

# 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

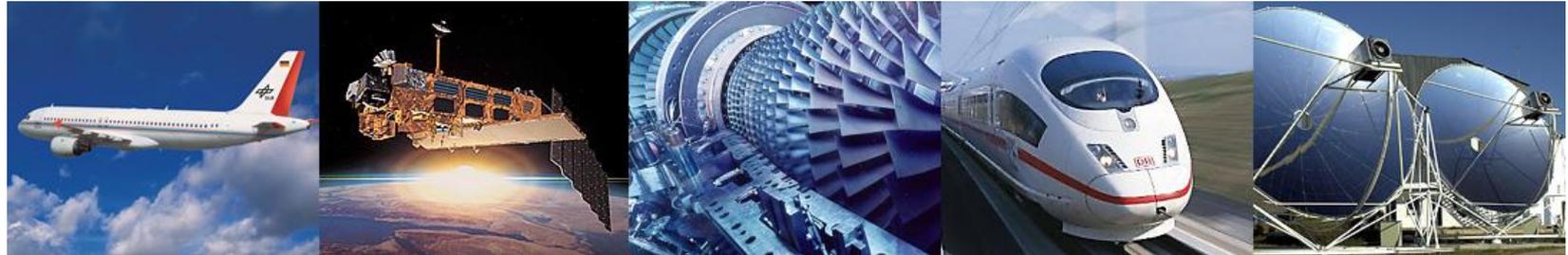
<sup>2</sup> IFW Dresden e.V., Institut für Komplexe Materialien



