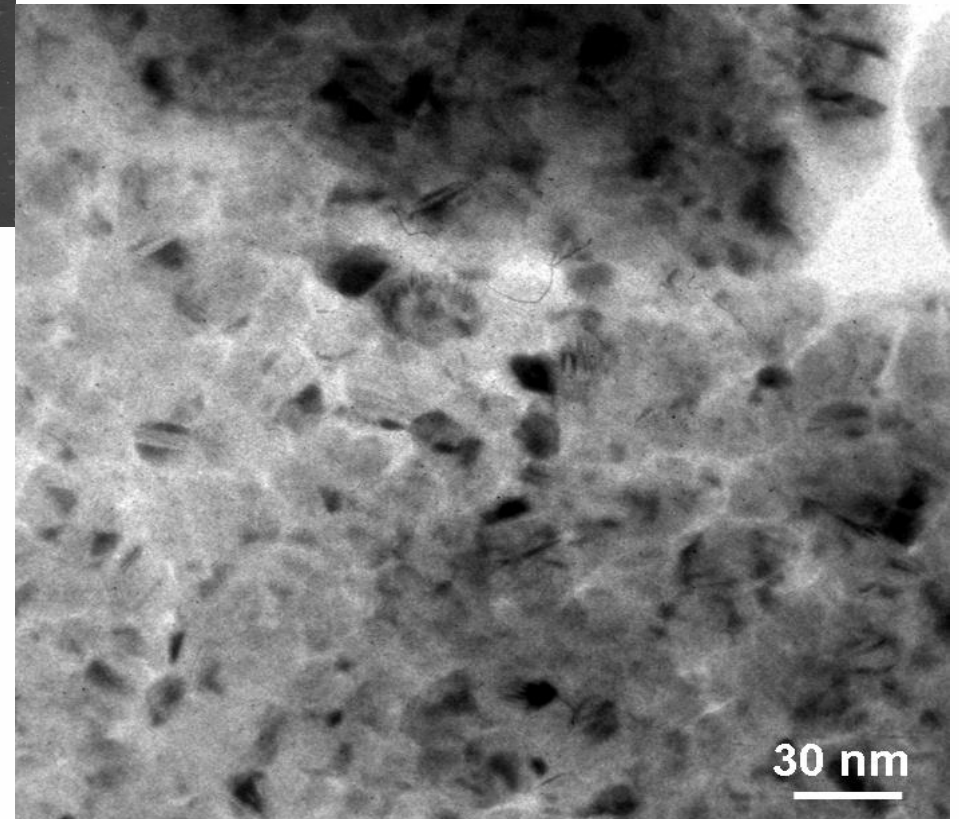
Patent angemeldet

Polykristallines Cu für TEM-Untersuchungen



Präparation mit der Glimmlampe
@ 650 V, 1 mA, 46 min, 4.2 hPa

TEM-Bild des polykristallinen Cu



Zusammenfassung

1. Sputterquellen bis zum \varnothing 0.3 mm können sowohl zu analytischen als auch zu präparativen Zwecken entwickelt werden.
2. Es werden Unterschiede im Zündverhalten beobachtet und eine Fremdzündung ist vorteilhaft.
3. Probe und Gas bleiben offensichtlich kälter und die Proben sputtern bei gleicher Spannung und Stromdichte schneller.
4. Die Boumans-Gleichung $SR = c \cdot I \cdot (U - U_0)$ bleibt gültig.
5. Bei der Erhöhung des Druckes ($U = \text{konst. niedrig}$, I steigt) bleiben die Krater konkav.

Vorteile: geringe thermische Belastung, Ortsauflösung, kleine Proben.

Für analytische Zwecke wichtig: Probenpositionierung, Quellenreinigung, Empfindlichkeit, Kalibration, Kraterform, Dichtigkeit.

Danksagung

Maxim Voronov
Forschungstechnik des IFW



Swen Marke

IFU GMBH
PRIVATES INSTITUT FÜR UMWELTANALYSEN



KF2466403AB0

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !