

# Tiefenprofilanalyse an Oxidationsschutzschichten auf Mo-9Si-8B-Legierungen mit GD-OES

Annika Lange<sup>1</sup>, Andrea Ebach-Stahl<sup>1</sup>,  
Varvara Brackmann<sup>2</sup>, Volker Hoffmann<sup>2</sup>

<sup>1</sup> DLR e.V., Institut für Werkstoff-Forschung

<sup>2</sup> IFW Dresden e.V., Institut für Komplexe Materialien



Wissen für Morgen



# Das DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

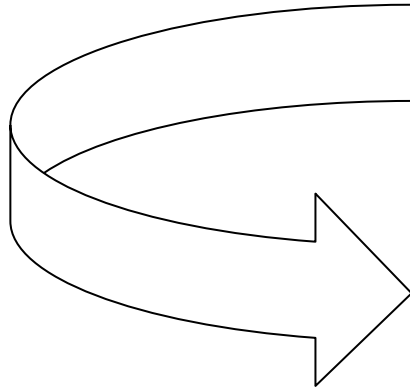


- Forschungseinrichtung
- Raumfahrt-Agentur
- Projektträger

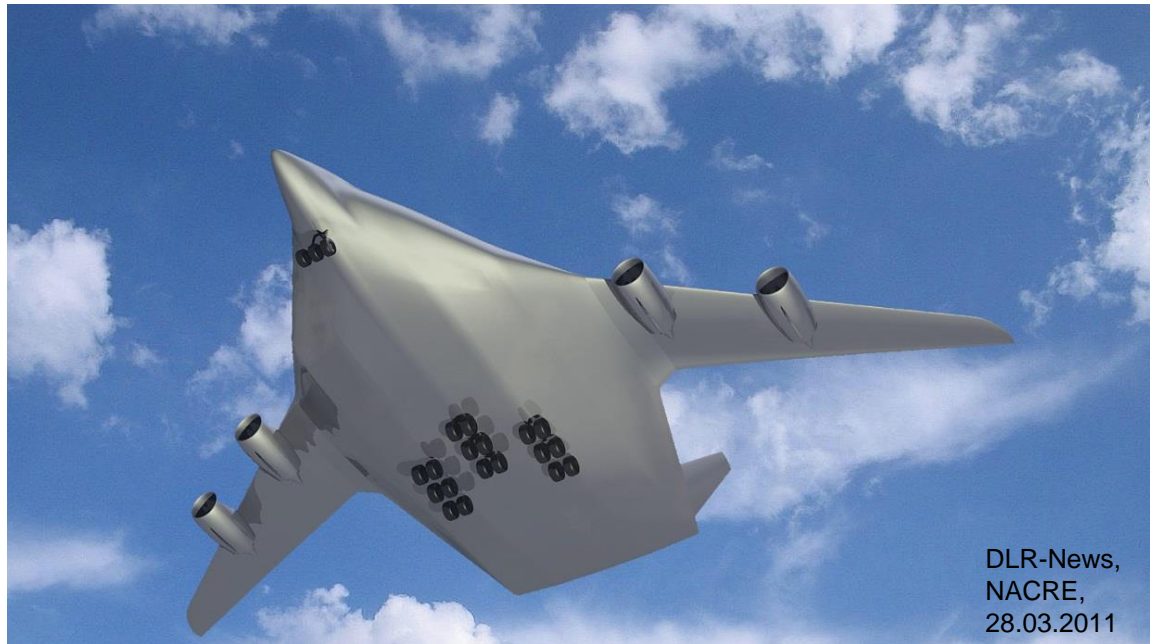


# Forschung für das Flugzeug von morgen

- Der Flugverkehr wird sich innerhalb der nächsten 20 Jahre verdoppeln.
  - Ökologischer
  - Ökonomischer } Druck wird steigen.



Neue Konzepte für  
Turbine und Rumpf etc.



DLR-News,  
NACRE,  
28.03.2011

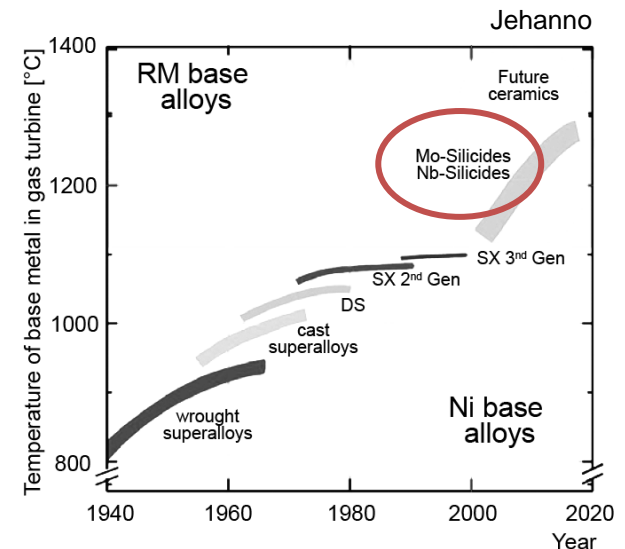


# Was bewirkt eine höhere Turbineneintritts- temperatur?

- Höherer Wirkungsgrad
- Geringerer Kerosinverbrauch
  - Geringere Kosten
  - Geringere Umweltbelastung

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_{hoch} - T_{niedrig}}{T_{niedrig}}$$

- Höhere Temperatur der Turbinenschaufeln
- Neue Turbinenwerkstoffe
  - Angepasste Schutzschichten



# Beschichtung mit Magnetronspultern

Schichten sind...

- rein,
- dicht, festhaftend
- 2-10  $\mu\text{m}$  dünn,
- und fast jede Zusammensetzung ist möglich.

Anwendungen:

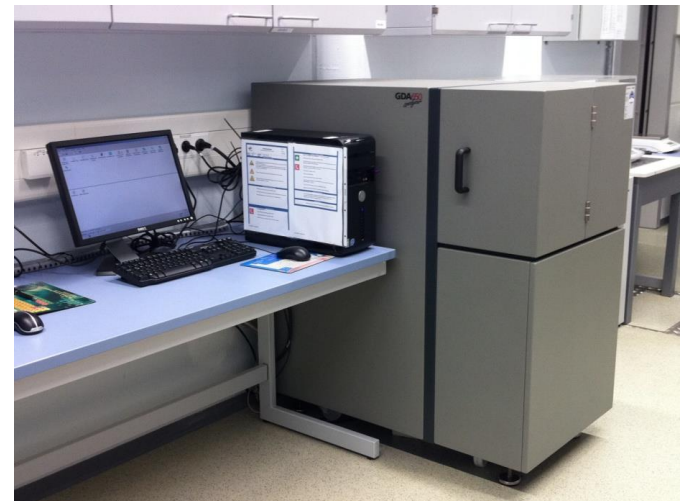
- Dekorschichten, Hartstoffschichten



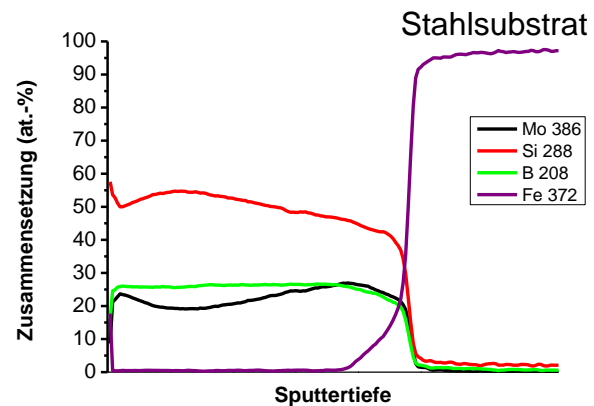
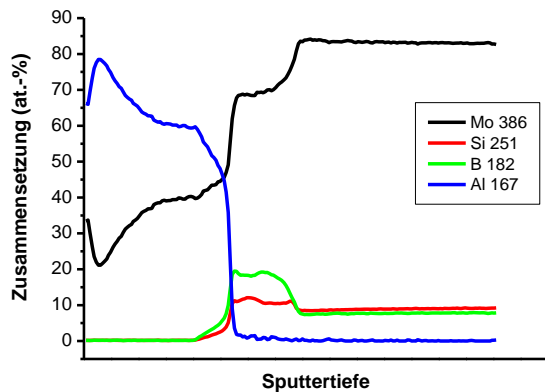
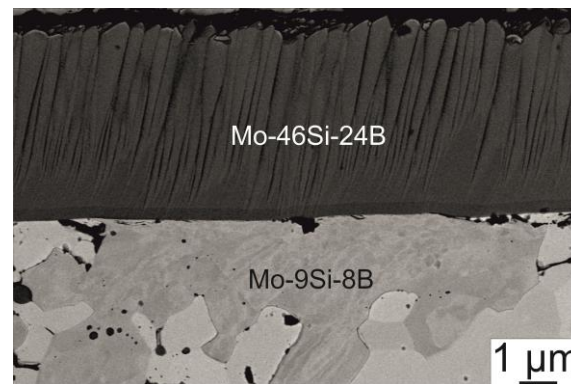
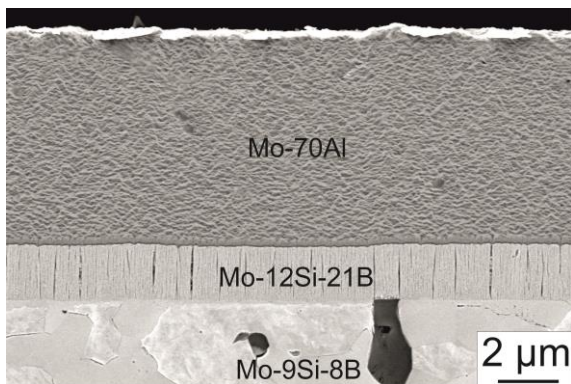
# Ausgangslage für die Arbeiten an der GD-OES

- GDA 650 mit CCD-Detektor (Spectruma Analytik GmbH)
- Bestehende Methode für Ni-Basislegierungen
  - Rekalibration mit einer MoSiB-Probe
    - Angepasste Methode für MoSiB-Legierungen

- HF-Anregungsbedingungen
- 2,5 mm Anodendurchmesser
- $U = 750V$ ,  $p = 3,5 \text{ hPa}$
- Rekalibrationsprobe MoSiB



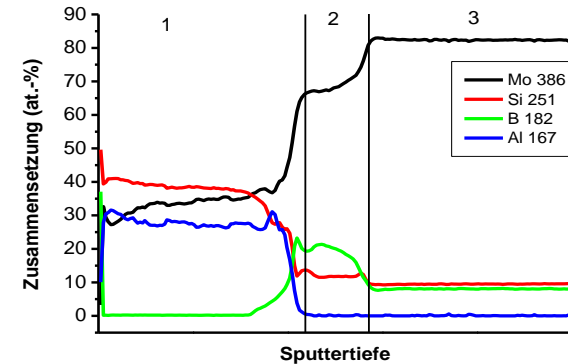
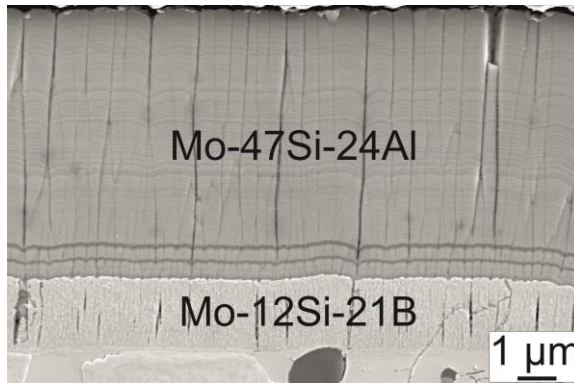
# Tiefenprofile: Qualitativer Befund



➤ **Kein konstantes Signal über homogene Schichten.**



# Tiefenprofile: Quantitativer Befund



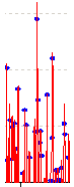
Methode	Mo [at.-%]	Al [at.-%]	Si [at.-%]	B [at.-%]
GD-OES	35	27	38	0
EDX	29	24	47	0

- Die Abweichungen zwischen EDX und GD-OES Messungen an Schichten ohne Bor sind größer als 10 %.





