

# Neue Environmental Barrier Coatings für SiC/SiC-Faserverbundwerkstoffe durch PVD-Technologien

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Vito Leisner

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2019

Hauptreferent: Prof. Dr. Dietmar Koch

Korreferent: apl. Prof. Dr. Sven Ulrich





*“And into the forest I go, to lose my mind and find my soul” – John Muir*



## Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Hochtemperatur- und Funktionsschichten am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Dietmar Koch für die Übernahme der fachlichen Betreuung seitens des Karlsruher Instituts für Technologie und für die Begutachtung meiner Dissertation. Für die Übernahme des Koreferates gilt mein großer Dank apl. Prof. Dr. Sven Ulrich. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Hans-Jörg Bauer für die Übernahme des Vorsitzes bei der Disputation. Herrn Prof. Dr. Uwe Schulz danke ich ganz besonders für die fachliche Betreuung am Institut für Werkstoff-Forschung, das Vertrauen in mich und die gewährten Freiheiten bei der Ausgestaltung der Forschungsschwerpunkte.

Ein großer Dank gilt allen ehemaligen und aktuellen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Werkstoff-Forschung, insbesondere der Abteilung Hochtemperatur- und Funktionsschichten, die mir im Kleinen wie im Großen stets hilfsbereit zur Seite gestanden und eine angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen haben. Besonders danke ich meinen Kollegen Jörg Brien und Andreas Handwerk für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Beschichtungsversuchen und unzählige weitere technischen Hilfestellungen. Mein ausgesprochener Dank gilt meiner Masterandin und Kollegin Ronja Anton, die mit ihrer Abschlussarbeit einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat. Für die Anfertigung der TEM-Analysen danke ich Philipp Watermeyer und Dr. Klemens Kelm. Herrn Dr. Peter Mechnich danke ich für die DSC-TGA Messungen sowie für die Hilfestellung bei der Rietveld-Analyse.

Herzlicher Dank für die wunderschöne gemeinsame Zeit gilt all den Kolleginnen und Kollegen, die den Forschungsalltag mit zahlreichen nicht-fachlichen Gesprächen aufgelockert haben – insbesondere meiner Bürokollegin Dr. Nadine Laska. Zuletzt gilt mein größter Dank meiner Freundin Marie Vörckel für ihre unermüdliche moralische Unterstützung und ihre praktische Unterstützung bei der Korrektur.



## Abstract

Die Luftfahrtstrategie der Bundesregierung, herausgegeben vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Jahr 2014, stellt für die „Zukunftsfähigkeit des Luftverkehrs“ heraus, dass hierfür „in hohem Maße die Umweltverträglichkeit und Ressourcenschonung ausschlaggebend“ seien. Diese Ziele wurden im Rahmen der erlassenen ACARE (Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe) Strategiedokumente VISION 2020 (2001) und FLIGHT-PATH 2050 (2011) mit konkreten Zahlen belegt. Sie beziehen sich auf ein typisches Neuflugzeug des Jahres 2000. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen sollen demnach bis zum Jahr 2020 um 50 % und bis 2050 um 75 % reduziert werden, einhergehend mit einer NO<sub>x</sub>-Reduktion von 80 % bzw. 90 %. Um diese ambitionierten Ziele zu erreichen, sind vielfältige Ansätze denkbar und notwendig, etwa im Bereich der Aerodynamik oder im Leichtbau. Das größte Potenzial bieten jedoch die Triebwerke selbst. Deren Effizienz lässt sich wirkungsvoll mit einem erhöhten Nebenstromverhältnis und erhöhten Brennkammertemperaturen steigern.

Der Ansatz, der in dieser Arbeit betrachtet wird, zielt auf höhere Brennkammertemperaturen von Flugzeugturbinen ab. Um künftige Flugzeugtriebwerke erheblich effizienter und umweltfreundlicher betreiben zu können, ist die Einführung von nichtoxidischen, keramischen Faserverbundwerkstoffen (*Ceramic Matrix Composite* – CMC) auf SiC-Basis dringend erforderlich. Die begrenzte Einsatztemperatur aktuell eingesetzter metallischer Werkstoffe von 1150°C übertreffen die CMCs deutlich. Somit erlauben sie den Betrieb bei Werkstofftemperaturen bis zu 1300°C. SiC/SiC-CMCs finden in den neuesten Triebwerksgenerationen, wie dem Leap-X und dem GE9X, zunehmend Eingang. Ein Grund hierfür ist das um zwei Drittel reduzierte Gewicht gegenüber herkömmlichen Nickel-Basislegierungen. Mittelfristig soll das Einsatzgebiet aus temperatur- und versagensunkritischen Bereichen hin zu kritischeren Applikationen, wie Brennkammerbauteilen und Leitschaufeln in der Hochdruckturbinen überführt werden. Dazu benötigen SiC/SiC-CMCs für einen zuverlässigen Betrieb Schutzschichten insbesondere gegen Oxidation und schnell strömenden Wasserdampf, da der Werkstoff sonst rapide abgetragen werden würde. Abhilfe kann hier ein Schutzschichtsystem (sog. Environmental Barrier Coating System - EBC) schaffen, mit dem sich diese Arbeit befasst.

Ziel dieses Promotionsvorhabens ist die Entwicklung eines möglichst umfassenden Lösungskonzeptes für ein EBC-System. Hierzu werden neue Beschichtungsprozesse für die Herstellung der Schichten entwickelt und die nachträglichen Glühbehandlungen optimiert. Die experimentelle Validierung vollständiger Schichtsysteme sowie die Erarbeitung eines tiefgehenden Verständnisses der zugrunde liegenden mikrostrukturellen und thermochemischen Prozesse bilden weitere Schwerpunkte.



# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	iii
Abstract .....	v
Inhaltsverzeichnis .....	vii
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische und praktische Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 SiC/SiC-Faserverbundwerkstoffe in Gasturbinen.....	3
2.1.1 Eigenschaften von SiC-basierten Werkstoffen.....	4
2.2 Environmental Barrier Coatings – Historie und Herausforderungen .....	5
2.2.1 Historie der EBC-Systeme .....	7
2.2.2 Aktuelle EBC-Systeme – Stand der Forschung .....	9
2.3 Eigenschaften der Bondcoat-Materialien.....	11
2.3.1 Eigenschaften von Silizium.....	11
2.3.2 Hafniumoxid als Verstärkung für Silizium-Bondcoats .....	13
2.4 Seltenerdensilikate als Materialien der Decklagen.....	15
2.4.1 Eigenschaften der Seltenerdendisilikate.....	15
2.5 Beschichtungsverfahren für Environmental Barrier Coating-Systeme.....	19
2.5.1 Magnetronspütern.....	20
2.5.2 Reaktives Magnetronspütern zur Herstellung von Oxidschichten .....	23
<b>3 Zielsetzung und Konzept der Arbeit .....</b>	<b>28</b>
<b>4 Experimentelles .....</b>	<b>31</b>
4.1 Materialien .....	31
4.1.1 Substratmaterialien.....	31
4.1.2 Targetwerkstoffe .....	33
4.2 Beschichtungsanlagen und Beschichtungsparameter.....	34
4.2.1 Abscheidung von Silizium .....	37
4.2.2 Abscheidung von hafniumoxidverstärktem Silizium.....	37
4.2.3 Abscheidung von Yttriummonosilikat mit HF-Magnetronspütern .....	38
4.2.4 Untersuchungen zum Einfluss von Stellgrößen im Prozess auf die reaktive Abscheidung von Seltenerdensilikaten .....	39
4.2.5 Abscheidung von RE-Si-O-Schichten für die Untersuchungen der Oxidation, Kristallisation und Phasenbildung.....	40
4.2.6 Abscheidung von doppelagigen Seltenerdensilikaten durch reaktives Magnetronspütern für die Validierungsexperimente .....	42



4.3 Experimentelle Untersuchungen an den Schichten und Lebensdaueranalyse der Schichtsysteme.....	43
4.3.1 Furnace-Cycle-Test.....	43
4.3.2 Korrosionstest im strömenden Wasserdampf.....	44
4.3.3 Differential Scanning Calorimetry und Thermogravimetric Analysis.....	45
4.3.4 Untersuchungen zur Oxidation, Kristallisation und Phasenbildung von RE-Si-O-Schichten.....	46
4.4 Schichtcharakterisierung.....	46
4.4.1 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie.....	47
4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie .....	48
4.4.3 3D-Gefügeanalyse mittels Dual-Beam-Slice-and-View Technik.....	49
4.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie .....	49
4.4.5 Mechanische Charakterisierung der Bondcoats.....	49
<b>5 Bondcoat des EBC-Systems .....</b>	<b>51</b>
5.1 Mikrostrukturelle Modifikation von Silizium-Bondcoats durch Variation von Temperatur und BIAS-Spannung .....	51
5.1.1 Zustand der Silizium-Bondcoats nach Herstellung.....	51
5.1.2 Zustand der Silizium-Bondcoats nach Furnace-Cycle-Test.....	54
5.1.3 Oxidationskinetik der Silizium-Bondcoats im Furnace-Cycle-Test.....	56
5.2 Verstärkung von Silizium-Bondcoats mit Hafniumoxid .....	59
5.2.1 Mikrostrukturevolution der hafniumoxidverstärkten Bondcoats.....	59
5.2.2 Oxidationskinetik der hafniumoxidverstärkten Bondcoats im Furnace-Cycle-Test.....	64
5.2.3 Phasenbildung der Si-60HfO <sub>2</sub> - und Si-36HfO <sub>2</sub> -Schichten .....	65
5.3 Mechanische Charakterisierung der Bondcoats.....	66
5.4 Diskussion zur Entwicklung von neuen siliziumbasierten Bondcoats.....	70
5.4.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Mikrostruktur von Silizium-Bondcoats.....	70
5.4.2 Beurteilung der siliziumbasierten Bondcoats anhand ihres Oxidationsverhaltens im Furnace-Cycle-Test.....	73
<b>6 Prozessentwicklung zur Herstellung von RE-Si-O-Schichten mit reaktivem Magnetronspütern .....</b>	<b>83</b>
6.1 Untersuchungen zur Schichtrate beim HF-Magnetronspütern von Yttriummonosilikat.....	83
6.2 Prozessentwicklung von reaktiven Magnetronspütern für Yttrium- und Ytterbiumsilikate .....	84

6.2.1 Manipulationsmöglichkeiten der Hysterese beim reaktiven Co-Sputtern von Seltenerdenelementen mit Silizium .....	85
6.2.2 Prozessfenster zur reaktiven Abscheidung von RE-Si-O-Schichten .....	91
6.2.3 Ortsabhängigkeit der Schichteigenschaften .....	95
6.2.4 Transfer der Prozesstechnik auf eine Industrieanlage .....	97
6.3 Diskussion zur reaktiven Abscheidung von RE-Si-O-Schichten .....	101
6.3.1 Manipulation der Hysterese beim reaktiven Co-Sputtern .....	101
6.3.2 Indikatoren für die Prozessstabilität beim reaktiven Sputtern .....	105
6.3.3 Einfluss von Prozessparametern auf die Schichtrate .....	108
6.3.4 Einfluss von Prozessparametern auf den Sauerstoffgehalt .....	113
6.3.5 Einfluss von Prozessparametern auf das Kationenverhältnis .....	118
6.3.6 Ursachen von Schwankungen im Prozess und deren Einfluss auf die Schichtchemie .....	124
6.3.7 Zusammenfassende Bewertung der Parameter auf den Prozess .....	125
<b>7 Entwicklung der Konditionierung von RE-Si-O-Schichten für die Verwendung als EBC .....</b>	<b>129</b>
7.1 Oxidationskinetik von substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten .....	129
7.1.1 Systematische Untersuchung der Oxidationskinetik von substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten .....	130
7.2 Kristallisation und Phasenbildung von substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O- Schichten zur Herstellung von Yttriumdisilikat .....	133
7.2.1 Mikrostruktur von zwei YDS-K2-Varianten im Vergleich zu YDS-K3 ..	137
7.3 Kristallisation und Phasenbildung sauerstoffgesättigter Y-Si-O-Schichten zur Herstellung von Yttriumdisilikat .....	140
7.3.1 Mikrostruktur der Variante YDS-K4 .....	142
7.3.2 Mikrostruktur der verdichteten und gradierten YDS-YMS-Schicht .....	143
7.4 Kristallisation und Phasenbildung von substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O- Schichten zur Herstellung von Yttriummonosilikat .....	146
7.4.1 Mikrostruktur der Variante YMS-K2 .....	148
7.4.2 Grenzflächenreaktion zwischen Silizium und YMS .....	149
7.5 Diskussion zur Konditionierung amorpher RE-Si-O-Schichten .....	150
7.5.1 Diskussion zum Oxidationsverhalten von substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten .....	150
7.5.2 Diskussion zur Kristallisation und Phasenbildung von Y-Si-O-Schichten .....	152
7.5.3 Diskussion zur Ausbildung der Mikrostruktur von Y-Si-O-Schichten ...	157
7.5.4 Gesamtbeurteilung zur Herstellung von Seltenerdensilikaten .....	165

---

<b>8 Validierung der Erkenntnisse und Erforschung der EBC-Systemeigenschaften.</b>	<b>169</b>
8.1 Ergebnisse der Validierungsexperimente.....	170
8.1.1 Prozessdaten und Schichtchemie.....	170
8.1.2 Furnace-Cycle-Test der dreilagigen EBC-Systeme.....	171
8.1.3 Furnace-Cycle-Test der EBC-Systeme auf SiC/SiCN-CMC.....	178
8.1.4 Furnace-Cycle-Test der EBC-Systeme mit hafniumoxidverstärktem Silizium-Bondcoat.....	180
8.1.5 Test der EBC-Systeme in strömendem Wasserdampf .....	181
8.2 Diskussion der EBC-Systeme.....	183
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>189</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>195</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>208</b>

# 1 Einleitung

Im Zeichen des Ende 2016 in Kraft getretenen Klimaabkommens von Paris verpflichteten sich die Mitgliedstaaten der EU gemeinsam, die emittierten Treibhausgase bis zum Jahr 2030 gegenüber 1990 um mindestens 40 % zu senken. Hiervon gleichermaßen betroffen sind die Sektoren Verkehr, Haushalte, Strom und Industrie. Für den Verkehrssektor, im Speziellen für den Luftverkehr, der für etwa 2 % der menschengemachten CO<sub>2</sub> Emissionen ursächlich ist, existiert eine Reihe von Vereinbarungen mit konkretisierten Vorgaben. Hierzu zählt der *Flightpath 2050*, herausgegeben vom *Advisory Council for Aviation and Innovation in Europe (ACARE)*, der im Rahmen der *Strategic Research & Innovation Agenda (SRIA)* 2017 durch eine erneuerte Roadmap gestützt wurde. Darin wurde bis zum Jahr 2050 eine Reduktion der CO<sub>2</sub> Emissionen um 75 % und von NO<sub>x</sub> Emissionen um 90 % im Vergleich zu einem Neuflugzeug aus dem Jahr 2000 als Ziel formuliert. Dieses Ziel kann flugzeugseitig durch eine verbesserte Aerodynamik, den verstärkten Einsatz von Leichtbau und durch effizientere Triebwerke erreicht werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer werkstoffseitigen Innovation: der Einführung von nichtoxidischen keramischen Faserverbundwerkstoffen im Heißgasbereich des Triebwerks. Durch höhere Temperaturen, Kühlluft einsparung und Gewichtsersparnis können sie zu einer Effizienzsteigerung und damit unmittelbar zur Erreichung der ambitionierten Klimaziele beitragen. Der Anwendungsbereich von SiC/SiC-CMCs ist nicht auf Flugzeuggasturbinen beschränkt, sondern kann die Attraktivität der flexiblen und vergleichsweise sauberen konventionellen Energieerzeugung durch Gaskraftwerke zusätzlich steigern. Auch wenn seit 2016 in den ersten Triebwerken siliziumkarbidbasierte CMCs zum Einsatz kommen, gibt es für eine flächendeckende Einführung noch viele Hürden. Hierzu zählt auch die Entwicklung von zuverlässigen *Environmental Barrier Coatings (EBC)* zum Schutz der SiC/SiC-CMCs vor der Verbrennungsatmosphäre, mit denen sich diese Arbeit befasst. [1-6]



## **2 Theoretische und praktische Grundlagen**

Die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Entwicklungen und Untersuchungen beschäftigen sich sowohl mit Werkstoff- als auch mit prozesstechnischen Aspekten. Die für das Verständnis erforderlichen Grundlagen sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

### **2.1 SiC/SiC-Faserverbundwerkstoffe in Gasturbinen**

Die Weiterentwicklung von Werkstoffen für den Heißgasbereich von Gasturbinen ist entscheidend für die Erhöhung des thermischen Vortriebswirkungsgrads. Gasturbinen zählen zu den Verbrennungskraftmaschinen, denen ein offener Kreisprozess, der Joule- oder Brayton-Prozess, zu Grunde liegt. Ihr thermischer Wirkungsgrad hängt also direkt und maßgeblich von der Differenz zwischen Turbinenein- und -austrittstemperatur ab [7-9]. Die ersten beiden Schaufelreihen der Hochdruckturbine sind der höchsten Temperaturlast ausgesetzt und limitieren die maximal mögliche Turbineneintrittstemperatur. Es gibt drei Wege die Eintrittstemperatur zu erhöhen: durch eine verbesserte Kühlung der Komponenten, durch Werkstoffe, die höheren Temperaturen widerstehen können, und durch verbesserte Wärmedämmschichtsysteme (TBC). Momentan werden im heißesten Bereich Nickelbasissuperlegierungen eingesetzt, die mit einem TBC in Kombination mit einer Innen- und Filmkühlung vor schädigender Hitzeeinwirkung geschützt werden. Die maximale Einsatztemperatur der Werkstoffe der TBCs nahm stetig zu. Die maximale Einsatztemperatur der Nickelbasissuperlegierung stagniert jedoch seit vielen Jahren, wodurch ein erhöhter Kühlluftbedarf entsteht, wenn die Betriebstemperatur weiter angehoben werden soll [10]. Dies geht auf Kosten der Effizienz. Eine Effizienzsteigerung kann sich durch Kühlluft- oder Gewichtseinsparungen ergeben, wenn hochtemperaturstabilere und leichtere Werkstoffe als Grundmaterial eingesetzt werden.

Das Problem der stagnierenden Potenzialevolution der Nickelbasissuperlegierungen wird durch die Weiterentwicklung von zwei Werkstoffklassen, den Molybdän/Niob-basierten Legierungen und den CMCs, adressiert. Aktuelle Berichte über den Einsatz von CMCs als statische und rotierende Elemente in Turbinen deuten stark darauf hin, dass CMCs von den Herstellern favorisiert werden [11]. In den vergangenen drei Jahrzehnten wurden Milliarden an finanziellen Mitteln in die Entwicklung von CMCs gesteckt, um sie für die zivile Luftfahrt nutzbar zu machen; doch das Interesse schwand Ende der 1990er Jahre wegen Problemen bei Herstellung, Leistungsfähigkeit und Herstellungskosten [12-14]. Die Einführung von CMCs verspricht eine Gewichtsreduktion, eine effizientere und sauberere Verbrennung und eine längere Lebensdauer der Komponenten. Verglichen mit Nickelbasissuperlegierungen, wird ihr Einsatz durch eine höhere Temperaturbeständigkeit (um mindestens 100 - 200°C), eine höhere Festigkeit und eine reduzierte Dichte (circa 1/3 von Nickelbasissuperlegierung) motiviert. Eingesetzt in den heißesten Bereichen des Triebwerks, der Brennkammer und der Turbine, machen sich SiC/SiC-CMCs am stärksten bezahlt. Die Verbesserungen in der thermischen Effizienz und ein verringerter Kühlluftbedarf steigern die maximal mögliche Effizienz des offenen Gasturbinenprozesses. Die

für keramische Werkstoffe kritische Sensitivität gegenüber Kerben gilt für SiC/SiC-CMCs nicht, zudem sind sie schadenstolerant und weisen eine hohe Kriechbeständigkeit auf [15].

Nachdem CMCs im Abgasbereich militärischer Antriebe über Jahre getestet wurden, kamen sie im Jahr 2016 erstmalig in großem Maßstab in der zivilen Luftfahrt im Bereich der Hochdruckturbine als Deckbänder zum Einsatz (CFM LEAP, CFM International, Paris, Frankreich) [16]. Für das Jahr 2020 hat *General Electric* die Integration im Bereich der Brennkammerwände und für die Einspritzung im Hochdruckbereich der Turbine im GE9X Triebwerk geplant. Wenn SiC/SiC-CMCs als Werkstoff für Turbinenschaufeln eingesetzt würden, verringerten sich die Rotationskräfte erheblich, auch leichtere Turbinenscheiben wären realisierbar. Diese Entwicklungsstufe könnte wenig später realisiert werden [12]. So vielversprechend SiC/SiC-CMCs sind, so groß ist auch die Hürde, die es für eine durchgängige Implementierung in Triebwerke zu überwinden gilt. SiC/SiC-CMCs auf dem Stand der Technik erfüllen die Anforderungen für einen Einsatz bei Temperaturen von bis zu 1250°C, die zunächst in mäßig belasteten Elementen wie Deckbändern verbaut werden, um ausreichend Erfahrungswerte für das Materialverhalten zu erlangen. Sobald SiC/SiC-CMCs im Heißgasbereich von Turbinen eingesetzt werden sollen, stellen Environmental Barrier Coatings ein Schlüsselement zur Einhaltung und Erhaltung der Leistungsfähigkeit der Bauteile dar [17]. Die Anforderungen an diese und deren historische wie aktuelle Entwicklung sind in Kapitel 2.2 dargestellt. [3, 4]

### 2.1.1 Eigenschaften von SiC-basierten Werkstoffen

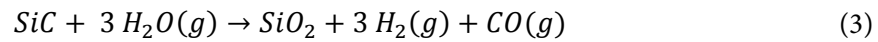
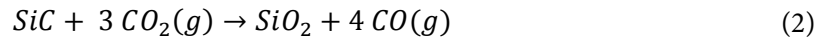
SiC/SiC-CMCs bestehen aus Siliziumkarbidfasern, die in einer siliziumkarbidbasierten Matrix integriert sind. Monolithisches Siliziumkarbid ( $\alpha$ -SiC, Polytyp 6H, hexagonal) und der eigentliche Grundwerkstoff für die hier entwickelten Schichtsysteme SiC/SiC-CMCs ( $\beta$ -SiC, Polytyp 3C, kubisch) zählen zu den nichtoxidischen keramischen Werkstoffen. Sie weisen einen niedrigen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von etwa  $4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und eine Dichte von  $3,1 \text{ g/cm}^3$  auf [18]. Die unterschiedlichen Phasen gehen auf die Herstellungsprozesse zurück. Beim CMC erhält man meist das Niedrigtemperaturpolymorph  $\beta$ -SiC. Aktuell werden drei verschiedene Herstellungsrouten mit jeweils eigenen Vor- und Nachteilen für SiC/SiC-CMCs praktiziert. Das Polymerinfiltrations- und Pyrolyseverfahren (PIP), das Flüssigsilizierverfahren (LSI) und die chemische Gasphaseninfiltration (CVI) [19]. Die Fasern können mit einer ein- oder mehrlagigen Faserbeschichtung verwendet werden.

Aus den Substrateigenschaften und dessen Hochtemperaturverhalten in Brennkammeratmosphäre ergeben sich die Anforderungen und Randbedingungen für das Schichtsystem. SiC/SiC-CMCs zeichnen sich durch eine exzellente Oxidationsbeständigkeit in trockener Luft aus, in der sich eine schützende Siliziumdioxidschicht ausbildet, die bis zu sehr hohen Temperaturen sehr langsam anwächst. Der Reaktionsmechanismus ist [20]:

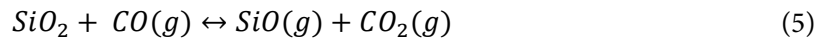
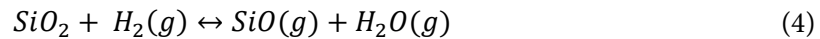


Das hierbei entstehende Siliziumdioxid liegt je nach Temperatur amorph, als Quarz ( $>700^{\circ}\text{C}$ ), Tridymit ( $800 - 1300^{\circ}\text{C}$ ) oder als Cristobalit ( $>1400^{\circ}\text{C}$ ) vor [21]. Dieser Reaktion liegt eine parabolische Oxidationskinetik zu Grunde. Die parabolische Wachstumskonstante in reiner Sauerstoffatmosphäre beträgt für polykristallines CVD-SiC bei  $1200^{\circ}\text{C}$   $5,06 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$  und für polykristallines bulk-SiC bei  $1300^{\circ}\text{C}$   $1,09 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ , bzw.  $6,5 \cdot 10^{-8} \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$  [22, 23].

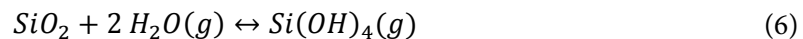
Neben Sauerstoff sind Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  wesentliche Bestandteile der Brennkammeratmosphäre [24, 25]. Bei mittleren Temperaturen von  $700 - 900^{\circ}\text{C}$  kommt es in Folge von innerer Oxidation zur Versprödung durch angreifenden Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$  [26, 27]. Mit diesen kann Siliziumkarbid zu Siliziumdioxid reagieren [28, 29]:



Käme es nur zu den genannten Oxidationsreaktionen, benötigten SiC/SiC-CMCs kein EBC-System, da die Siliziumdioxidschicht passivierend ist. Siliziumkarbid kann aber auch zu volatilem SiO reagieren, wenn neben oxidativen auch reduzierende Reaktanten beteiligt sind [30]:



Bei deutlich höheren Temperaturen, wie den bisher erzielbaren  $1250^{\circ}\text{C}$ , sind SiC/SiC-CMCs aktiver Oxidation und Degradation ausgesetzt. Diese sind der Formation des volatilen Siliziumhydroxids durch die Reaktion mit Wasserdampf zuzuschreiben [31]. In der Gasturbine treten hohe Temperaturen, hohe Strömungsgeschwindigkeit und ein hoher Wasserdampfpartialdruck simultan auf. Damit gibt es mit  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ein weiteres volatiles Reaktionsprodukt [28]:



Das Gleichgewicht verschiebt sich wegen des Abtransports des  $\text{Si}(\text{OH})_4$  durch den Gasstrom zur rechten Seite der Reaktionsgleichung. Es kann sich also kein Gleichgewicht einstellen, wodurch die Hinreaktion beschleunigt wird. Die Volatilität von SiC hängt mit dem Gesamtdruck, dem Wasserdampfpartialdruck und der Gasgeschwindigkeit folgendermaßen zusammen [28]:

$$\text{Volatilität} \propto \sqrt{v_{\text{Gas}}} * \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{total}}^{0.5}} \quad (7)$$

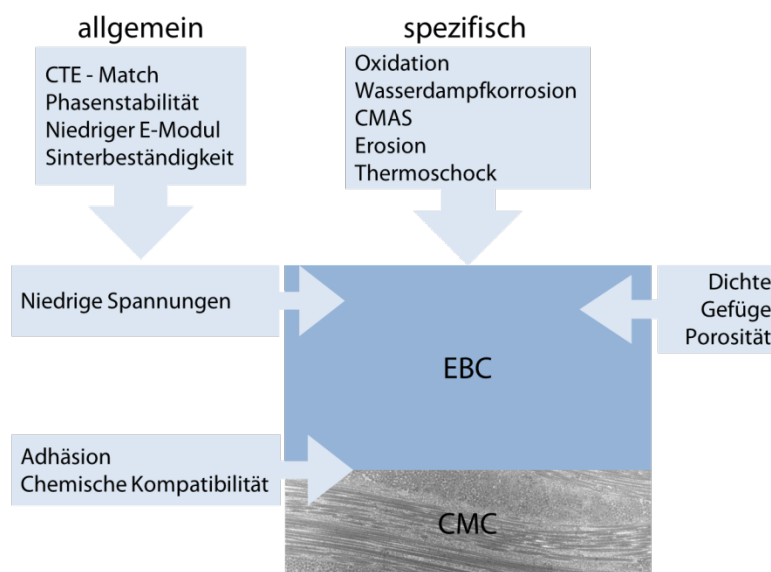
## 2.2 Environmental Barrier Coatings – Historie und Herausforderungen

Wie im vorigen Kapitel ausgeführt, gibt es verschiedene denkbare Einsatzbereiche für SiC/SiC-CMCs in Triebwerken und Gasturbinen. Je nach Einsatzbereich unterscheiden sich die Anforderungen an das Material hinsichtlich mechanischer, thermischer und chemischer Beständigkeit. Bereits bei den ersten beiden Generation von SiC/SiC-CMCs konnte ein Anstieg der Hoch-



temperaturfestigkeit für Temperaturen von über 1200°C erreicht werden [17]. Werden CMCs zusätzlich mit einem EBC-System versehen, können weitere signifikante Fortschritte erwartet werden. Die gegenwärtige Forschung und Entwicklung für EBCs befasst sich schwerpunktmäßig damit, die maximalen Temperaturen zu erhöhen und den Kühlluftverbrauch zu verringern. Es wird erwartet, dass EBC-CMC-Systeme künftig soweit verbessert werden, dass sich durch ungekühlte Komponenten die Effizienz von Turbinen deutlich steigern lassen wird, da so der Brennstoffverbrauch sinken würde [31-34]. Mit dem Aufkommen von hohlen (innengekühlten) CMCs für einen Einsatz bei viel höheren Temperaturen (Oberflächentemperatur: >1600°C, Turbineneintrittstemperatur: >1700°C), müssen völlig neue T/EBC-Systeme und Materialien entwickelt werden [17]. Um das volle Potenzial der CMCs entfalten zu können, werden folglich EBCs benötigt, die die schädlichen Reaktionen (Kapitel 2.1.1) unterbinden [17, 35].

Das Anforderungsprofil an ein Schichtsystem teilt sich auf in allgemeine Anforderungen, die von jeder einzelnen Lage erfüllt werden sollten, und in spezifische Anforderungen einzelner Lagen wie Schutzfunktionen, die separat adressiert werden können. In Abbildung 1 sind sie für ein EBC-System dargestellt. Einige Forderungen stehen dabei im Gegensatz zueinander und es muss abgewogen werden, welcher Aspekt wie stark gewichtet wird. Beispielsweise steht die Forderung nach einer möglichst dichten Mikrostruktur für einen optimalen Korrosionsschutz jener nach einer guten Thermoschockbeständigkeit gegenüber.



**Abbildung 1** Anforderungsprofil für EBC-Systeme für SiC/SiC-CMCs im Heißgasbereich von Flugzeugturbine

Vergangene und aktuelle EBC-Entwicklungen verfolgen den Ansatz, die spezifischen Funktionen Oxidationsschutz und Wasserdampfbarriere auf mehrere Lagen zu verteilen und dabei auch die allgemeinen Anforderungen zu erfüllen [36-42]. Im Folgenden wird die Historie der EBC-Systeme entlang der NASA-Generationen dargestellt.

### 2.2.1 Historie der EBC-Systeme

Die Historie von EBC-Systemen lässt sich in vier Generationen einteilen. Ihre Entwicklung durchlief einen Wandel von einlagigen hin zu mehrlagigen Schichtsystemen; ein Ansatz der heute weithin akzeptiert ist [4]. Aktuelle EBC-Systeme bestehen meist aus zwei bis drei Lagen. Ganz unten wird ein metallischer *Bondcoat* (BC) eingesetzt, der auch ein Oxidationsschutz ist. Er oxidiert bei hohen Temperaturen, sodass auf ihm langsam ein thermisch gewachsenes Oxid (TGO) wächst. Darüber liegt entweder eine keramische Zwischenschicht, auf der eine keramische Wasserdampfbarriere aufgebracht wird, oder es wird auf die Zwischenschicht verzichtet.

#### Erste NASA-Generation

Erste Systeme bestanden aus einem Mullit-BC und einer Yttriumoxid-teilstabilisierten Zirkonoxid (YSZ) Deckschicht [33, 43]. Der CTE von Mullit ( $4,5 - 5,5 \cdot 10^{-6}/K$ ) passt sehr gut zum CMC [44]. Mullit hat den Nachteil, in Wasserdampf durch selektive Korrosion von Siliziumoxid zu degradieren [45, 46]. YSZ hat eine sehr viel bessere Stabilität in strömendem Wasserdampf, weshalb es auf Mullit aufgebracht wurde. Es delaminiert aber bei thermozyklischer Belastung aufgrund der großen Diskrepanz im CTE zwischen Schicht- und Substratmaterial [47, 48].

#### Zweite NASA-Generation

Bei der folgenden Generation wurde deshalb YSZ durch Barium-Strontium-Aluminiumsilikate (BSAS) ersetzt, deren CTE ( $4 - 4,5 \cdot 10^{-6}/K$ ) sehr gut zu den übrigen Komponenten passt [44]. Verglichen mit Mullit hat BSAS eine sehr geringe Siliziumoxidaktivität, womit es beständiger gegenüber Wasserdampfkorrosion ist. Thermozyklische Untersuchungen bei  $1300^{\circ}C$  in 90-prozentiger Wasserdampfatmosphäre führten jedoch zu erheblicher Degradation, die auf die Formation einer niedrig schmelzenden Verbindung mit dem TGO des Silizium-BCs zurückzuführen war. Diese Reaktion sollte durch Mullit unterbunden werden. Hierdurch war die maximale Einsatztemperatur auf Temperaturen unterhalb von  $1300^{\circ}C$  begrenzt [36, 49]. Schichtsysteme, bestehend aus einem Silizium-BC, einem Mullit-*Intermediate Layer* (IL) und einer BSAS-Deckschicht zum Schutz vor Wasserdampf, wurden in diversen stationären Gasturbinen bei Temperaturen von bis zu  $1300^{\circ}C$  für viele tausend Stunden getestet [33, 50]. Das thermozyklische Oxidationsverhalten in Wasserdampfumgebung dieses Systems haben *Cojocar* et al. [44] genauer untersucht, das zu diesem Zeitpunkt (2013) den Stand der Technik repräsentierte. Hierbei wurden die Proben für 50 und 100 Zyklen (2 h – 30 min Kühlung) bei  $1300^{\circ}C$  in leicht strömender Wasserdampfatmosphäre (90 %  $H_2O$  / 10 % Luft, 1 atm, 0,035 m/s) getestet. Beobachtet wurde eine Ausheilung der vertikalen Risse in der BSAS-Schicht als Folge des Tests, was auf die glaskeramischen Eigenschaften des BSAS zurückgeführt wurde. Risse durch die gesamte Schichtdicke und Delamination wurden ebenso wenig beobachtet wie eine ausgedehnte Porenbildung am Si/Mullit-Interface.

#### Dritte NASA-Generation

Die dritte Generation von EBC-Systemen wurde im Rahmen des NASA *Ultra Efficient Engine Technology* (UEET) Programms entwickelt, das im Zeitraum 2000-2005 lief. Die dritte Genera-

tion setzte weiterhin auf einen Silizium-BC, über dem eine Mischung aus BSAS und Mullit lag. Als Deckschicht kamen Seltenerdenmono- oder Seltenerdendisilikate zum Einsatz. Seltenerdensilikate zeichnen sich durch ihren niedrigen CTE aus (besonders die Disilikate) und ertragen Temperaturen von 1482°C über tausende Stunden [37, 51]. Untersuchungen zu CTEs von Seltenerdensilikaten zeigten eine starke Varianz verschiedener Polymorphe, wobei die beta- und gamma-Phasen der Seltenerdendisilikate ähnliche Werte um  $4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  haben und damit im Bereich des CTEs von SiC/SiC-CMCs liegen [52]. Alle CTEs der in dieser Arbeit genutzten Seltenerdensilikate finden sich in Tabelle 1 und in 0.

### **Vierte NASA-Generation**

Für CMCs, die bei Temperaturen oberhalb von 1500°C eingesetzt werden sollen, müssen Alternativen zum Silizium-BC gefunden werden. Diese stellen wegen ihrer auf niedrige Temperatur begrenzten Einsatzmöglichkeiten eine Schwachstelle dar. Für EBC-Systeme der vierten Generation – ebenfalls im Rahmen des *UEET*-Programms – wurde deshalb der Schwerpunkt auf die Entwicklung von BCs gelegt, die bei Temperaturen bis zu 1482°C eingesetzt werden können, dicht sind, eine hohe Festigkeit sowie eine niedrige Sauerstoffaktivität aufweisen. Die NASA EBC-Systeme greifen hierzu auf Seltenerdensilikate, Seltenerden-Aluminiumsilikate, Zirkon- und Hafniumoxid und hafniumoxidverstärkte Silizium-BCs zurück. Die Zwischen- und Deckschichten sollten bei Temperaturen von bis zu 1650°C funktionieren. Zirkon- und Hafniumoxid-basierte TBCs wurden, in Kombination mit Seltenerdensilikaten und Seltenerden-Aluminiumsilikaten, als Deckschichten verwendet. Die T/EBCs wurden für SiC/SiC-CMCs in der Brennkammer und für Leitschaufeln ausgelegt. Um die Fehlpassung zwischen den CTE auszugleichen, wurde die oxidische Deckschicht mikrostrukturell modifiziert und zwischen diese und die Seltenerdensilikate ein IL eingeführt [39, 41, 53]. Die Schichtdicke des Gesamtsystems lag bei 130-250 µm [17]. Auf die Entwicklung der fortschrittlichen BCs wird in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen.

Nachdem anfänglich BCs aus Silizium eingesetzt wurden (und heute meist immer noch werden), suchte man nach Alternativen, die höhere Einsatztemperaturen vertragen. Durch den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt von 1414°C und das versagensauslösende TGO-Wachstum (hoch-tief Cristobalit Umwandlung [21]) ist reines Silizium hinsichtlich Temperatur und Lebensdauer limitiert. Ein weiterer Nachteil ist die Sprödigkeit und damit die Intoleranz gegenüber Deformation bei niedrigen Temperaturen bis 600°C. Hier gibt es einen spröde-duktil Übergang, der zu einer starken Erweichung des Materials führt, ohne dass dessen Eigenschaften genau bekannt sind [54]. Für die Entwicklung fortschrittlicher Bondcoats für Temperaturen bis 1482°C (2700°F) wurden diverse Herstellungsprozesse und Materialkombinationen untersucht. Zu den Prozessen zählten *Physical Vapour Deposition* (PVD), *Chemical Vapour Deposition* (CVD), *Electron Beam-PVD* (EB-PVD), *Air Plasma Spray* (APS) und *Plasma Spray-PVD* (PS-PVD). Jegliche Innovation bei der Entwicklung neuartiger Bondcoats für höhere Temperaturen fand im Rahmen der verschiedenen Forschungsprogramme der NASA statt [17].

Die von *Zhu* [17] untersuchten Systeme basierten alle auf Silizium mit einem Anteil von 34 - 80 At.-%, meist jedoch von 60 - 70 At.-%. Andere Bestandteile waren die Elemente Hafnium, Zirkon und Tantal sowie verschiedene Seltenerdenelemente, vor allem Yttrium, Ytterbium und Gadolinium. Die Verbindungen lagen als Silizid, Oxid oder Silikat vor. Die Systeme zeigten ein parabolisches Oxidationsverhalten mit schwankenden Wachstumskonstanten zwischen  $<0,1 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$  bei 1482°C an Luft. Die genauen Werte  $<0,1$  werden in der Literatur nicht angegeben, es zeigt sich aber an der Bandbreite der Werte, dass eine Oxidverstärkung die Oxidation beschleunigen kann. Im favorisierten Zusammensetzungsbereich von 60 - 70 At.-% Silizium waren die Oxidationsraten niedrig, aber nicht genau beziffert. Verglichen mit reinen Siliziumschichten ist die Wachstumskonstante eine bis drei Größenordnungen höher, was jedoch zumindest zum Teil der hohen Temperatur zugeschrieben werden kann. Auch das thermozyklische Oxidationsverhalten war laut *Zhu* [17] bei 1482°C exzellent, wobei es auch hier große Schwankungen der erzielbaren Lebensdauer gab, deren Ursache nicht weiter beschrieben wurde. Die Verstärkung von Silizium mit Seltenerden- und/oder Reaktivoxiden kann also die Lebensdauer und Einsatztemperatur des Bondcoats erhöhen, ist aber sensibel gegenüber Schwankungen bei der chemischen Zusammensetzung.

### **Aktuelle Entwicklungen der NASA zu EBC-Systemen**

Die aktuellen Entwicklungen der NASA zu EBC-Systemen sind nur eingeschränkt publiziert. Sie befassen sich mit neuen Werkstoffen, die häufig aus verschiedenen Komponenten der bisher erwähnten Materialien bestehen. Daraus resultierte ein nicht weiter spezifiziertes EBC-System [42]. Der funktionelle Aufbau dieses Systems sieht, beim CMC-Substrat beginnend, folgendermaßen aus: Unten liegt ein Nanokomposit-BC auf Seltenerden-Silizium(-oxid) Basis mit Zusätzen von Hafnium und/oder Zirkon. Darauf folgt ein dichtes EBC mit niedrigem CTE auf Basis von Seltenerdensilikaten und eine dritte, chemisch gradierte Lage zur Energiedissipation. Als chemische Barriere, der auch die Funktion einer TBC und des CMAS-Schutzes (Calcium-Magnesium-Aluminosilikate: Sand und Vulkanaschen) zukommt und die Temperaturen von 1650°C widersteht, wird eine zusätzliche Deckschicht aufgebracht. [17]

### **2.2.2 Aktuelle EBC-Systeme – Stand der Forschung**

Die breite Forschungslandschaft befasst sich heutzutage mit zwei- bis vierlagigen EBC-Systemen, die jenen der dritten Generation der NASA-Programme ähneln, bzw. von dieser entlehnt sind [55]. Die dreilagigen state-of-the-art EBC-Systeme werden mit APS-Verfahren hergestellt. Sie bestehen aus einem Silizium-Bondcoat, einer Zwischenlage aus Mullit und einer Deckschicht aus Seltenerdensilikaten. Sie sind zwar gegenüber jenen der vorigen Generationen bezüglich ihrer Langlebigkeit deutlich verbessert, offenbaren aber immer noch eine Reihe von Problemen. Werden sie über einen gewissen Zeitraum betriebsnahen Bedingungen ausgesetzt, zeigen diese dreilagigen EBC-Systeme eine Reihe von Schädigungen. Durch ungünstige CTEs und Korrosion der Oberfläche durch Wasserdampf oder CMAS werden Risse initiiert, die sich von der Oberfläche aus vertikal durch die Schichten ausbreiten können. So fanden *Richards et al.* [56] heraus, dass bei dreilagigen Systemen mit einem Mullit-IL und Ytterbiummonosilikat

(YbMS) als Deckschicht vertikale Risse ungehindert die Zwischenschicht durchdringen konnten. Das Silizium wurde dann durch Wasserdampf (90 % H<sub>2</sub>O) bei 1316°C erheblich geschädigt, sodass es zu großflächigen Abplatzungen kam. Diese Risse stellen Kanäle für eindringenden Wasserdampf dar. Dieser schädigt nicht nur Silizium und Mullit in erheblichem Maße, auch Seltenerdendisilikate (REDS) sind der Formation von Siliziumhydroxid ausgesetzt, während Seltenerdenmonosilikate (REMS) als stabil gelten (Kapitel 2.4.1). Die Einstufung der Wasserdampfstabilität der unterschiedlichen Werkstoffe ist: SiC < Mullit < BSAS < REDS < REMS. Einen Ausweg zeigten erst *Zhong et al.* [57] 2018, die erstmalig Ytterbiumdisilikat (YbDS) als Zwischenschicht einsetzten und darauf das YbMS abschieden. Es zeigte das Potenzial dieser Architektur, die 40 h thermozyklischer Oxidation bei 1400°C (Zyklus: 15 Minuten im Ofen, abschrecken in Wasser) überstand. Dieses Konzept wurde aber noch nicht hinsichtlich der Wasserdampfstabilität und der Langzeitbeständigkeit untersucht. Eine weitere Schwäche der thermisch gespritzten Schichten ist deren Inhomogenität bezüglich Schichtdicke und chemischer Zusammensetzung. Bei *Richards et al.* [56, 58] schwankte die Dicke des Siliziums und des YbMS um bis zu 50 %. Deutlich homogener konnten etwa *Bakan et al.* [59] YbDS-Schichten auf Silizium abscheiden, die jedoch von vertikalen Rissen durchzogen waren. Dies ist hinsichtlich der Wasserdampfstabilität als kritisch zu bewerten. Ihre Untersuchungen zeigten zusätzlich, dass reine YbDS-Schichten in strömendem Wasserdampf einer Verarmung der Oberfläche an Siliziumoxid ausgesetzt und als Wasserdampfbarriere ungeeignet sind. Die Korrosionsrate des YbDS lag bei 0,1 µm/h (1200°C, 100 m/s, Erdgas) und damit erheblich höher als die von *Fritsch* [60] gefundenen Werte von 0,004 µm/h für dichte Proben. Ein ähnliches Ergebnis fanden *Richards et al.* [61], die das gleiche Phänomen wie *Bakan et al.* beobachten konnten. Beide beobachteten eine Verarmung der YbDS-Oberfläche an SiO<sub>2</sub>, sodass eine poröse YbMS-Struktur entstand. Bei zyklischer Auslagerung in Wasserdampf kam es dann zur Delamination dieser porösen YbMS-Struktur (Porosität ~80 %). YbMS-reiche Schichten zeigten hingegen bei *Bakan et al.* [59] eine gute Beständigkeit in strömendem Wasserdampf. Zudem gibt es allgemeine Nachteile der mit APS hergestellten Schichten [56-59, 62]: Sie liegen zunächst amorph vor und haben dadurch häufig Risse. Sie verarmen während der Beschichtung an SiO<sub>2</sub>, wodurch sich nach der Kristallisation Poren bilden und der CTE ungünstig erhöht wird. Durch den SiO<sub>2</sub>-Verlust bilden sich ungewollt REMS (in REDS) oder Seltenerdenoxide (in REMS), die einen hohen CTE aufweisen können (Tabelle 1, 0). Hierdurch kommt es zu vertikaler Rissbildung mit Risswachstum durch die Seltenerdenmonosilikate. An der Grenzfläche zum REDS können diese abgelenkt werden. Dieser Effekt wurde von *Zhong et al.* [57] für thermische gespritzte YbDS-Schichten mit YbMS-Deckschicht beobachtet. Arbeiten von *Mechnich et al.* [63] und *Leisner et al.* [64] zeigten, dass sich mit PVD reine Yttriummonosilikat-Schichten (YMS) auf Silizium oder SiC-basierten Werkstoffen abscheiden lassen. Die Schichten waren zunächst dicht und amorph, Glühungen bei 1200°C führten jedoch zur vertikalen Rissbildung, Porenbildung und Ausbildung einer Reaktionszone an der Grenzfläche zu Si(C). Zudem war die maximale Schichtdicke der YMS-Lagen stark limitiert (15-20 µm), Siliziumschichten konnten bis zu 40 µm dick abgeschieden werden. Bei *Leisner et al.* [64] überstanden zweilagige EBC-Systeme aus Silizium und YMS auf SiC/SiCN einen thermozyklischen Oxidationstest (*Furnace-Cycle-Test* – FCT) bis 100

h (60 min Ofen, 10 min abkühlen). Untersuchungen in strömendem Wasserdampf (1200°C, 1 h, 100 % H<sub>2</sub>O) überstand das Schichtsystem, das SiC-CMC wurde vor Korrosion geschützt. Eine Herausforderung bei der Verwendung von REDS sind die möglichen Polymorphe, die nicht nur stark unterschiedliche Eigenschaften haben können, sondern deren Dichteunterschied bei Phasenumwandlungen zur Rissbildung führen kann (Tabelle 1, 0). Die gegenwärtigen Ansätze zeigen also Potenziale von einzelnen Werkstoffen und Schichtarchitekturen, aber auch einige Schwächen, die es zu adressieren gilt. [37, 55, 56, 65-67]

Es lässt sich zusammenfassen, dass für SiC/SiC-CMCs und damit auch für EBCs viele mögliche Einsatzgebiete und ebenso viele Lösungsansätze existieren. Die Anforderungen an ein EBC-System sind komplex und schließen sich teilweise gegenseitig aus (Kapitel 2.2.2). Es finden sich zahlreiche Arbeiten zur EBC-Entwicklung, die bis an den Anfang dieses Jahrtausends zurückreichen. Dabei durchliefen sie mehrere Generationen, die bis zum heutigen Stand immer besser wurden, aber weiterhin viele Schwächen offenbaren. Ein Großteil der Entwicklung fand durch die NASA statt, die ihre Erkenntnisse nur unzureichend publiziert hat, aber einige Hinweise wie etwa zu oxidverstärkten Bondcoats gibt. Wie angeführt, gibt es einige vielversprechende Beschichtungsverfahren mit eigenen Stärken und Schwächen, allen voran das APS. Das Verfahren bestimmt die grundlegenden Eigenschaften der Schichten wie Zusammensetzung, Mikrostruktur und Schichtdicke. Auch vereinheitlichte Bewertungskriterien, anhand derer sich die Tauglichkeit eines EBC-Systems beurteilen ließe, existieren noch nicht. Gleiche Temperaturbereiche und Testbedingungen beim essentiellen Wasserdampftest gibt es nicht – im Resultat lässt sich die Leistungsfähigkeit der Systeme nur eingeschränkt miteinander vergleichen.

## 2.3 Eigenschaften der Bondcoat-Materialien

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, sind BCs aus reinem Silizium Stand der Technik, die aber Limitierungen haben. Deshalb wird in dieser Arbeit die Verstärkung von Silizium mit Hafniumoxid untersucht. Die Eigenschaften von Hafniumoxid, auch in Kombination mit Silizium, sind in Kapitel 2.3.2 zusammengefasst.

### 2.3.1 Eigenschaften von Silizium

Neben den SiC/SiC-CMCs selbst, limitieren die Bondcoats aus Silizium aktuell die maximalen Einsatztemperaturen und damit die Anwendungsmöglichkeit des gesamten EBC-Systems. Bezüglich der Adhäsion an das CMC und Anbindung der darüber liegenden Zwischenlage funktioniert Silizium auf Grund des passenden CTE und der chemischen Ähnlichkeit allerdings sehr gut. Das Halbmetall Silizium hat einen Schmelzpunkt von 1414°C, einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $2,59 (298,2 \text{ K}) - 4,5 (1400 \text{ K}) \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und eine Dichte von  $2,3 \text{ g/cm}^3$  [68-70]. Deshalb wird Silizium weithin als potenzieller vielversprechender Kandidatenwerkstoff für die Verwendung als BC in EBC-Systemen betrachtet (Kapitel 2.2). Es ist dem Grundmaterial aus chemischer Sicht sehr ähnlich, weshalb keine schädlichen chemischen Reaktionen an der Grenzfläche erwartet werden. Wie alle Halbmetalle ist auch Silizium bei Raum-

temperatur (RT) sehr spröde. Eine Eigenschaft, die in Anbetracht Silizium als BC einzusetzen, ungünstig ist. Silizium zeigt jedoch eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit seiner mechanischen Eigenschaften. In einem Temperaturintervall von 500 - 750°C wird ein spröde-duktil Übergang beschrieben. Die Festigkeit sinkt stark ab, während die Bruchdehnung von fast null Prozent bei RT bei Temperaturen über 1000°C auf 30 - 40 % ansteigt [71-73]. Für den Spannungsverlauf durch ein mehrlagiges Schichtsystem ist eine moderate Erhöhung der Duktilität des Siliziums vorteilhaft, der mittlere E-Modul von polykristallinem Silizium liegt bei 160 GPa, die Poissonzahl beträgt 0,22 [74]. Bei mechanischer oder thermisch induzierter Dehnung steigen die resultierenden Spannungen somit in geringerem Maße an. In der Größenordnung wie sie für Silizium bei hohen Temperaturen auftritt, bewirkt sie jedoch hohe Kriechraten, was zur Delamination der Schicht führen kann.

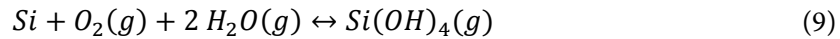
Das Oxidationsverhalten von Silizium ähnelt dem von Siliziumkarbid. An Luft bildet sich eine thermisch gewachsene Oxidschicht nach:



der eine parabolische Wachstumskinetik zu Grunde liegt. Die zugehörigen parabolischen Wachstumskonstanten liegen bei 1200°C an trockener Luft (bzw. trockenem Sauerstoff) bei  $k_p = 1,25 - 1,33 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ , bzw. bei  $5,85 \cdot 10^{-7} \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$  [75-77]. Somit ist die Oxidationskinetik von reinem Silizium etwa eine Größenordnung höher als die von SiC (vgl. Kapitel 2.1.1). Bei der Oxidation von Silizium zu Siliziumdioxid kommt es zu einer berechneten Volumenzunahme von 110 - 120 %, was für die Spannungssituation eines mehrlagigen Schichtsystems beachtet werden muss [65]. Die sich bildende Oxidschicht kann theoretisch amorph sein oder in einer der sieben polymorphen Strukturen von Quarz, Tridymit oder Cristobalit auftreten. In anwendungsnahen Untersuchungen bildet sich jedoch meist Cristobalit als thermisch gewachsene Oxidschicht aus. Dieses Polymorph besitzt zwei Allotrope – das  $\alpha$ -Cristobalit (tief) und das  $\beta$ -Cristobalit (hoch) – die bei einer Temperatur zwischen 200 - 280°C reversibel umwandeln. Dies geht bei der Abkühlung mit einer Volumenabnahme von 2,8 - 4,5 % einher und kann zu vertikaler Rissbildung führen. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten (in  $10^{-6}/\text{K}$ ) unterscheiden sich deutlich und liegen bei: amorph 0,5,  $\alpha$ -Cristobalit 10,3 und  $\beta$ -Cristobalit 3,1.  $\alpha$ -Cristobalit hat eine Dichte von  $2,32 \text{ g/cm}^3$ , die von  $\beta$ -Cristobalit liegt bei  $2,2 \text{ g/cm}^3$  [78]. Die Dichte von amorphem Siliziumoxid ist geringer und liegt bei  $2,196 \text{ g/cm}^3$  [79]. Die Sauerstoffdiffusion bei 1250°C durch  $\beta$ -Cristobalit ist mit  $1,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  langsamer als durch amorphes  $\text{SiO}_2$  mit  $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  [80]. Mit steigender TGO-Dicke kommt es bei thermozyklischer Belastung wegen der allotropen Umwandlung und der Unterschiede im CTE zu Spannungen, die Risse induzieren. Mit zunehmender Zyklenzahl können sich diese horizontal ausbreiten, sodass sie sich vereinen. Die Rissvereinigung führt dann zur Formation von *Mudcracks*, also lokal begrenztem Abplatzen und zur Delamination des TGO. Dieser Versagensmechanismus ist von TBC-Systemen bekannt. Die kritische TGO-Dicke, die zur Delamination führt, liegt für einzelne Siliziumschichten nicht vor. In EBC-Systemen schwanken die angegebenen Werte erheblich. Dies ist auf die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren und Testbedingungen zurückzuführen. *Richards et al.* [61] fanden beispielsweise für ein zweilagiges EBC-System (APS) aus Silizium

und YbDS (+15 Vol.-% YbMS, 125  $\mu\text{m}$ ) eine TGO-Wachstumsrate von 1,44 nm/h bei 1316°C (90%  $\text{H}_2\text{O}$ ) und eine kritische TGO-Dicke von circa 5  $\mu\text{m}$ , die zu lokaler TGO-Delamination führte. [33, 36, 48, 81-88]

Die für SiC gültigen Reaktionen (4) bis (6), bei denen volatilen Produkten gebildet werden, finden auch für Silizium Anwendung, so dass sich in wasserdampfhaltiger Atmosphäre analog



bildet [89]. Silizium kann als Haftvermittler- und Oxidationsschutzschicht also das Substrat vor Oxidation schützen, in reduzierenden Atmosphären oder vor einem Angriff durch (strömenden) Wasserdampf jedoch nicht. Dieser Reaktion liegt eine lineare Kinetik zu Grunde, die etwa von *Opila et al.* [28, 30, 90, 91] umfangreich untersucht wurde. Zum Tragen kommt dieser Mechanismus beim Korrosionstest im strömenden Wasserdampf (Kapitel 4.3.2). Dort wird durch die Strömung das Produkt permanent entfernt, wodurch alle wasserdampfinduzierten Reaktionen (vgl. auch Gleichungen 6 und 11) zusätzlich beschleunigt werden.

### 2.3.2 Hafniumoxid als Verstärkung für Silizium-Bondcoats

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, haben Bondcoats aus reinem Silizium Schwächen hinsichtlich ihrer mechanischen Stabilität, der chemischen Beständigkeit in wasserdampfhaltiger Atmosphäre und durch Rissbildung im TGO. In dieser Arbeit wird Hafniumoxid hinsichtlich seines Potenzials zur Verstärkung von Siliziumschichten untersucht.

Es finden sich in der Literatur Ansätze, die die Verstärkung von Werkstoffen mit Hafniumoxid für den Einsatz bei höheren Zieltemperaturen vorbringen. Dabei werden sich dessen sehr hoher Schmelzpunkt von deutlich über 2800°C und die ausgeprägte Reaktionsträgheit gleichermaßen zunutze gemacht. Hafniumoxid kann in den drei Strukturen monoklin, tetragonal und kubisch vorliegen. Von Relevanz ist in dieser Arbeit aber nur die monokline Phase (CTE:  $6,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ), die sich bei  $1830 \pm 10^\circ\text{C}$  analog zum Zirkonoxid in eine tetragonale (CTE:  $9,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) Struktur umwandelt [92]. Der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in  $\text{HfO}_2$  bei 1250°C beträgt circa  $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ , womit er eine Größenordnung schneller ist als durch  $\beta$ -Cristobalit [93].

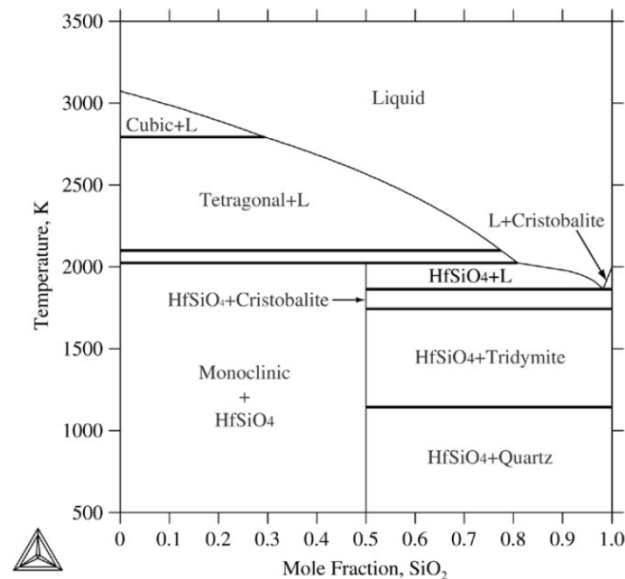
Dass sich das Konzept von Nanokompositen auf Grundlage von Hafniumoxidpartikeln realisieren lässt, zeigten bereits *Kleebe et al.* [94] und *Shinoda et al.* [95], die gesinterte  $\text{HfO}_2/\text{SiC}$ -Proben herstellten. Aus der Arbeit von *Kleebe et al.* an SiOC mit 17,3 Gew.-%  $\text{HfO}_2$  geht besonders deutlich hervor, dass sich Hafniumoxid als Zweitphase in Form kolloidaler Teilchen ausscheidet. In Kohlenstoff verarmten Bereichen besteht die Matrix aus  $\text{SiO}_2$  und ist damit vergleichbar mit der Silizium(-oxid) Umgebung im BC. Die Ausscheidungen besitzen eine anfängliche Größe von etwa 7 nm, die sich durch Auslagerung bei 1300°C zunächst schnell auf 32 nm (10 h) und dann zunehmend langsamer auf 65 nm (200 h) vergrößern. Es kommt also zu einer Ostwaldreifung der kolloidalen Teilchen und die beiden Phasen  $\text{HfO}_2$  und SiC reagieren nicht miteinander, sondern liegen stabil nebeneinander vor. Bei deutlich höheren Temperaturen



von 1600°C haben *Shinoda* et al. entdeckt, dass Hafniumoxid mit Siliziumdioxid zu Hafniumsilikat (CTE:  $5,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ), auch Hafnon genannt, reagieren kann.



Dies stimmt mit den thermodynamischen Berechnungen des pseudo-binären Phasendiagramms (Abbildung 2) von  $\text{HfO}_2$ - $\text{SiO}_2$  durch *Shin* et al. [96] überein, wonach Hafnon die einzige stabile Phase dieser beiden Konstituenten ist.



**Abbildung 2** Berechnetes pseudobinäres Phasendiagramm von  $\text{HfO}_2$ - $\text{SiO}_2$  [96]

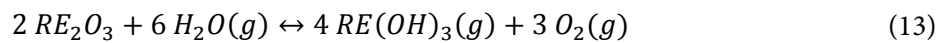
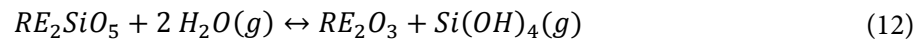
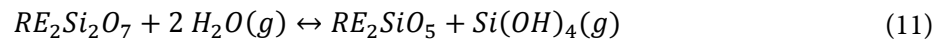
Die Formation von Hafnon ( $\rho = 6,97 \text{ g/cm}^3$ ) aus Hafniumoxid ( $\rho = 9,68 \text{ g/cm}^3$ ) und Siliziumoxid ( $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$ ) geht mit einer Netto-Volumenzunahme von circa 14,8 % einher. Die Wasserdampfstabilität von Hafniumoxid und Hafnon ist gegenüber reinem Silizium deutlich verbessert, die Verlustraten von Hafnon liegen in etwa gleichauf mit denen des Ytterbiumdisilikats. Dies kann etwa dann vorteilhaft sein, wenn es zu einer Schädigung der Decklagen kommt und der hafniumoxidhaltige BC beständiger gegen Wasserdampfkorrosion ist. Hafniumoxid hat je nach Mikrostruktur (Porosität) einen E-Modul zwischen 90-280 GPa (28 - 0 % Porosität) und eine Poissonzahl von etwa 0,3 [97]. *Berdova* et al. [98] fanden für  $\text{HfO}_2$ -Schichten für bei 900°C ausgelagerte Proben Kennwerte für den E-Modul von  $183 \pm 33 \text{ GPa}$  und für die Härte von  $12,9 \pm 1,5 \text{ GPa}$ . Die prinzipielle Wirksamkeit des Konzepts von Hafniumoxid verstärkten Siliziumschichten hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen wurde bereits an EB-PVD und APS-Schichten nachgewiesen. Die maximale Einsatztemperatur der BC wurde auf 1482°C erhöht, ohne dass die parabolische Wachstumskonstante wesentlich höher war als die des reinen Siliziums [17, 99]. [73, 94-96, 100-102]

## 2.4 Seltenerdendisilicate als Materialien der Decklagen

In dieser Arbeit werden Schichten aus Seltenerdendisilikaten (REDS) und Seltenerdenmonosilikaten (REMS) untersucht. Die Seltenerdenoxide als eigenständige Decklage sind nicht Teil der hier betrachteten Schichtsysteme, aber künftig als TBC-Schicht und CMAS-Barriere denkbar; zudem können sie lokal in Ausscheidungen oder als Korrosionsprodukt entstehen.

### Wasserdampfstabilität

Ein Hauptkriterium für die Materialauswahl für die keramische Deckschicht ist die Korrosionsbeständigkeit in strömendem Wasserdampf. Eine vergleichende Übersicht möglicher Materialien bietet die Arbeit von *Fritsch* [103], bei der ein umfassendes Materialscreening bei einheitlichen Testbedingungen ( $T = 1450^\circ\text{C}$ ,  $v = 100 \text{ m/s}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$ ) durchgeführt wurde. Für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien ergab sich in Bezug auf SiC eine um den Faktor  $>10$  verringerte Korrosionsrate für Y(b)DS und eine nicht messbare Degradation (Faktor  $>1000$ ) für Y(b)MS. Die Korrosionsvorgänge laufen wie in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt ab, wobei weitere, weniger wahrscheinliche, flüchtige Hydroxidverbindungen vernachlässigt sind:



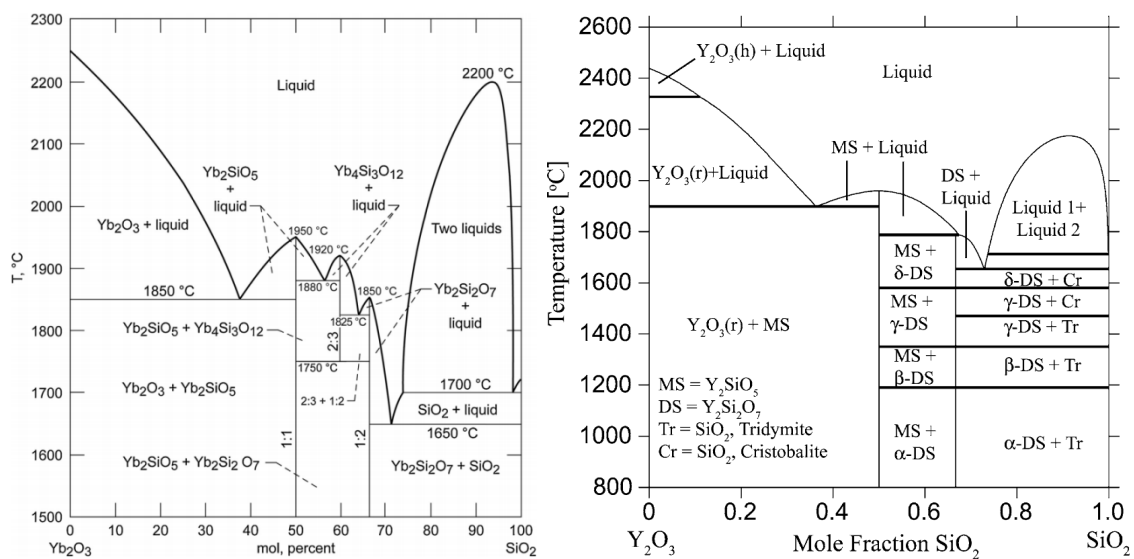
Die Formation von RE-Hydroxiden ist bezüglich der Wasserdampfstabilität vernachlässigbar gering. Bereits die REMS bleiben nach Korrosionstests von REDS in wasserdampfhaltiger Atmosphäre als stabile Phase zurück, die auf Grund ihrer porösen Struktur aber keinen zuverlässigen Schutz mehr gegen eindringenden Wasserdampf bietet, wie etwa *Richards* et al. [61] und *Bakan* et al. [59] für YbDS berichteten.

### 2.4.1 Eigenschaften der Seltenerdendisilicate

In dieser Arbeit sollen REDS von Yttrium und Ytterbium im EBC-System als Intermediate Layer eingesetzt werden. Als Schicht zum Schutz vor Wasserdampf eignen sie sich aufgrund ihrer um den Faktor 100 schlechteren Wasserdampfstabilität gegenüber REMS weniger. Die Korrosionstiefe von YbDS in wasserdampfhaltiger Atmosphäre (0,15 atm) wurde von *Bakan* et al. [59] nach 200 h mit  $25 \mu\text{m}$  angegeben. Dies ist für vergleichsweise dünne, gesputterte Schichten zu tief. Aber sie erfüllen einige wichtige Anforderungen des Eigenschaftsprofils für IL. Dem IL kommt hier, wie in Kapitel 2.2.2 angeführt, die Anbindung des REMS an den BC zu. Hierzu tragen ein zum BC passender CTE, ein niedriger E-Modul, eine niedrige Sauerstoff- und Silizium(-oxid)aktivität und eine gute thermochemische Kompatibilität zu BC und REMS bei.

Wie Ansätze mit Mullit oder REMS auf Silizium gezeigt haben, kann es bei Grenzflächen, die sich thermochemisch nicht im Gleichgewicht befinden, zu Reaktionen kommen, die die Sys-

temintegrität durch Porenbildung schwächen [64]. Im hier vorliegenden Fall muss die Reaktion zwischen Y(b)MS und Silizium(-oxid) durch das IL unterbunden werden. Wie in den berechneten pseudobinären Phasendiagramme von Y(b)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Abbildung 3) erkennbar, existieren zwischen Seltenerdenoxid und Siliziumoxid zwei stöchiometrische Verbindungen. Die Einzelementoxide befinden sich also, wenn in Kontakt miteinander, nicht im thermochemischen Gleichgewicht. Im hier gezeigten Phasendiagramm Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nicht eingezeichnet ist die metastabile Apatitphase, die eine Stöchiometrie zwischen Yttriummonosilikat (YMS) und Yttriumdisilikat (YDS) und einen hohen CTE von  $7,5 \cdot 10^{-6}/K$  hat (Tabelle 1 – Y<sub>4,67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O). Das Gleiche gilt für REMS und Siliziumoxid, zwischen welchen sich die Seltenerdendisilikate befinden. Zwischen REDS und Siliziumoxid existiert keine Verbindung. Diese Paarung dürfte also bei Kontakt und Auslagerung bei hoher Temperatur keine Grenzflächenreaktion hervorrufen.