Wissen für Morgen



# Das DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

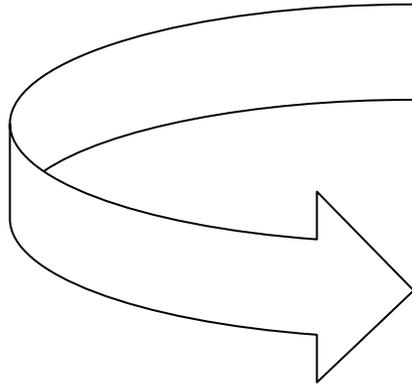


- Forschungseinrichtung
- Raumfahrt-Agentur
- Projektträger

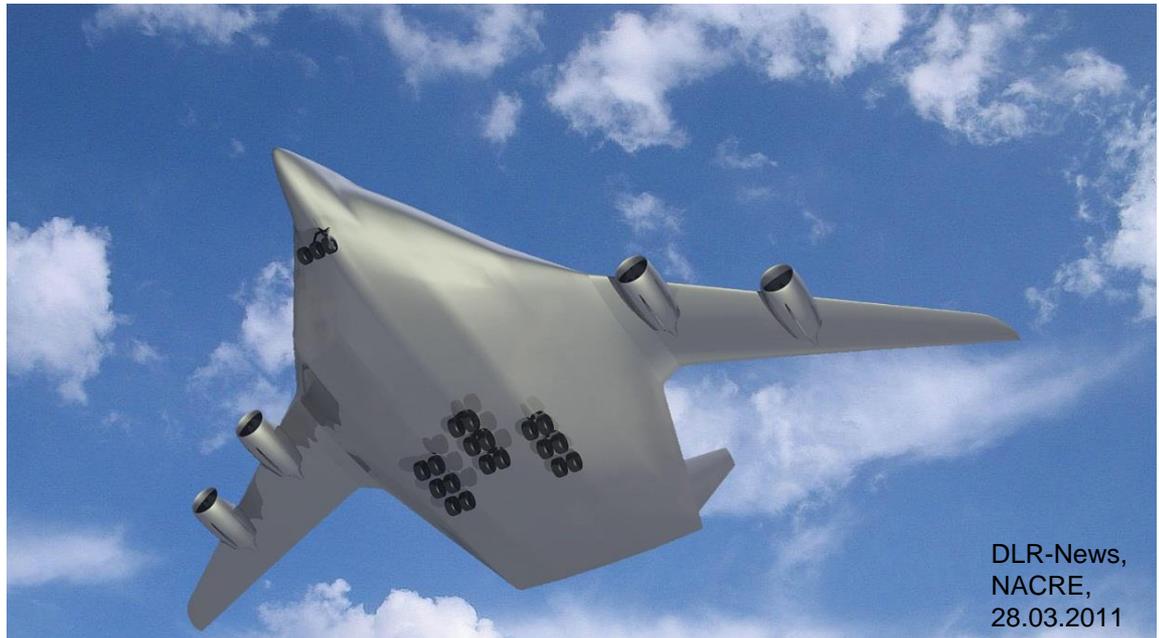


# Forschung für das Flugzeug von morgen

- 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

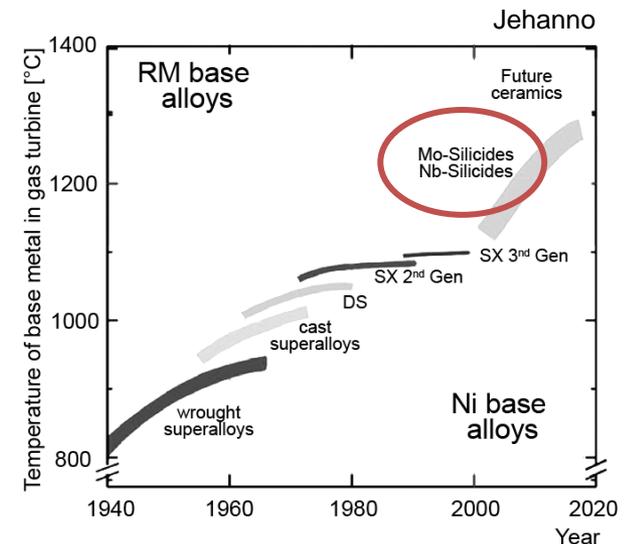


# Was bewirkt eine höhere Turbineneintritts-temperatur?

- 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



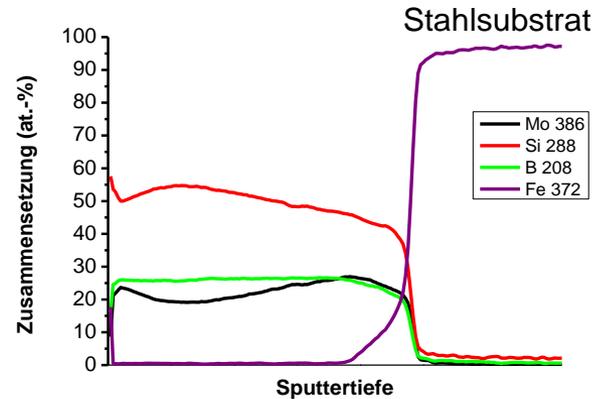
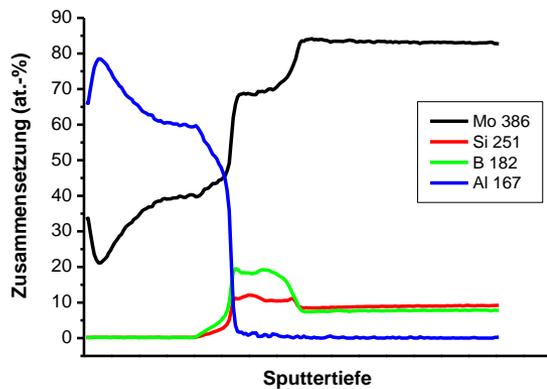
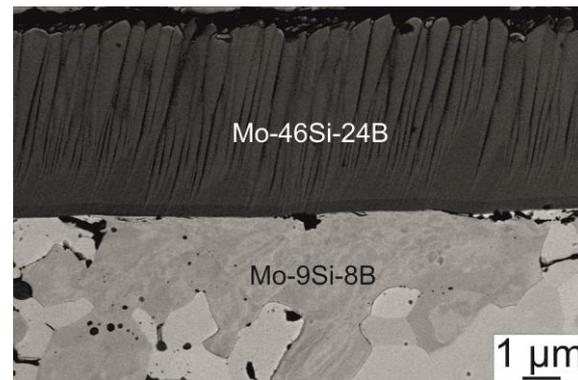
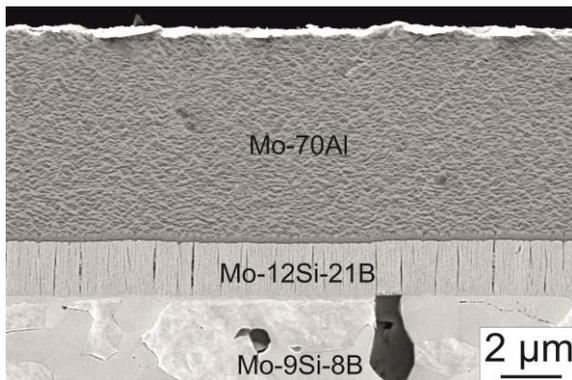
# Ausgangslage für die Arbeiten an der GD-OES

- 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



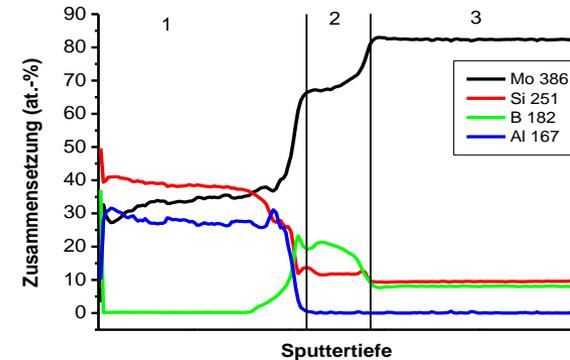
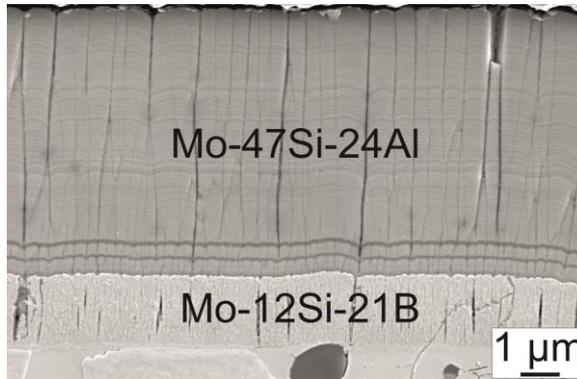
# Tiefenprofile: Qualitativer Befund



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



# Tiefenprofile: Quantitativer Befund

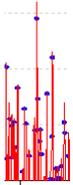


Methode	Mo [at.-%]	Al [at.-%]	Si [at.-%]	B [at.-%]
GD-OES	35	27	38	0
EDX	29	24	47	0

- 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



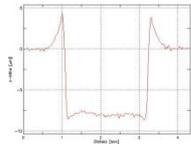
## 2) Anpassung der Anregungsparameter an das Material

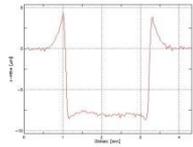
- Mildere Anregungsbedingungen für dünne Schichten
- Anpassen durch Kraterformmessungen

## 3) Fehler in Gehalten durch Rekalibration

- Kalibration mit den Anregungsbedingungen aus (2)

Kooperation  
mit IFW  
Dresden

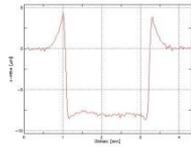




## 2) Kriterien zur Verbesserung der Anregungsparameter

- 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

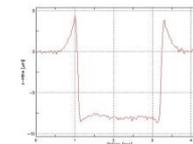




# Gepulste HF-Anregung (spannungskonstant, druckgesteuert)

- 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

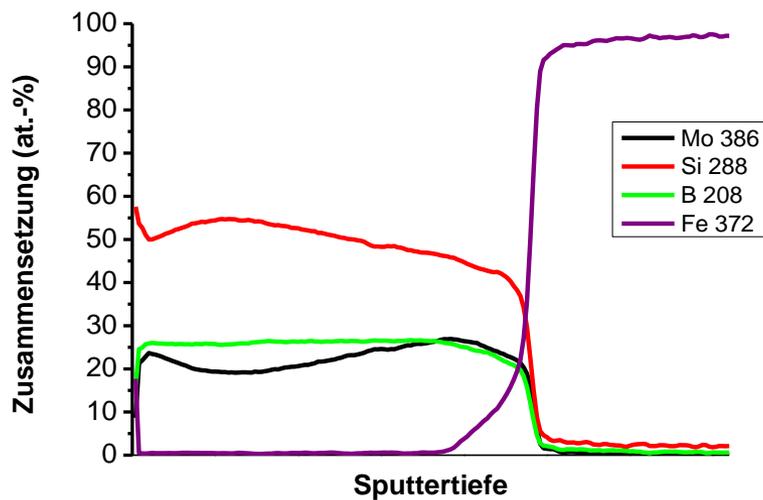
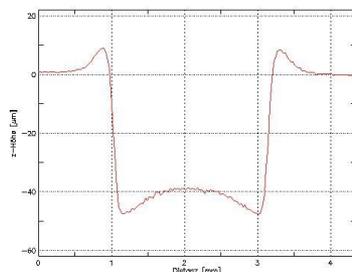




# Ergebnis

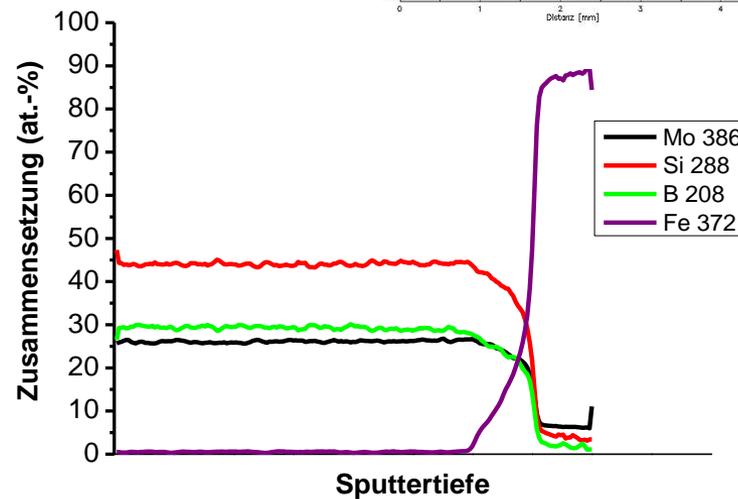
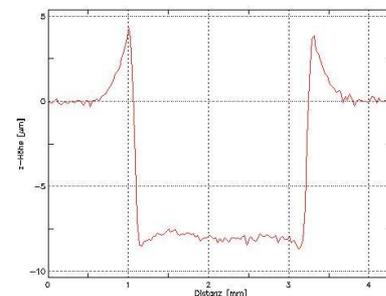
## Vorher

- Kraterform

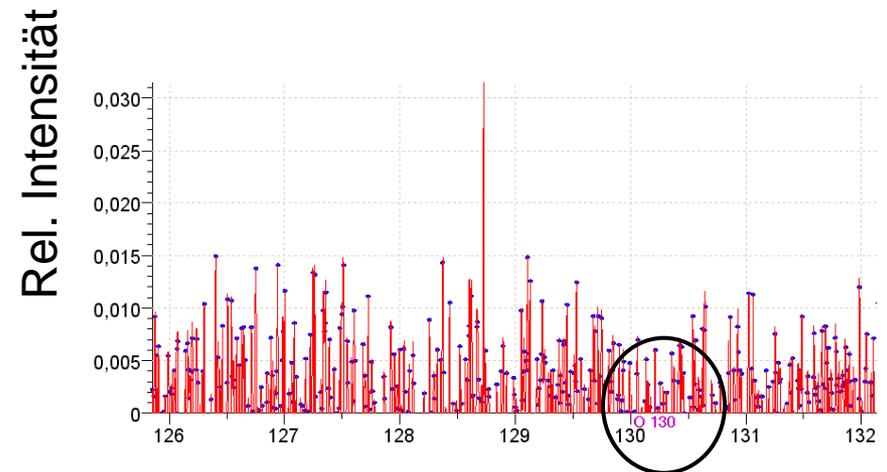
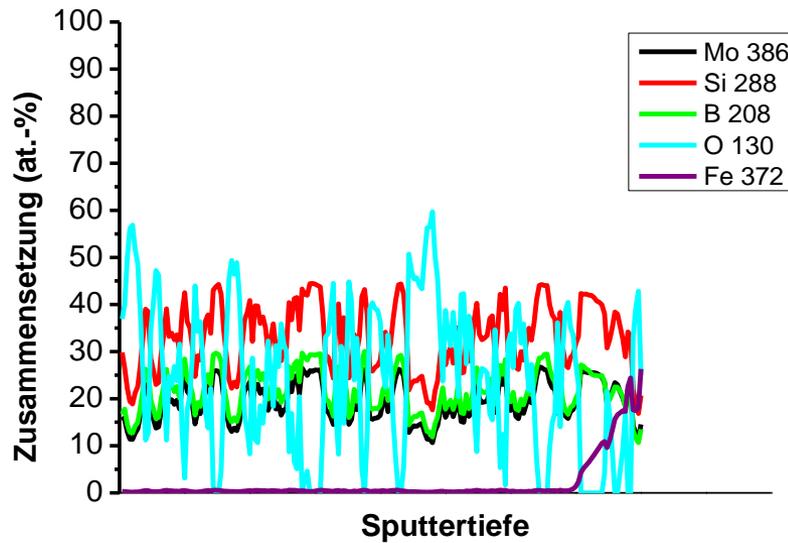


## Nachher

- Kraterform

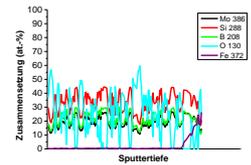


# Tiefenprofil und Spektrum mit Sauerstoff O130



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

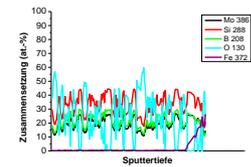




## Ursachensuche mit Spectruma Analytik GmbH: Wartung des Gerätes und Reinigung der Linse

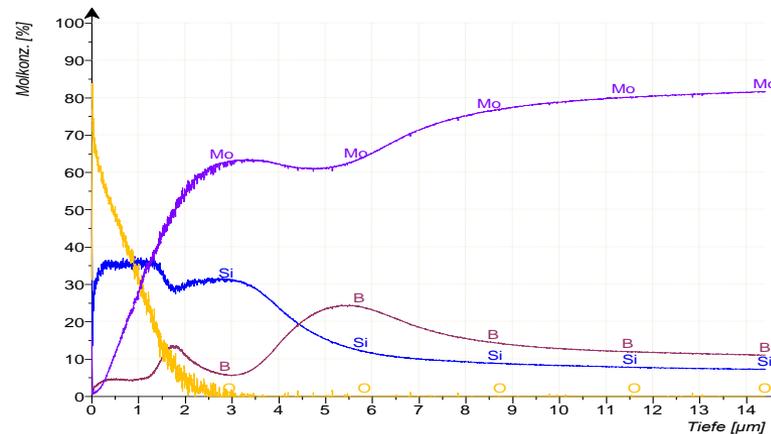
- Das Gerät funktioniert einwandfrei.
- Auch die Reinigung der Linse verbessert die Intensität von O130 nicht.
- Messungen an einer CE650 Probe zeigen, dass bei einem Druck von 2,5 hPa 1200 V nötig sind um ein deutliches Sauerstoffsignal zu erhalten.
  - Für die Analyse von Sauerstoff ist die Spannung 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.





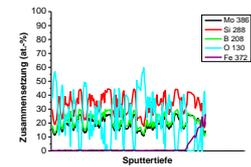
# Messungen an der GDA750 mit Photomultiplier

- 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





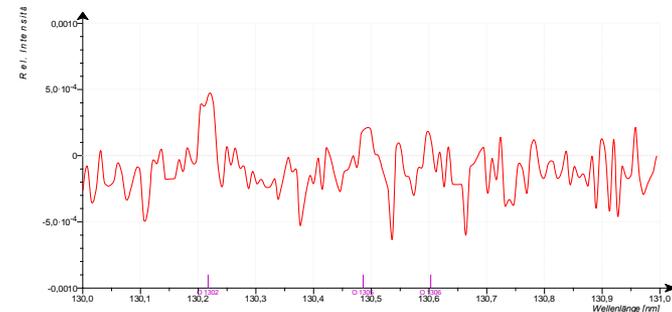
## A) Vergleich der Spektren von zwei GDA650

### 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

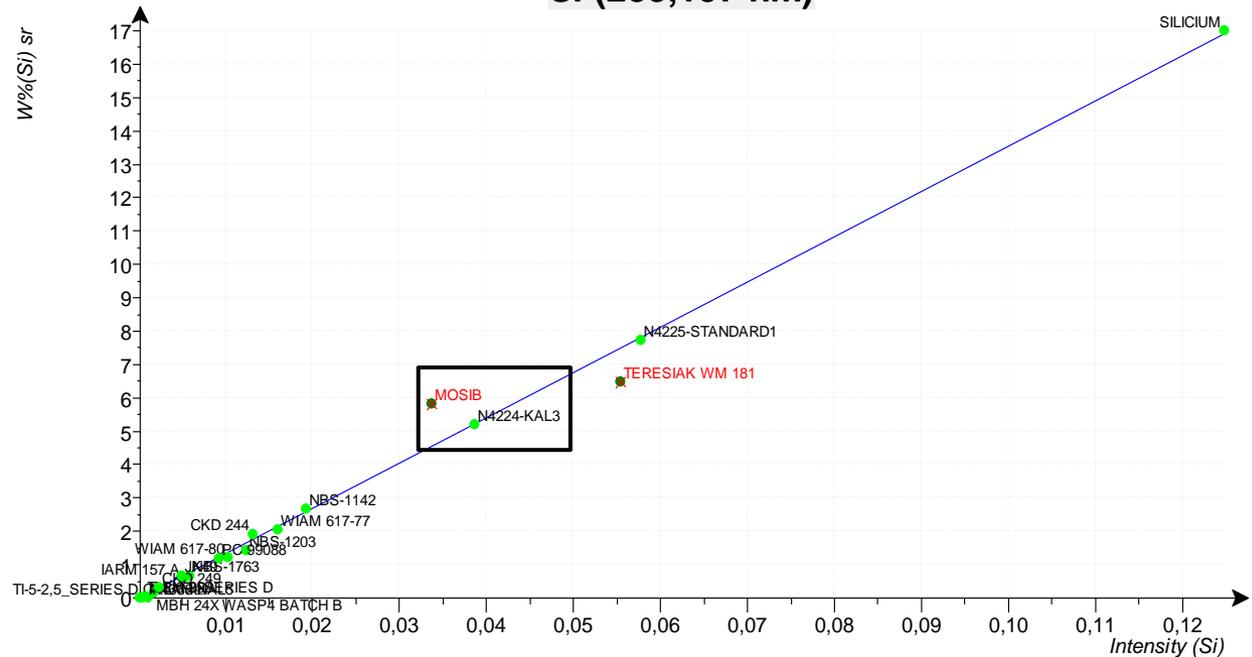
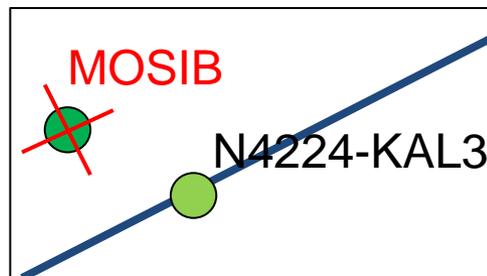
- QDP-Methode mit Abbauratenkorrektur
  - Verwendung der angepassten Anregungsbedingungen
- 1) Übertragung der HF in DC Bedingungen
    - Durch Vergleich der Ar- und Si-Intensitäten
  - 2) 25 Kalibrations-Proben eingemessen
    - Vorglimmzeit 30 s
    - Messzeit 10 s
  - 3) Korrektur der Plasmaeffekte
    - 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)