# Anregungen aus dem letzten Vortrag (Nov. 2011)



## 1) Auswahl der Linien

- Si255 zeigt einen ausgeprägten Wasserstoffeffekt, dies beeinflusst besonders die Messung dünner Schichten an der Oberfläche.  
→ Si 288



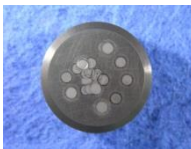
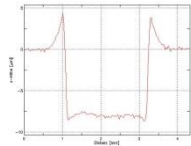
## 2) Anpassung der Anregungsparameter an das Material

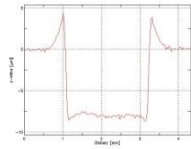
- Mildere Anregungsbedingungen für dünne Schichten
- Anpassen durch Kraterformmessungen

## 3) Fehler in Gehalten durch Rekalibration

- Kalibration mit den Anregungsbedingungen aus (2)

Kooperation  
mit IFW  
Dresden

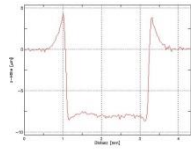




## 2) Kriterien zur Verbesserung der Anregungsparameter

- Flacher Boden des Sputterkraters für ein gleichmäßiges Tiefenprofil
  - Messungen des Kraters mit chromatischem Weißlichtsensor
- Geringe Sputterrate, da die Analyse an einem Gerät mit verhältnismäßig trägem CCD-Detektor durchgeführt wird.
  - Gepulster Modus
- Hohe Intensität der zu analysierenden Elemente (hauptsächlich Mo, Si, Al, B)
- Messung auch von oxidierten, nicht leitfähigen Proben
  - HF-Bedingungen

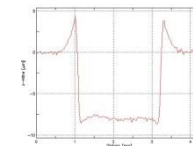




# Gepulste HF-Anregung (spannungskonstant, druckgesteuert)

- Proben
    - Stahl-Substrate mit MoSiB- oder MoAl-Schichten
  
  - Variation der Parameter:
    - Spannung
    - Druck
    - Pulsdauer } Messung des Sputterkraters
  
  - Tastgrad
  - Integrationszeit
- } Messung des Tiefenprofils und des Spektrums
- 
- Ergebnis
  - HF 650 V, 2,5 hPa, 40 %, 0,5 kHz, 200 ms

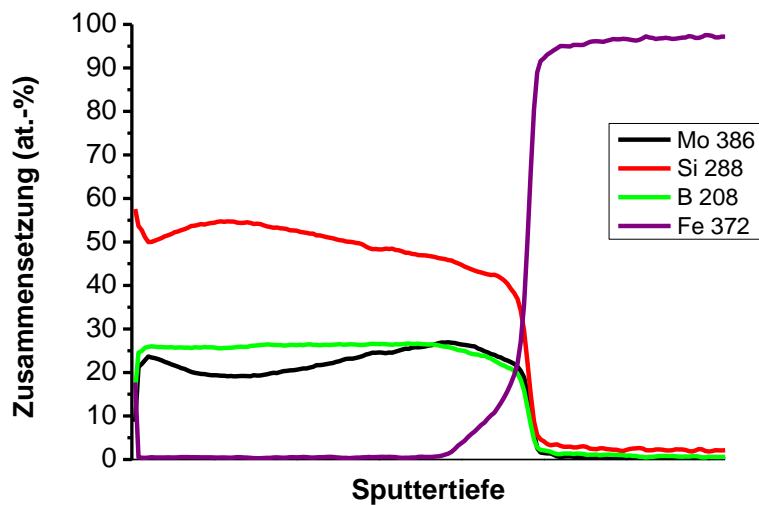
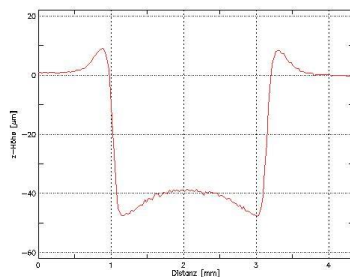