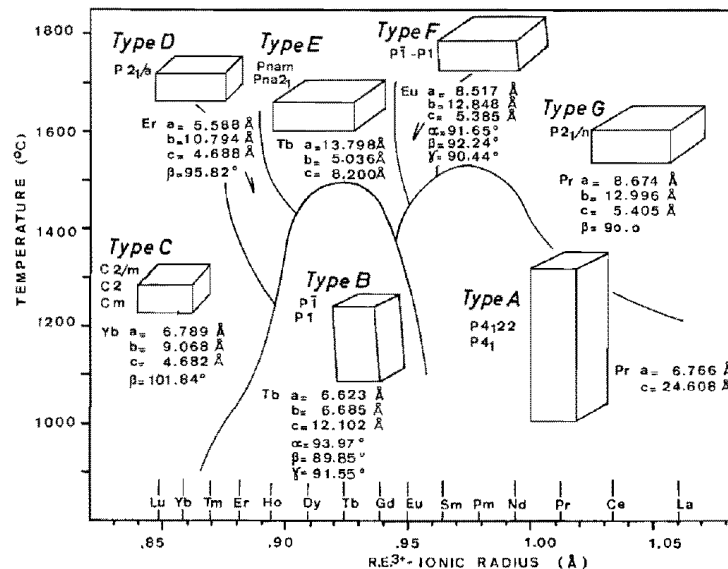
**Abbildung 3** Berechnete pseudobinäre Phasendiagramme; links Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [104], rechts Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [105]

## Polymorphismen der Seltenerdendisilikate

Wie im Phasendiagramm von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Abbildung 3) zu erkennen und von *Felsche* [106] bereits 1970 veröffentlicht, gibt es bei Seltenerdendisilikaten – Yttrium wird hierbei dazu gezählt – abhängig von der Kationengröße bis zu sieben verschiedene polymorphe Kristallstrukturen, die sich bei Temperaturwechseln theoretisch reversibel ineinander umwandeln. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 4 zu sehen. Hiernach existiert für YbDS nur eine Kristallstruktur, während für YDS (Kationenradius Y<sup>3+</sup>: 0,9 Å) vier polymorphe Phasen auftreten können.

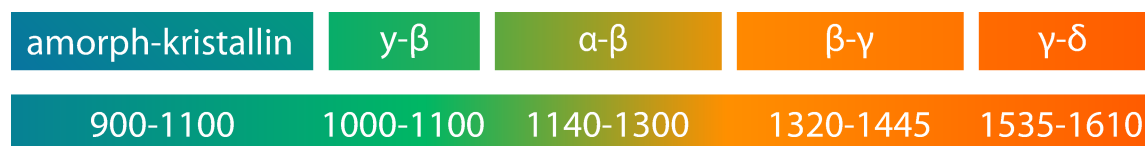
Aktuelle Untersuchungen ergaben, dass YDS tatsächlich in bis zu fünf Strukturen vorliegen kann, nämlich γ-, α-, β-, γ- und δ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [107]. Die Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen Phasen gebildet und vorgefunden werden, variieren je nach Literaturquelle (Abbildung 5). Ein Übersichtspaper von *Sun et al.* [107] schreibt die Abweichungen den verschiedenen Herstellungsmethoden, Verunreinigungen und unterschiedlicher Glühhistorie zu. Vom amorphen Zustand ausgehend, bildet sich je nach Temperatur zunächst die γ-Phase (900 - 1000°C) oder die α-Phase (1000 - 1100°C). Eine Umwandlung dieser beiden Phasen ineinander wird in der

Literatur nur vereinzelt beschrieben. Weithin akzeptiert ist die Annahme, dass sich diese beiden Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen direkt in die  $\beta$ -Phase umwandeln. Wenn auch die Umwandlungen als reversibel angesehen werden, so gibt es Quellen, die eine Rückumwandlung aus der  $\gamma$ -Phase nicht beobachtet haben, weshalb sie als stabil gilt. Insbesondere gilt es zu hinterfragen, inwieweit die Kinetik ausreicht, um bei dem in dieser Arbeit angedachten Testszenario (FCT: hohe Abkühlungsraten) eine Rückumwandlung von einer Hochtemperaturphase zu einer darunter gelegenen erfolgt.



**Abbildung 4** Graphische Darstellung der Geometrie der Einheitszellen der sieben polymorphen Strukturtypen der Seltenerdendisilikate in Abhängigkeit von Kationenradius und Temperatur [106]

Neben den genannten Phasen wurden jüngst mit  $\zeta$ - und  $\eta$ -YDS zwei weitere Phasen entdeckt, die zu kleinen Teilen als Nebenprodukte entstanden sind [108, 109].  $\zeta$ -YDS ist mit der von Heward et al. [110] beschriebenen  $\gamma$ -YDS Struktur fast identisch, während die von Kahlenberg et al. [109] 2007 entdeckte  $\eta$ -YDS Phase 2008 von ihm selbst mit identischen kristallographischen Parametern der  $\alpha$ -YDS Phase zugeordnet wurde [111].



**Abbildung 5** Temperaturbereiche der Kristallisation und Umwandlungen der YDS Polymorphe [67, 106, 112-114]. Die kristallisierende Phase kann  $\gamma$ - oder  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sein, wobei sich nach Becerro et al. [113] oberhalb von 1000°C  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bildet.

Die Polymorphe haben nicht nur unterschiedliche Eigenschaften, ihre Umwandlung geht auch mit einer Volumenänderung einher (Tabelle 1), hier bezogen auf die primäre  $\gamma$ -YDS-Phase. Ist der Volumenunterschied zu groß, kann dies bei erstmaliger Umwandlung und bei thermozyklischer Belastung zu schädigenden Spannungen in der Schicht führen. Abgesehen von der  $\alpha$ -YDS-

Phase ( $\alpha$ - $\beta$  Wechsel) gibt es keine großen Volumenunterschiede zwischen den Phasen. Zudem ist im interessierenden Temperaturbereich nicht davon auszugehen, dass die  $\delta$ -Phase gebildet wird. Deshalb ist lediglich der CTE der  $\alpha$ -YDS Phase, mit  $\alpha = 8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  doppelt so hoch wie jener der übrigen Phasen und somit auch vom SiC/SiC-CMC, als kritisch zu bewerten. Der CTE des nur wenig studierten  $\gamma$ -YDS Polymorphs ist in der Literatur nicht bekannt.

YMS hat zwei Polymorphe – die X1-Phase bis 900°C und die X2-Phase oberhalb – die reversibel und spontan ineinander umwandeln [115]. YbMS hat, analog zum YbDS, keine Polymorphe [37, 58, 116]. Die polymorphe Umwandlung des YMS von X1 zu X2 geht mit einer Volumenabnahme von 19,8 % einher, wenn man annimmt, dass sich zunächst die X1-Phase bildet. Derart große Volumensprünge führen zu sehr hohen Zugspannungen, die vertikale Risse initiieren können. Umgekehrt gilt: findet die Kristallisation bei Temperaturen statt, die eine Formation des X2-Polymorphs bevorzugen, so kommt es in Folge der Abkühlung zu einer Volumenzunahme um 24,7 %. Die hierbei auftretenden Druckspannungen können zu Delamination führen. Die CTEs der REMS liegen bei beiden Materialien höher als die der REDS und sind zudem stark anisotrop [117, 118]. Da in Näherung polykristalline Schichten erwartet werden, ist hier nur der Mittelwert aufgeführt. Im Vergleich ist der CTE des YbMS gegenüber dem des YMS etwas niedriger angesiedelt (Tabelle 2).

**Tabelle 1** Kristallographische Parameter der Yttrium-Siliziumoxid Phasen [67, 107-114, 117, 119-132]

Phase	System	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	Differenz [%] (Bezug)	CTE [10 <sup>-6</sup> /K]
$\gamma$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	monoklin	4,07	85,01		nicht verfügbar
$\alpha$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	triklin	4,41	78,55	-7,6 (y)	8,0 (293-1473 K)
$\beta$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	monoklin	4,03	85,85	+1 (y) +9,3 (α)	4,1 (293-1673 K)
$\gamma$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	monoklin	4,09	84,49	-0,6 (y) -1,6 (β)	3,9 (293-1473 K)
$\delta$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	orthorhom.	4,11	84,18	-1 (y) -0,4 (γ)	8,1 (293-1673 K)
X1-Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	monoklin	4,8	79,44	+24,7 (X2)	8,4 (300-1573 K)
X2-Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	monoklin	4,49	63,70	-19,8 (X1)	7,7 (1473 K)
Y <sub>4,67</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O	hexagonal	4,62	153,17		7,5 (373-1473 K)
c-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kubisch	5,01	45,07		9,5

**Tabelle 2** Kristallographische Parameter der Ytterbium-Siliziumoxid Phasen [118, 132-137]

Phase	System	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	CTE [10 <sup>-6</sup> /K]
$\beta$ -Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	monoklin	6,14	88,15	4,0-5,5 (303-1573 K)
X2-Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	monoklin	7,29	62,3	6,3 (473-1673 K)
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kubisch	9,17	42,98	6,5-8,4 (299-1566 K)

## 2.5 Beschichtungsverfahren für Environmental Barrier Coating-Systeme

Die Herstellungsprozesse haben einen unmittelbaren Einfluss auf die Eigenschaften der EBCs. Unterschiede in Mikrostruktur, Phasenbildung, realisierbare Schichtdicken, resultierende Eigenspannungen und Morphologie führen zu unterschiedlichen Lebensdauern. Für Eigenschaftsverbesserungen der einzelnen Lagen ist es unabkömmlich, die Herstellungsprozesse in der Tiefe zu verstehen und somit optimieren zu können. Die Möglichkeiten, Einschränkungen und Besonderheiten, welche sich bei bisherigen Untersuchungen zu verschiedenen Herstellungsprozessen herausgebildet haben, werden hier knapp dargestellt: [55]

### Air Plasma Spray (APS)

Der momentan favorisierte Prozess zur Herstellung von EBC-Systemen sind das *Air Plasma Spray* (APS) und zugehörige Technologien, wie das *Vacuum* oder *Low Pressure Plasma Spray* (VPS und LPPS). Im Bereich der TBC-Beschichtungen bereits eine etablierte Technologie, stellt es auch für EBCs eine potenziell sehr attraktive Option dar. Es ist vergleichsweise preiswert und ermöglicht hohe Schichtraten. Charakteristisch für diese Schichten ist eine lamellare Struktur mit einer ausgeprägten Mikroporosität. Die Beschichtungen zeigen üblicherweise eine Reihe von Defekten, wie etwa Spalte zwischen einzelnen Lagen und Lamellen und Mikrorisse. Diese schränken nicht nur die Leistungsfähigkeit der Schicht und damit die potenziellen Einsatzbereiche ein, sondern verkürzen auch die erzielbare Lebensdauer. [37, 56, 61, 66, 138, 139]

### Electron Beam-Physical Vapour Deposition (EB-PVD)

Für die ersten beiden Reihen der Turbinenschaufeln werden heutzutage TBCs eingesetzt, die mittels EB-PVD appliziert werden. Sie weisen eine poröse, kolumnare Mikrostruktur auf, die für ein dehnungstolerantes Schichtverhalten sorgt. Für EBCs wurde EB-PVD genutzt, um Silizium Bondcoats und kristalline Ytterbiumdisilikatschichten abzuscheiden. Die erzielbaren Schichtdicken sind hierbei vergleichbar mit denen des APS, doch aufgrund des aufwendigen Prozesses zählt EB-PVD zu den kostenintensiven Beschichtungsverfahren. Einerseits ist die Mikrostruktur vorteilhaft, wenn beispielsweise thermomechanisch induzierte Spannungen reduziert werden müssen, etwa bei stark unterschiedlichen CTEs. Andererseits bieten die Kanäle zwischen den Stängeln einen offenen Zugang zu darunter liegenden Schichten und dem Substrat und können dort zu beschleunigten, schädlichen Reaktionen führen. Die Abscheidung von Seltenerdensilikaten ist zudem wegen des hohen Dampfdrucks von Siliziumoxid schwierig. [140-143]

### Chemical Vapour Deposition (CVD)

Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten Verfahren handelt es sich beim CVD um einen *non-line-of-sight* Prozess, der die Abscheidung von homogenen EBCs auch auf komplizierten Strukturen ermöglicht. Das Verfahren findet bisher wenig Beachtung für Beschichtungen, die in Triebwerken eingesetzt werden sollen. Dies liegt nicht zuletzt an den sehr geringen Schichtraten und der Verwendung von brennbaren oder explosiven und giftigen Reaktionsgasen. [144-146]

## Sol-Gel

Die einfache Prozessführung sowie gleichmäßige und homogene Schichten sprechen für den Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von EBCs. Der Nachteil von Sol-Gel-Prozessen ist die Beschränkung auf sehr dünne Schichten. Es wurden etwa Mullitschichten als IL zwischen einem Si-BC und einer Ytterbiumdisilikat-Deckschicht (beide mit APS) appliziert. Das flüssige Ausgangsmittel konnte Lücken und Risse im Bondcoat infiltrieren und verschließen. [147, 148]