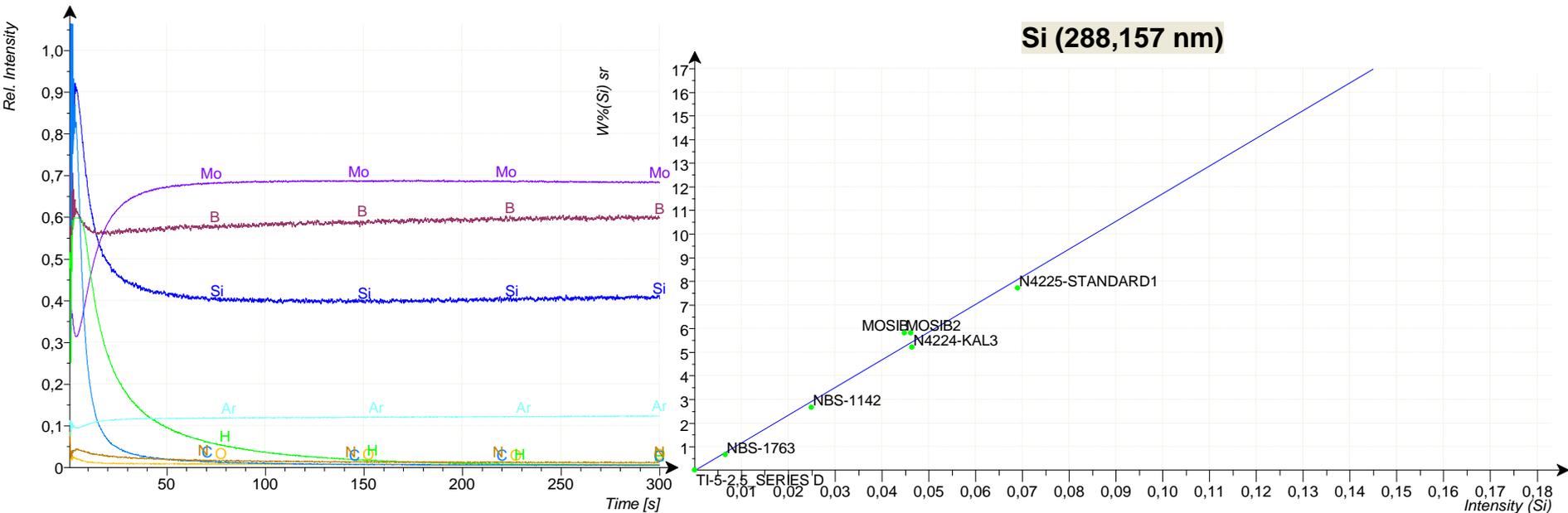


➤ **MoSiB liegt nicht auf der Kalibrationsgeraden für Si288.**



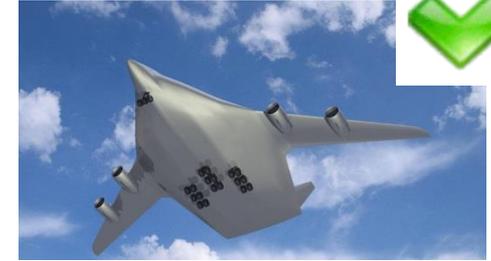


# Ursache im Tiefenprofil

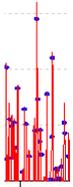


- Die Proben liefern erst nach 200 s ein konstantes Signal im Tiefenprofil.
- Die Vorsputterzeit in der Kalibrierung war zu gering für die MoSiB-Probe.

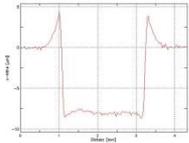




## Ergebnisse



- 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.