# Ergebnis

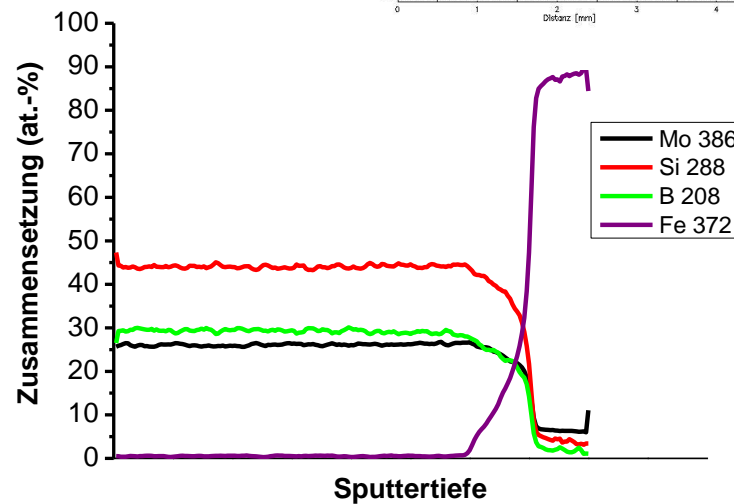
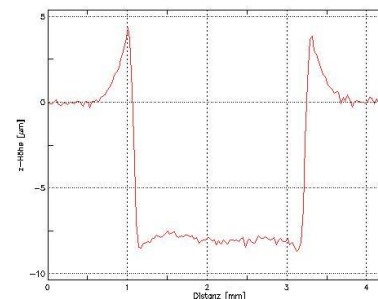
## Vorher

- Kraterform

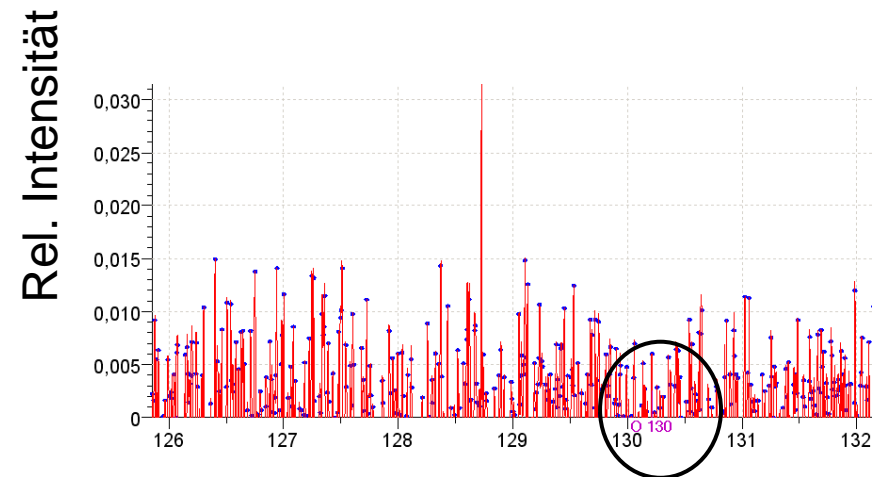
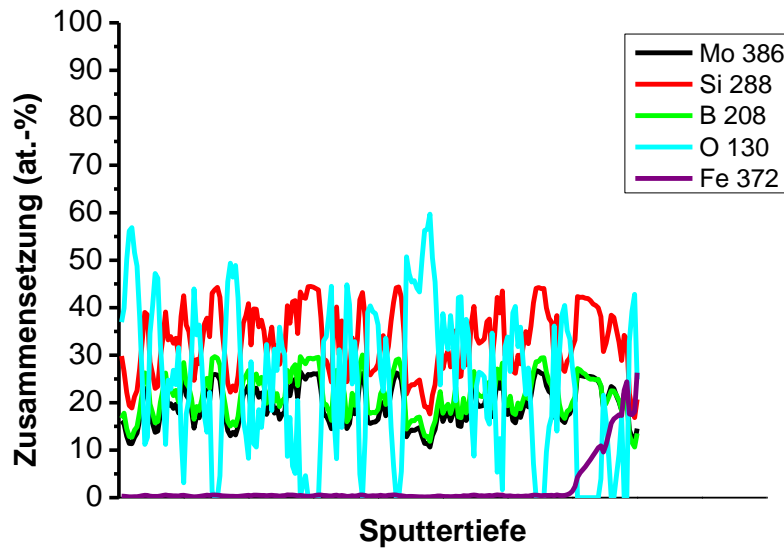


## Nachher

- Kraterform

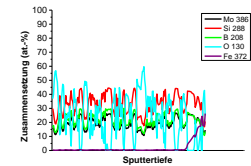


# Tiefenprofil und Spektrum mit Sauerstoff O130



- Unter den ausgewählten Anregungsbedingungen verschwindet das O130 Signal im Untergrund.