## Slurry Dip Technique (SDT)

Mit der vielseitigen *Slurry Dip Technique* (SDT) lassen sich komplexe Formen einfach und preiswert beschichten. Der Haftungsmechanismus wird durch Sintern aktiviert und beruht auf chemischer Bindung. Je nach Prozessführung lassen sich dehnungstolerante EBCs mit einer mikro- oder nanoporösen Mikrostruktur herstellen. Die für den Sintervorgang benötigten Temperaturen sind jedoch so hoch, dass sie das CMC substantiell schädigen können. [149, 150]

### 2.5.1 Magnetron Sputtern

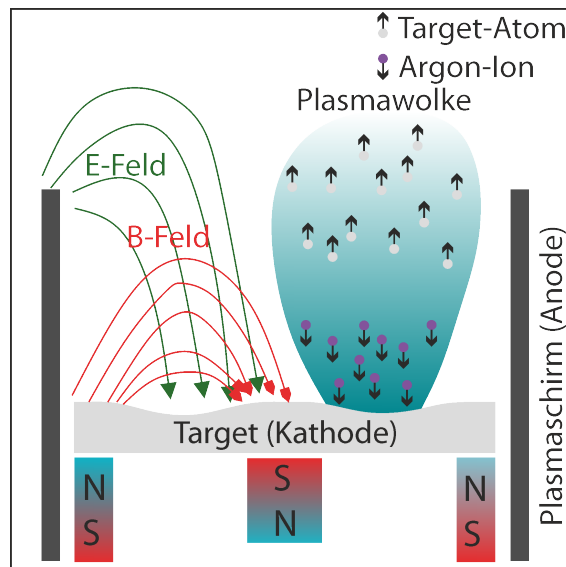
Beim (Magnetron-)Sputtern – auch Kathodenzerstäubung genannt – handelt es sich um ein Beschichtungsverfahren aus der Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), die wiederum zur plasmagestützten Dünnschichttechnologie gehört. Mit ihnen lassen sich Schichten von einigen 10 nm bis zu mehreren 10 µm aus vor allem metallischen oder keramischen Materialien herstellen. Bei der Kathodenzerstäubung werden Atome eines Targetwerkstoffs in einer Argonatmosphäre (Prozessdruck:  $0,1 \text{ Pa} < p < 1 \text{ Pa}$ ) über physikalischen Energietransfer in die Gasphase überführt. Der Beschichtungsprozess unterteilt sich in folgende Schritte:

- Zerstäubung des Targetwerkstoffs
- Materialtransport von der Kathode zur Substratoberfläche
- Kondensation und Schichtwachstum

### Kathodenzerstäubung

In Abbildung 6 ist der schematische Aufbau eines Magnetrons zu sehen. Zwischen Anode und Kathode wird ein E-Feld angelegt. Die Spannungsversorgung der Kathode kann eine DC-Versorgung mit konstanter Spannung, eine gepulste DC-Versorgung mit kurzzeitiger Polumkehr oder eine Hochfrequenz-Versorgung (HF,  $f = 13,56 \text{ MHz}$ ) für elektrisch isolierende Werkstoffe sein. Hinter den Kathoden sind Permanentmagnete angeordnet, die vor dem Target ein zur Targetoberfläche paralleles B-Feld erzeugen, das die Elektronendichte erhöht. Es dient dazu, mehr  $\text{Ar}^+$ -Ionen zu produzieren und damit die Erosionsrate zu erhöhen. Der Mechanismus der Kathodenzerstäubung wird durch ein Bombardement der Targetoberfläche mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen bewirkt. Die  $\text{Ar}^+$ -Ionen werden durch Stoßprozesse mit den im B-Feld fliegenden Elektronen erzeugt. Die Ionen folgen dann dem E-Feld und werden durch eine negative Spannung zwischen 200 - 1000 V auf die Targetoberfläche beschleunigt. Die  $\text{Ar}^+$ -Ionen geben ihre kinetische Energie an das Festkörperritter weiter. Hierdurch werden Stoßkaskaden ausgelöst, die ein oberflächennahes Teilchen mit einem auswärts gewandten Impuls das Gitter verlassen lassen. Somit werden

neutrale Atome, Cluster und in geringem Maße (<1 %) Ionen herausgeschlagen. Diese bewegen sich von der Kathode weg, bis sie auf eine Oberfläche, etwa das Substrat, treffen. Die dort stattfindenden Prozesse Kondensation und Schichtwachstum sind separat beschrieben. [151-153]



**Abbildung 6** Schematischer Aufbau der Kathode einer Magnetronsputteranlage

Die Zerstäubungsausbeute ist gerade bei der Abscheidung von mehreren Kathoden mit unterschiedlichen Materialien eine wichtige Kenngröße, die primär vom Werkstoff, vom Einfallswinkel der  $\text{Ar}^+$ -Ionen und der Beschleunigungsspannung abhängt. Für die hier verwendeten Metalle sind die theoretischen Zerstäubungsausbeuten mit Argon unter  $0^\circ$  und  $45^\circ$  Winkel angegeben (Tabelle 3). Es wurden in dieser Arbeit auch keramische Targets verwendet ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  und  $\text{HfO}_2$ ). Wie oben erwähnt muss hier auf eine HF-Spannungsversorgung zurückgegriffen werden. Die Zerstäubungsausbeuten sind oft unbekannt und viel geringer als die der Metalle.

**Tabelle 3** Zerstäubungsausbeuten  $Y_i$  in dieser Arbeit genutzter Metalle durch Argon bei  $90^\circ$  und  $45^\circ$  Einfallswinkel und einer Energie von 1 keV [154]

Metall	$90^\circ$	$45^\circ$
Si	0,874	1,627
Y	1,063	1,714
Yb	3,484	4,927

## Kondensation und Schichtwachstum

Die aus dem Target zerstäubten Teilchen bewegen sich durch den Rezipienten und können auf der Substratoberfläche durch Kondensation abgeschieden werden. Dabei geben sie ihre kinetische Energie an das Substratgitter ab und liegen auf der Oberfläche als lose Adatome vor. Durch Oberflächendiffusion bewegen sie sich, bis sie an einem (lokalen) energetischen Minimum an die Oberfläche anbinden oder wieder desorbieren. Nach der initialen Keimbildung beginnt das

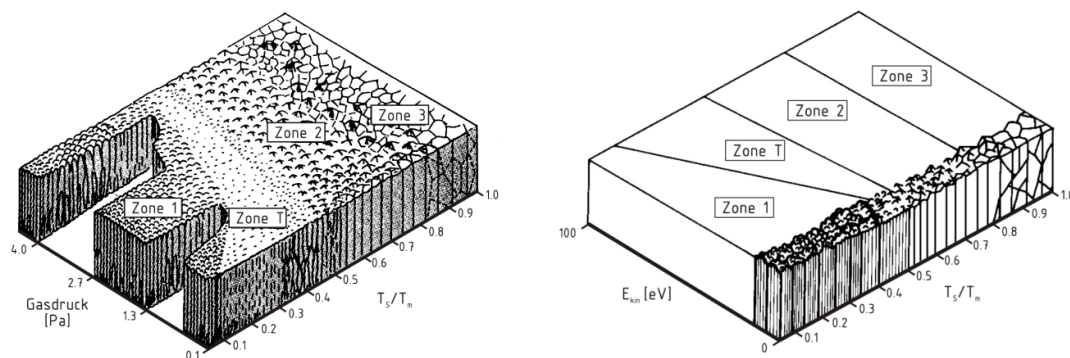


Schichtwachstum, beeinflusst von Oberflächendiffusion und Gasphasentransport. Es läuft nach den folgenden Schritten ab [155]:

- Inselbildung
- Inselwachstum
- Inselvereinigung
- Kornwachstum
- Bildung polykristalliner Inseln und von Hohlräumen
- Entwicklung einer kontinuierlichen Struktur
- Filmwachstum

Die Morphologie der so aufwachsenden Schicht wird von vielen Parametern beeinflusst, besonders von der Oberflächenrauheit, der Temperatur, Adatom Oberflächenbeweglichkeit, geometrische Abschattungseffekte und Reaktionen und Massentransport während der Abscheidung. Die Schichtrate, mit der der Film wächst, hängt mit  $1/d^2$  beträchtlich vom Target-Substrat-Abstand ab. Für auf atomarer Ebene (Atome, Cluster, Ionen, etc.) abgeschiedene Schichten ist eine kolumnare Morphologie typisch [151].

Wie sich diese kolumnare Morphologie in Abhängigkeit von Temperatur und Argonpartialdruck bei dicken Schichten ausbildet, wurde von *Thornton* [156] auf Basis des Strukturzonenmodells von *Movchan* und *Demchishin* [157] modelliert (Abbildung 7, links). Die Adatommobilität kann auch mit Hilfe zusätzlicher kinetischer Energie durch ein Bombardement von Argonionen auf das Substrat erhöht werden. Hierzu wird eine negative BIAS-Spannung am Substrat angelegt. Deren Effekt auf die Morphologie fügte *Messier* [158] in einem weiteren Strukturzonenmodell zusammen (Abbildung 7, rechts). Beide teilen die Schichtmorphologie in vier Zonen ein, welche sich abhängig von der homologen Temperatur (Verhältnis der Prozesstemperatur/Schmelzpunkt des Beschichtungswerkstoffe in Kelvin) und Gasdruck (*Thornton*), bzw. kinetische Energie (*Messier*) ausbildet. Die Aufteilung des Bereich  $T_h < 0,5$  in Zone 1 und Zone T unterscheidet sich bei beiden Schemata voneinander. Nach *Thornton* verengt sich der Temperaturbereich in dem eine Mikrostruktur der Zone T entsteht mit steigendem Gesamtdruck. Bei *Messiers* Schema floss keine Druckabhängigkeit ein, so dass sich der Temperaturbereich von Zone T mit zunehmender BIAS-Spannung (Energie) verbreitert.



**Abbildung 7** Schematische Strukturzonenmodelle nach *Thornton* (links) und *Messier* (rechts) [158, 159]

Die vier Zonen werden durch folgende Charakteristika geprägt [159]:

*Zone 1* ( $T_h < 0,1$ ): vernachlässigbar geringe Oberflächendiffusion, die Oberflächenstruktur bestimmt die Morphologie. Sie ist amorph, defektreich und geprägt durch Kolumnen, getrennt durch Poren. Entsprechend *Messier* kann die löchrige Struktur bei niedrigen homologen Temperaturen durch das Anlegen einer negativen BIAS-Spannung unterdrückt werden.

*Zone T* ( $T_h < 0,4$ ): ähnelt der Struktur von Zone 1 mit nur leicht erhöhter Oberflächendiffusion. Hierdurch können Oberflächenstrukturen in begrenztem Maße überwunden werden, was zu einer faserartigen Struktur mit einer hohen Dichte an Grenzflächen führt.

*Zone 2* ( $T_h < 0,6$ ): Oberflächendiffusion ist ausreichend groß, so dass eine Struktur aus kristallinen Kolumnen ohne offene Grenzflächen dazwischen ausgebildet wird. An der Oberfläche kann es zu Facettenbildung kommen.

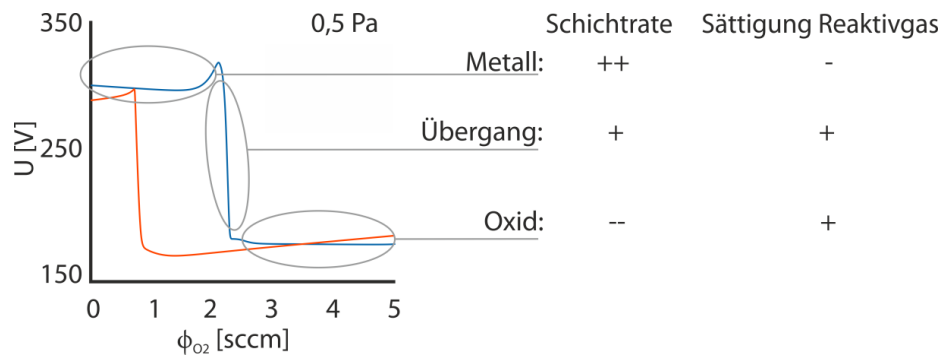
*Zone 3* ( $T_h < 0,1$ ): Oberflächen- und Volumendiffusion dominieren, so dass ein kristallines Gefüge aus äquiaxialen Körnern entsteht.

## 2.5.2 Reaktives Magnetronsputtern zur Herstellung von Oxidschichten

Für die Abscheidung (oxid-)keramischer Schichten mittels Sputtern gibt es, neben der Kathodenzerstäubung von keramischen Targetmaterialien, die Möglichkeit, metallische Targetmaterialien unter Zugabe eines zusätzlichen, reaktiven Gases (Sauerstoff) zu verwenden. Die reaktive Abscheidung ist der vom keramischen Target mittels HF-Sputtern hinsichtlich der Schichtraten überlegen. Beim reaktiven Sputtern liegen sie auf der Höhe des Metalls. Auch bei der Flexibilität bei der Zusammensetzung ist sie dem HF-Sputtern von einem Target überlegen. Für diese Arbeit wurden die Seltenerdensilikate von zwei Quellen mit metallischen Targets abgeschieden. Dabei war eine Quelle mit Silizium, die andere mit dem jeweiligen RE-Metall (Y/Yb) bestückt. Der Sauerstoffgehalt und die Stöchiometrie der Kationen in der abgeschiedenen Schicht kann durch die Verwendung mehrerer Targets variiert werden. Der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und der Verfügbarkeit des Reaktivgases verläuft, ebenso wie die Schichtrate, stark nichtlinear. Für die technologische Verwendung ist daher das Verständnis über den Prozess der reaktiven Abscheidung von Seltenerdensilikaten von zwei Kathoden entscheidend.

### Hysterese

Das aus prozesstechnischer Sicht größte Problem beim reaktiven Sputtern ist, die Vergiftung der Targetoberfläche zu unterbinden. Sie hat einen großen Einfluss auf die Prozessführung und damit auf die Prozessstabilität und ebenfalls auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht – insbesondere auf die Chemie [160]. Bei der Vergiftung bildet sich auf der zu erodierenden Fläche eine Verbindung des Metalls mit dem Reaktivgas – hier ein Oxid – was zu einer erheblich verringerten Sputterraten führt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 8 für Yttrium dargestellt.



