

# Fokus Analytik

Newsletter der PL Analytik

DEZEMBER 2015

25 Jahre Erfahrung mit der GD-MS

## Beschuss von Materialien gibt deren Geheimnisse preis

Die Reinheit von Materialien ist in vielen Anwendungsbereichen von höchstem Interesse. Schließlich verhindern oftmals sogar Elementverunreinigungen im Spurenbereich die gewünschten Eigenschaften von modernen Hochleistungsmaterialien. Zugleich spielen bei vielen Materialien auch genaue Dotierstoff-Konzentrationen und ihre Verteilungen eine große Rolle.

Dies ist besonders relevant bei hochreinen Metallen für die Elektronik-Industrie, bei Halbleitern für die Mikroelektronik und die Photovoltaik sowie für Refraktär-Werkstoffe. Zur Bestimmung von Elementgehalten der Gesamtprobe („Bulk-Analyse“) sowie von Elementverteilungen in Schichtsystemen sind hochempfindliche und spezifische Analysenverfahren im Spuren- und Ultraspurenbereich mit möglichst kleinem Präparationsaufwand erforderlich. Die Glimmentladungs-Massenspektrometrie

(Glow Discharge Mass Spectrometry: GD-MS) erfüllt genau diese Anforderungen und bietet passende Lösungen.

### Die Technik und ihr Messprinzip

Die Glimmentladungs-Massenspektrometrie mit hochauflösenden Massenspektrometern ist eine seit über 30 Jahren anerkannte Technik zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen in elektrisch leitenden, hochreinen Materialien. Zudem

wird diese Technik seit mehr als zehn Jahren auch für die Bestimmung von Dotier- und Verunreinigungselementen in zum Beispiel photovoltaischen Materialien und Schichtsystemen eingesetzt. Vor 25 Jahren wurde diese Analysetechnik auch im Labor der Analytik in Hanau etabliert.

In der Glimmentladung dient das Probenmaterial im festen Zustand als Kathode. Aus der obersten Schicht der Probe werden durch das Gleichstrom-Argon-Plasma Atome abgetragen (gesputtert) und ionisiert, im Massenspektrometer aufgetrennt und anschließend im geeigneten Detektionssystem erfasst (s. Abb. 1). Um niedrige Nachweisgrenzen für sich gegenseitig beeinflussende Elemente wie zum Beispiel Phosphor und Eisen zu erreichen, ist ein hochauflösendes Massenspektrometer notwendig.

Durch die Verwendung des Gleichstrom-Plasmas beschränkt sich der Anwendungsbereich der GD-MS-Technik normalerweise auf elektrisch lei- ▶▶

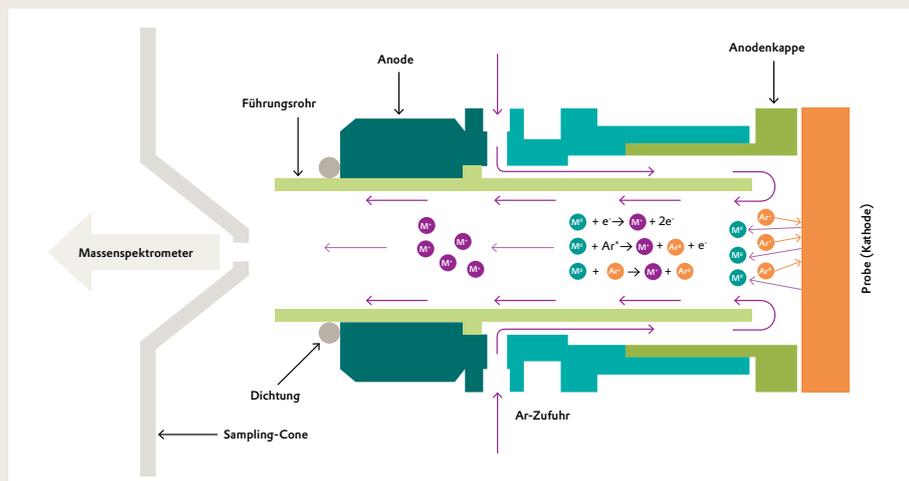


Abb. 1. Schematischer Aufbau der GD-Ionenquelle mit relevanten Plasmaprozessen.



Abb. 2: vorhandene GDMS-Geräte: VG 9000 von VG Elemental (für spezielle Fragestellungen, links) und das neuere Gerät Element GD von Thermo Fisher Scientific (für Routinemessungen, rechts).

►► tende Materialien. Allerdings können mithilfe von speziellen Anpassungen auch nichtleitende Materialien analysiert werden.