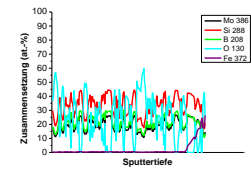




## Ursachensuche mit Spectruma Analytik GmbH: Wartung des Gerätes und Reinigung der Linse

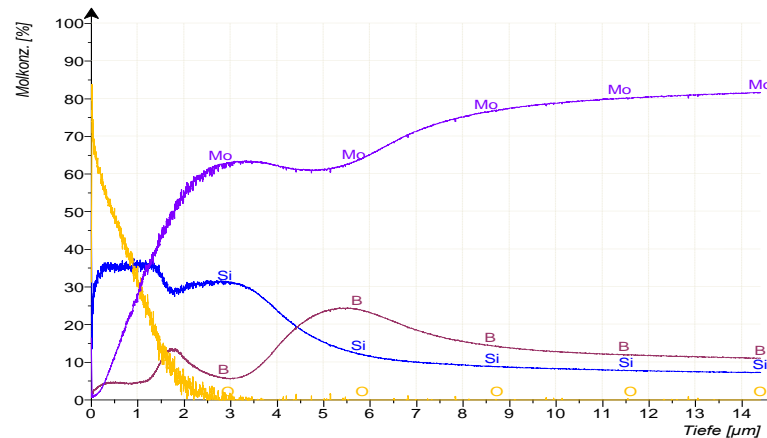
- Das Gerät funktioniert einwandfrei.
- Auch die Reinigung der Linse verbessert die Intensität von O130 nicht.
- Messungen an einer CE650 Probe zeigen, dass bei einem Druck von 2,5 hPa 1200 V nötig sind um ein deutliches Sauerstoffsignal zu erhalten.
- Für die Analyse von Sauerstoff ist die Spannung zu gering.
- Eine Spannung von 1200 V ist zu hoch für Tiefenprofile an dünnen MoSiAl-Schichten. Daher ist eine Verdopplung der Anregungsspannung keine Option.
- Messungen an einem Gerät mit einem empfindlicheren Detektor.





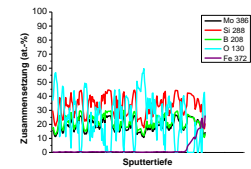
# Messungen an der GDA750 mit Photomultiplier

- Die Empfindlichkeit des Detektors ist ca. 10.000 mal höher.
- Mit den gewählten Anregungsparametern kann erfolgreich gemessen werden.



- A) Vergleichsmessung an der GDA650 (CCD-Detektor) in Dresden
- B) Kalibration





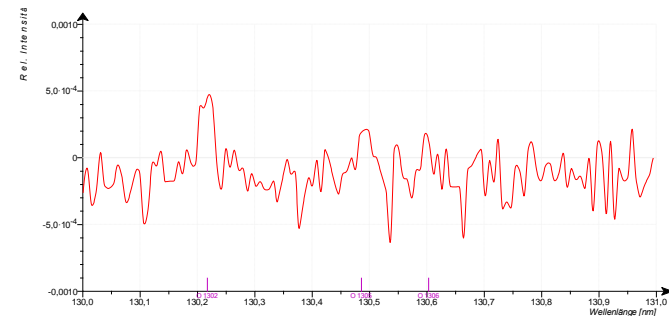
## A) Vergleich der Spektren von zwei GDA650

### DLR

- Intervallpumpe
  - Untergrund verändert sich während langer Messungen.
- Ursprüngliches Linsensystem

### IFW

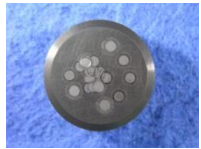
- Vorpumpe
  - Konstanter Untergrund
- Speziell für den ersten Chip angepasstes Linsensystem.



➤ **Die Messungen der oxidierten MoSiB-Proben können auch an weiterentwickelten GDA650 Geräten durchgeführt werden.**



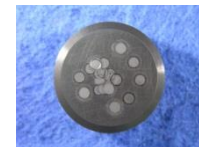




## B) Kalibration mit DC-Bedingungen

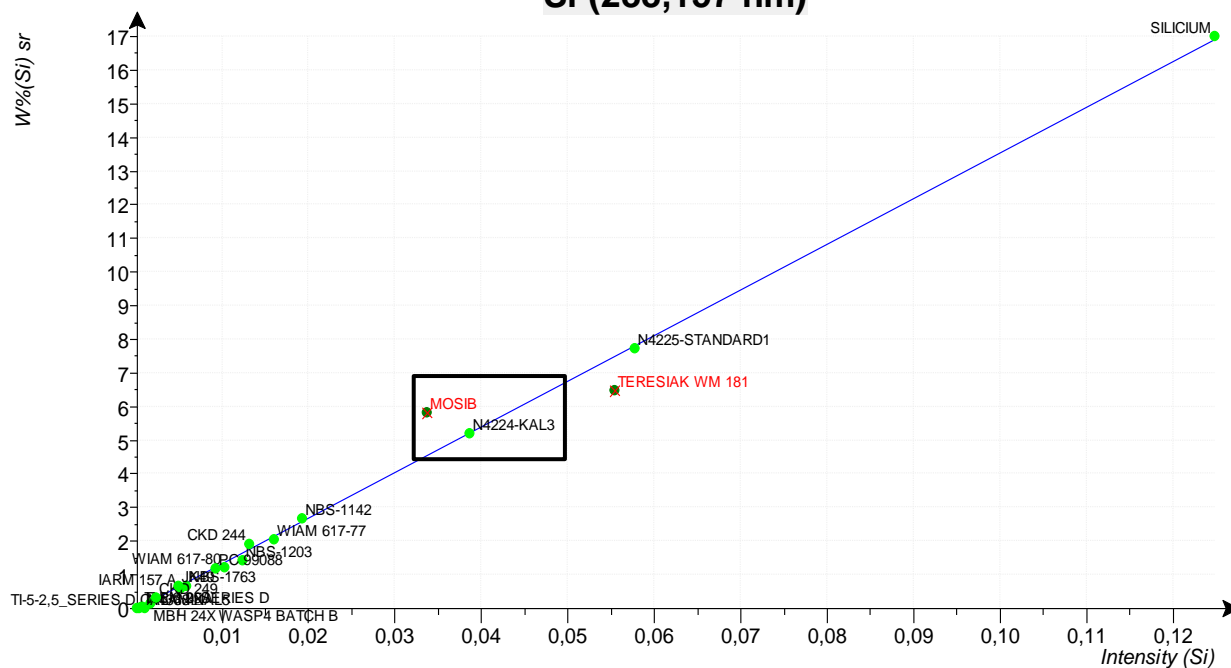
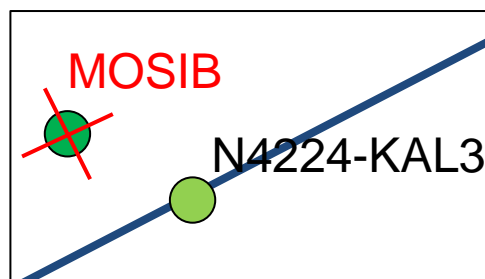
- QDP-Methode mit Abbauratenkorrektur
  - Verwendung der angepassten Anregungsbedingungen
- 1) Übertragung der HF in DC Bedingungen
    - Durch Vergleich der Ar- und Si-Intensitäten
  - 2) 25 Kalibrations-Proben eingemessen
    - Vorglimmzeit 30 s
    - Messzeit 10 s
  - 3) Korrektur der Plasmaeffekte
    - Verlauf der Mo-Linien quadratisch
    - Keine Interferenzen zwischen Mo, Si, B und O





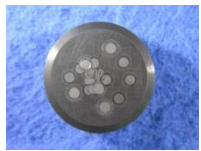
# Unregelmäßigkeiten bei der Messungen der MoSiB-Substratproben (Rekalibrationsprobe)

Si (288,157 nm)