Mit dieser Technik können auch Tiefenprofile von Schichtsystemen analysiert werden – ein wichtiger Vorteil, weil die Dicke und die Dotierung der einzelnen Schichten essentiell für die Funktionsfähigkeit des Materials sind. Dies kann mit den GD-MS-Geräten in den Laboren der Analytik von Evonik direkt an elektrisch leitenden Schichten im  $\mu\text{m}$ -Bereich vorgenommen werden. Des Weiteren steht seit einem Jahr ein neuentwickeltes kommerzielles Glimmentladungs-Massenspektrometer mit Radiofrequenz-Anregung gekoppelt mit einem Flugzeitmassenspektrometer (GD-TOFMS) bei einem Kooperationspartner zur Verfügung. Dieses Gerät macht es möglich,

auch elektrisch nichtleitende Schichten im nm-Bereich direkt und tiefenaufgelöst zu analysieren.

### Fragestellungen/ Anwendungsbeispiele

#### Bulk-Analyse von metallischen Matrizes im Spuren- und Ultraspuren- Konzentrationsbereich

Der häufigste Anwendungsbereich dieser Technik umfasst metallische und halbleitende Bulk-Materialien, wobei die Nachweisgrenzen im ppb ( $\text{ng/g}$ )-Bereich oder sogar darunter liegen. Den breiten Konzentrationsbereich dieser Technik veranschaulicht das Beispiel eine Kupfer-Silber-Legierung (s. Tab. 1), in der sowohl der Hauptbestandteil als auch die Verunreinigungen im  $\text{ng/g}$ -Bereich bestimmt wurden.

#### Tiefenprofilanalyse von Schichtsystemen

Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich der GD-MS-Technik ist die Tiefenprofilanalyse von Schichten mit verschiedenen Stärken. Damit können ganz unterschiedliche Schichtdicken (vom  $\mu\text{m}$ - bis in den nm-Bereich) auf verschiedensten Trägermaterialien (wie z.B. Glas oder Polymerfolien) untersucht werden (s. Abb. 3).

Für diese Zwecke wird unter anderem die  $\mu\text{s}$ -gepulste Gleichstromanregung eingesetzt, die im Rahmen eines Forschungsprojekts durch die Analytik von Evonik entwickelt wurde. Alternativ kann für sehr dünne (nm-Bereich) und elektrisch nichtleitende Schichten das neu entwickelte GD-TOFMS-Gerät bei einem Kooperationspartner eingesetzt werden.

#### Bulk-Analyse von elektrisch nichtleitenden Materialien

Aber auch elektrisch nichtleitende Materialien lassen sich mittels GD-MS mit Gleichstromanregung analysieren. Dies erfolgt mit Hilfe einer Sekundärkathode oder durch Vermischen des pulverförmigen Materials mit hochreinem Graphit. Das Material kann dabei als loses Pulver, sowie als kompakte Feststoffprobe vorliegen. Bei der Analyse von Siliziumnitrid-Pulverproben liegt die Nachweisgrenze im ppm- oder sub-ppm-Bereich (s. Tab. 2). Somit bietet diese Technik eine Alternative bzw. Ergänzung zu nasschemischen Untersuchungsmethoden (wie ICP-MS und ICP-OES) als eine schnelle Übersichtsanalyse von nichtmetallischen Materialien. ►►

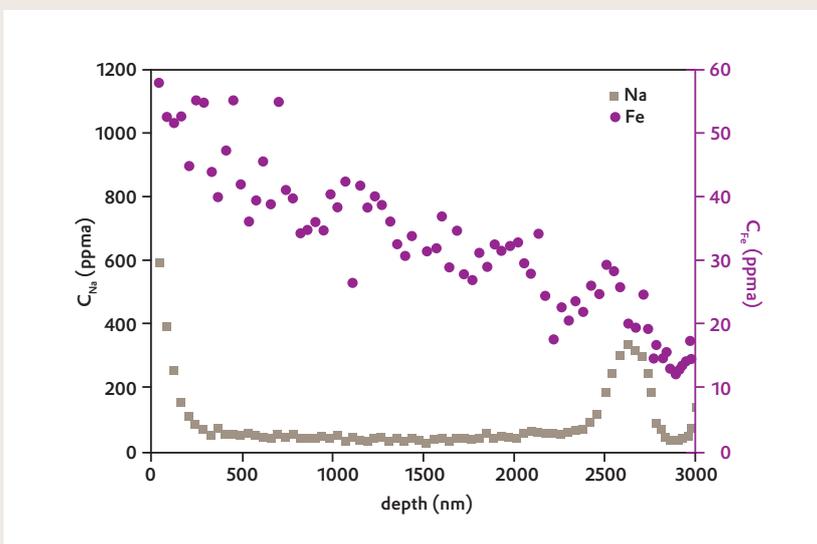
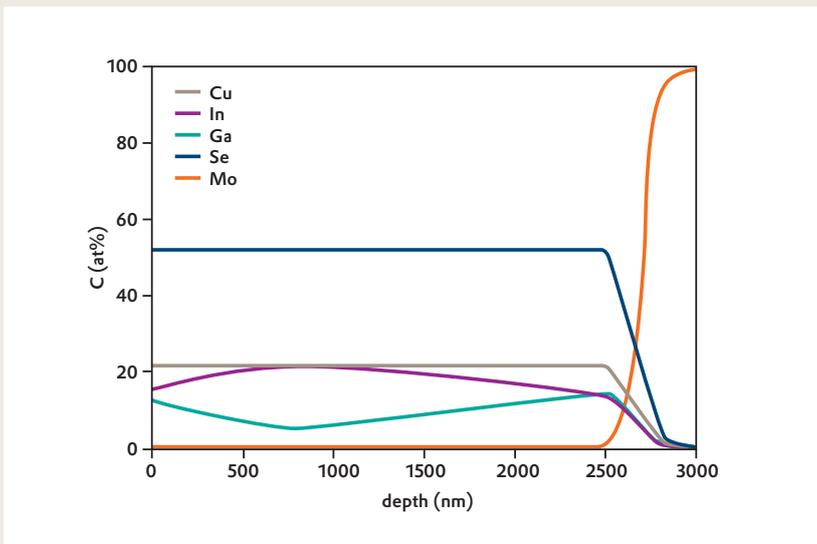
Tabelle 1. Ausschnitt aus der Bulk-Analyse einer Kupfer-Silber (CuAg)-Legierung mit Elementen in verschiedenen Konzentrationsbereichen