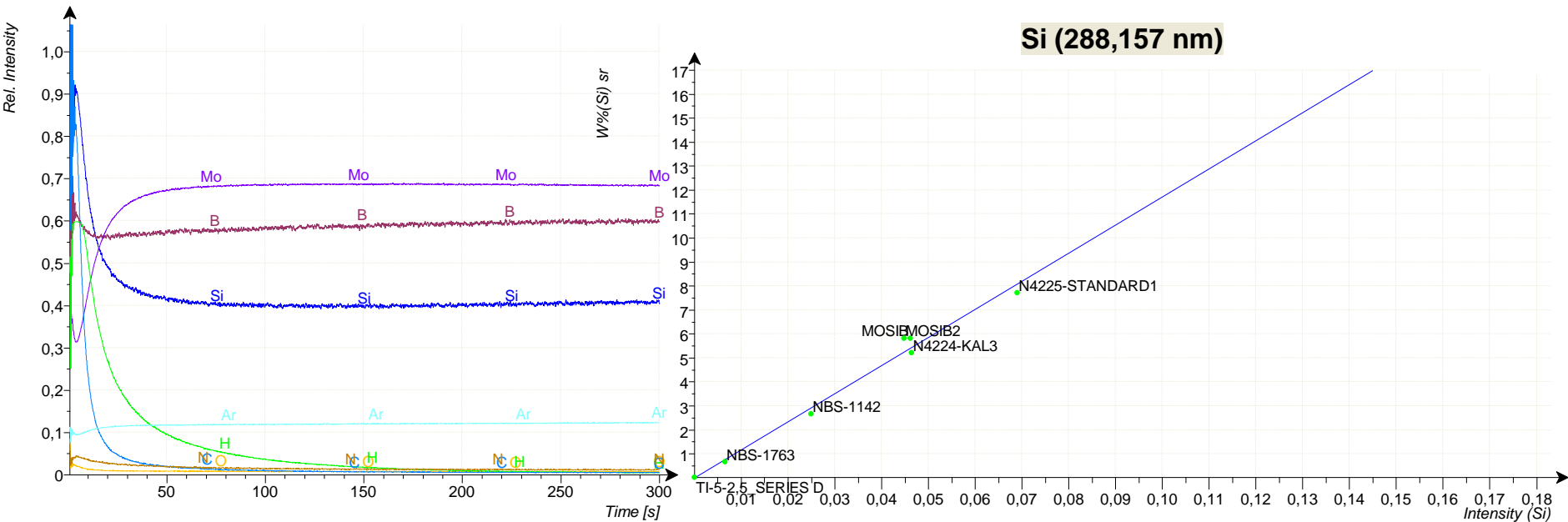


➤ **MoSiB liegt nicht auf der Kalibrationsgeraden für Si288.**



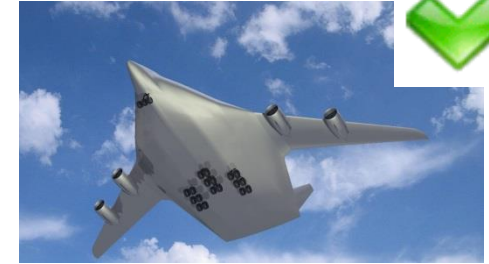


# Ursache im Tiefenprofil

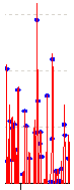


- Die Proben liefern erst nach 200 s ein konstantes Signal im Tiefenprofil.
- Die Vorsputterzeit in der Kalibrierung war zu gering für die MoSiB-Probe.

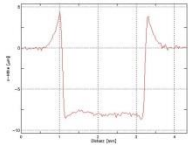




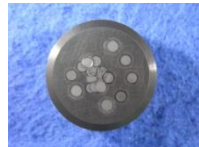
# Ergebnisse



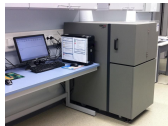
1) Bei der Linienauswahl sollte auf mögliche Interferenzen und Wasserstoffeffekte geachtet werden.



2) Eine Anpassung der Anregungsparameter an das jeweilige Material verbessert das Tiefenprofil deutlich. Die gepulste Methode ist dafür geeignet.



3) Die Legierungen auf Ni-Basis und MoSiB sind zu unterschiedlich, um die Methoden durch Rekalibration ineinander zu überführen.



4) Um Vorpumpe und verändertes Linsensystem erweiterte GDA650 zeigen im Vergleich zu denen der ersten Generation eine deutliche Erhöhung in der Intensität der O130 Linien.