Isotopen	#1	#2	#3	#4	#5	Mittelwert	Relative Standardabweichung
$^{107}\text{Ag}$ [% m/m]	61,2	61,3	62,1	63,5	63,7	62,3	1,9 %
$^{73}\text{Ge}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	45,0	42,3	43,6	44,5	43,0	43,7	2,5 %
$^{70}\text{Ge}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	44,4	41,9	43,1	43,3	41,9	42,9	2,5 %
$^{197}\text{Au}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	1,35	1,37	1,34	1,42	1,43	1,4	2,9 %
$^{111}\text{Cd}$ [ $\text{ng/g}$ ]	166	161	148	149	156	156	5,0 %
$^{114}\text{Cd}$ [ $\text{ng/g}$ ]	164	161	163	152	157	159	2,9 %
$^{24}\text{Mg}$ [ $\text{ng/g}$ ]	1,59	1,37	1,28	1,59	1,13	1,4	14,5 %
$^{181}\text{Ta}$ [ $\text{ng/g}$ ]	0,58	0,35	0,68	0,52	0,57	0,5	22,6 %

Tabelle 2. Ausschnitt aus der Bulk-Analyse einer Siliziumnitrid-Probe

Isotopen	#1	#2	#3	#4	Mittelwert	Relative Standard-abweichung	ICP-MS bzw. ICP-OES
<sup>24</sup> Mg [ $\mu\text{g/g}$ ]	31	24	27	22	26	13%	34
<sup>56</sup> Fe [ $\mu\text{g/g}$ ]	1002	756	915	726	850	15%	1400
<sup>58</sup> Ni [ $\mu\text{g/g}$ ]	22	18	20	16	19	10%	25
<sup>63</sup> Cu [ $\mu\text{g/g}$ ]	5,1	5,4	3,7	3,8	4,5	21%	5,1
<sup>88</sup> Sr [ $\mu\text{g/g}$ ]	12	6,6	9,6	6	8,6	32%	14
<sup>98</sup> Mo [ $\mu\text{g/g}$ ]	4,1	2,0	2,6	1,5	2,6	42%	2,9
<sup>208</sup> Pb [ $\mu\text{g/g}$ ]	0,24	0,18	0,06	0,12	0,15	61%	0,3

Abb. 3. Tiefenprofil einer photovoltaischen CIGSe-Schicht (enthält Cu, In, Ga, Se) auf Molybdän (Mo) auf dem Trägermaterial Glas. Oben sind die Hauptbestandteile dargestellt, unten die Elemente im Spurenbereich<sup>1</sup>.



<sup>1</sup>S. W. Schmitt, C. Venzago, B. Hoffmann, V. Sivakov, T. Hofmann, J. Michler, S. Christiansen and G. Gamez, Prog. Photovolt: Res. Appl., 2014, 22(3), 371–382

►► Je nach Fragestellung wählen wir die entsprechenden Experimente aus, damit Sie die auf Ihre Bedürfnisse zugeschnittenen Ergebnisse erhalten. Ein hohes Qualitätsniveau aller Untersuchungen ist dabei selbstverständlich. Auf Basis ihrer umfassenden Erfahrung werden unsere Spezialisten auch Antworten auf Ihre Fragestellungen liefern.

**Gerne erstellen wir Ihnen für Ihre speziellen Fragen ein individuelles Angebot. Bitte sprechen Sie uns an!**

**Impressum**

**Evonik Technology & Infrastructure GmbH**  
 PL Analytik  
 Standort Darmstadt  
 Kirschenallee, 64293 Darmstadt  
 Standort Hanau  
 Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau  
 Standort Marl  
 Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl  
 Kontakt: [analytik@evonik.com](mailto:analytik@evonik.com)  
 Verantwortlicher: Dr. Matthias Janik  
 Bilder: Evonik  
 Stand der Information: Dezember 2015

Mehr zur Analytik erfahren Sie im Intranet von Technology & Infrastructure unter Standortmanagement > Analytik.