**Abbildung 8** Prozesskurve der Entladespannung am Yttriumtarget bei einem Gesamtdruck von 0,5 Pa während der sukzessiven Erhöhung (blaue Linie) und anschließender Verringerung (rote Linie) von  $\phi_{O_2}$  (adaptiert, nach Särhammar et al. [161])

Zu sehen ist ein Kurvenverlauf, der eine Hysterese beschreibt. Sie ist in drei Bereiche, auch Modi, unterteilt, die den chemischen Zustand der Targetoberfläche in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss  $\phi_{O_2}$  beschreiben. Die normierte Targetoberfläche  $\theta_t$  setzt sich anteilig aus den relativen Flächenanteilen des Metalls  $\theta_m$  und des Oxids  $\theta_o$  zusammen. Im Metall-Modus ist die Oberfläche quasi frei von Sauerstoff ( $\theta_t = \theta_m$ ), im Übergangsmodus halten sich Formation und Abtrag einer Verbindung die Waage ( $\theta_t = \theta_m + \theta_o$ ), im Oxid-Modus ist die gesamte Oberfläche mit Oxid belegt ( $\theta_t = \theta_o$ ). Das Ziel bei der Prozessführung ist, ausreichend Reaktivgas zur Verfügung zu stellen, um eine Schicht in der gewünschten Zusammensetzung abzuscheiden, ohne dass die Targetoberfläche vergiftet wird. Dieser interessierende Bereich befindet sich meist bei einem  $\phi_{O_2}$  im Übergangsmodus. Anzumerken ist, dass bei der reaktiven Abscheidung von zwei metallischen Targets nur eine Hysterese des gesamten Systems existiert. Dabei vergiftet das reaktivere Element immer zuerst und danach erst das zweite Target, da der Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2}$ ) stark ansteigt. Für die Beobachtung und zur Einordnung des Prozesses in einen Modus sollte daher die Entladespannung des RE-Elements herangezogen werden. [151, 160, 162]

## Energieversorgung und Arcing

Bildet sich auf der Targetoberfläche lokal ein isolierender Film aus, kann dieser durch das Bombardement durch inerte Argonionen aufgeladen werden. Dies hat zur Folge, dass sich ein elektrisches Feld aufbaut, das bei Überschreiten der dielektrischen Stärke des Films in einem Durchbruch resultiert, bei dem Elektronen emittiert werden – ein Arc erscheint. Solch ein Microarc kann auch auftreten, wenn sich das elektrische Feld vom isolierenden Film auf einer benachbarten Metalloberfläche entlädt. Arcs führen zu Tröpfchenbildung, die die Schichtqualität negativ beeinflussen. Dieser Effekt tritt vor allem bei der DC-Energieversorgung auf. [160, 163-166]

Um dieses Problem zu umgehen, wurde üblicherweise eine HF-Energieversorgung genutzt. Diese hat eine hohe Frequenz von 13,56 MHz, wodurch bei der Umkehr der Polarität die Aufladung aufgehoben wird und der Sputterprozess aufrechterhalten werden kann. Mit einer HF-Energieversorgung wurden etwa von Gao et al. [167] erfolgreich reaktiv  $ZrO_2$ -Schichten abgeschieden. Dass diese selbst bei recht hoher Flächenleistung dünn waren, deutet auf einen Nachteil dieser Energieversorgung hin. Bei gleicher Leistung verringert sich die Schichtrate gegen-

über herkömmlicher DC-Energieversorgung auf etwa die Hälfte [168]. Nicht zuletzt deswegen sind HF-Energieversorgungen jedoch für industrielle Prozesse nachteilig, da sie bei einer äquivalenten effektiven Leistung deutlich teurer sind. [164]

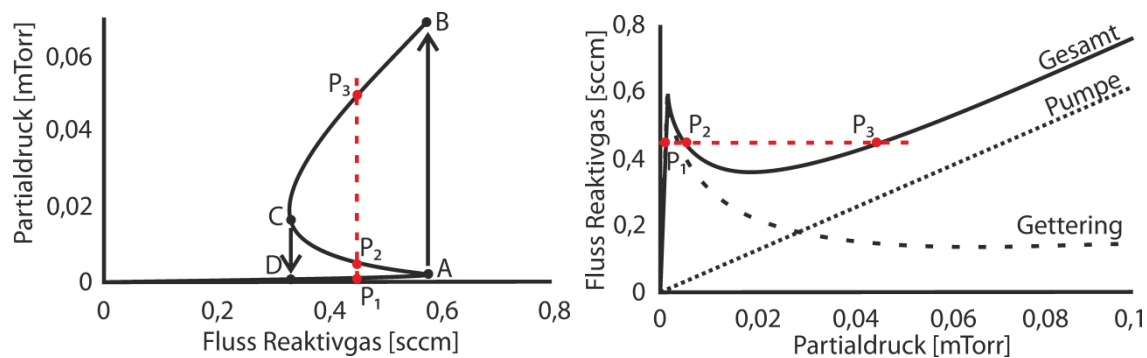
Eine Alternative hierzu bildet die gepulste DC-Energieversorgung (*pulsed-DC*). Analog zu HF-Magnetronspattern wird die Polarität an der Kathode invertiert, um die Raumladung auf dem isolierenden Film abzubauen. Die Frequenz ist gegenüber der HF-Energieversorgung aber um Größenordnungen kleiner und liegt für das reaktive Sputtern meist im Bereich von 70-100 kHz. Die untere kritische Frequenz ist durch die Zeit, die es braucht, bis die Durchbruchfeldstärke aufgebaut wird, vorgegeben – sie liegt bei 0,1 - 1 ms. Dies entspricht einer kritischen Frequenz von 1-10 kHz. [163] Durch die niedrigere Frequenz der *pulsed-DC*-Energieversorgung sind die Wechselverluste gegenüber der HF-Energieversorgung vernachlässigbar gering und erreichen fast die Effizienz der herkömmlichen DC-Energieversorgung. Der Nutzen der *pulsed-DC*-Versorgung geht aber über die Unterdrückung von Microarcs hinaus. Im Gegensatz zur HF-Versorgung gibt es den Effekt des präferentiellen Sputterns. Die Polaritätsumkehr ist hier asymmetrisch. Das heißt, das Verhältnis von negativer und positiver Spannung wird über die Totzeit  $\tau_{off}$  geregelt. Aus der Totzeit und der Frequenz ergibt sich der Tastgrad. Beim Umkehren der Polarität kehrt sich die Spannung am isolierenden Film ins Negative um und bleibt auch bei der Rückkehr zur negativen Spannung an der Kathode erhalten. Dadurch werden die Argonionen nun präferentiell auf die vergifteten Oberflächen beschleunigt, da dort die Potenzialdifferenz höher ist. Somit kann die Targetoberfläche von gebildeten Komposita befreit werden. Wie effektiv dies geschieht, hängt neben  $\tau_{off}$  von der Pulsfrequenz ab. Es ist anzumerken, dass – anders als der Sputtervorgang – die Oxidation während beider Phasen des Zyklus abläuft. Es liegen jedoch unterschiedliche Mechanismen zu Grunde, weshalb sie über die Variation des Tastgrads angepasst werden kann. Für eine zuverlässige Unterdrückung von Arcing haben Kelly et al. [169] und Carter et al. [170] gezeigt, dass ein Tastgrad von 65-70 % oder weniger genutzt werden sollte. Als Beispiel für die erfolgreiche Anwendung der *pulsed-DC*-Versorgung, gekoppelt mit einer Regelung des Sauerstoffgehalts im Rezipienten über den Partialdruck, können Yashar et al. [168] herangezogen werden. Ihnen gelang die Abscheidung stöchiometrisch oxidierteter YSZ Schichten von einem einzelnen Verbundtarget mit einer Schichtrate von bis zu 12,5  $\mu\text{m/h}$  ( $P$ : 5 kW,  $f$ : 70 kHz,  $\tau_{off}$ : 4  $\mu\text{s}$ , BIAS: floating - 200 V). [160, 163-165]

## Manipulation der Hysterese

Die tiefendsten Untersuchungen zum Verständnis des prozesstechnischen Verhaltens vom reaktiven Sputtern wurden um Berg et al. [160, 171-173] durchgeführt. Hieraus wurde 2005 das *Berg Modell* entwickelt, das Vorgänge beim reaktiven Sputtern beschreibt. Nachdem es 2014 aktualisiert wurde, wurden daraus 2015 Methoden abgeleitet, die den Einfluss von Parametern auf einen hysteresefreien Sputterprozess vorhersagen sollen. Das *Berg Modell* simplifiziert und illustriert allgemeine Trends und Einflüsse von Parametern.

Abbildung 9 – links – verdeutlicht die Abhängigkeit des Partialdrucks des Reaktivgases  $p_r$  von dessen Fluss  $\phi_r$ . Der Bereich zwischen Punkt A und Punkt C liegt im Übergangsbereich der

Hysterese und ist für die Abscheidung sauerstoffgesättigter Schichten von besonderem Interesse. Wird der Prozess über  $p_r$  geregelt, so erkennt man anhand der roten Linie, dass für den interessierenden Punkt  $P_2$  insgesamt drei  $p_r$  gehören. Ohne eine Regelung nach  $p_r$  ist es unmöglich, den Bereich zwischen A und C zu erreichen. Dass dies mit der Regelung nach  $p_r$  möglich ist, wird anhand Abbildung 9 – rechts – deutlich, bei der nur die Achsen (zu links) vertauscht wurden. Sie zeigt die korrespondierende Fluss-Partialdruck Kurve. Ist  $p_r$  der Kontrollparameter, ist es möglich, die Punkte  $P_1$  -  $P_3$  einzeln anzufahren. Die Gesamtkurve repräsentiert den Gesamtverbrauch des Reaktivgases in der Kammer. Sie setzt sich aus dem durchgesetzten Volumenstrom der Pumpe und dem Gettern des Reaktivgases an den Metallatomen auf dem Substrat und der Kammerwand zusammen. Das Maximum der Gettering-Kurve wird von der maximalen Verbrauchsmenge des Sauerstoffs an Substrat und Kammerwand bestimmt. Diese wiederum hängt von der Zerstäubungsausbeute des Metalls ab. Beim Überschreiten des Maximums zwischen  $P_2$  und  $P_3$  verringert sich das Gettering, weil das Target zunehmend mit Oxid belegt wird und die Zerstäubungsrate abnimmt. Ein Betrieb zwischen diesen Punkten wäre für sauerstoffgesättigte Schichten anzustreben. [173]



**Abbildung 9** Partialdruck des Reaktivgases in Abh. vom Fluss des Reaktivgases (links) und umgekehrt bei Prozessregelung nach dem Partialdruck des Reaktivgases (rechts, nach Särhammer et al. [173])

Neben der Regelung nach  $p_r$  werden von Särhammer, Nyberg und Berg [173] weitere Prozessparameter definiert, die einen Betrieb ohne Hysterese ermöglichen sollen. Einige Parameter können eingestellt werden, andere sind fix. Zu letzteren zählen zum Beispiel das Material und spezifische Eigenschaften des Gases wie die Zerstäubungsausbeute (Ar) und die Reaktivität ( $O_2$ ). Die Reaktivität bezeichnet den Haftungskoeffizienten des Reaktivgases auf der Targetoberfläche. Je niedriger dieser ist, desto kleiner fällt der negative Kurvenverlauf der Hysterese aus. Der Einfluss der Zerstäubungsausbeute ähnelt der der Reaktivität. Die reduzierte Ausbeute des Verbundmaterials begünstigt dessen Bildung auf der Targetoberfläche, mit der Folge, dass sich die Hysterese verbreitert. Der Unterschied in der Zerstäubungsausbeute von Metall und Verbundmaterial beeinflusst die Hysterese beträchtlich. Die Zerstäubungsausbeute des Metalls bestimmt den maximalen Sauerstoffverbrauch, die des Verbundmaterials den Verlauf bei hohen Sauerstoffpartialdrücken (im Bereich, wo die Hysterese abflacht). Je stärker sich die beiden Zerstäubungsausbeuten unterscheiden, desto größer fällt der negative Kurvenverlauf der Hysterese aus. Daher verschwindet die Hysterese durch Erhöhung der Targetleistung nicht, sondern

verbreitert sich mit steigender Targetleistung. Der erste kritische Punkt verschiebt sich zu höheren Sauerstoffpartialdrücken.

Zu den beeinflussbaren Parametern zählen unter anderem:

- Argonpartialdruck: Vergiftung findet über zwei Mechanismen statt: i) über Chemisorption zwischen neutralen Reaktivgasmolekülen und Metall → wird einzig über  $p_r$  beeinflusst; ii) Implantation geladener Reaktivgasionen → bei hohen  $p_{Ar}$  zu vernachlässigen, kann aber bei niedrigen  $p_{Ar}$  bedeutend sein. Ist der Haftungskoeffizient für Chemisorption nicht hoch genug, um allein eine Hysterese hervorrufen zu können, ist der Prozess bei hohen  $p_{Ar}$  hysteresefrei. [173]
- Extra Reaktivgas: wird ein zweites Reaktivgas (Stickstoff) konstant zugeführt und der Sauerstofffluss ( $\phi_{O_2}$ ) variiert, kann die Hysterese eliminiert werden. Der Hintergrund der verschwindenden Hysterese ist die höhere Zerstäubungsausbeute des Nitrids gegenüber dem Oxid. Je nach Material kann die Zerstäubungsausbeute so weit angehoben werden, dass die Hystere verschwindet. Der abgeschiedene Film enthält dennoch nur sehr wenig Stickstoff, da dieser zwar zunächst auch mit dem Metall reagiert, jedoch in der Schicht auf Grund der größeren Menge freigesetzter Wärme vom Sauerstoff substituiert wird. Dies wurde von *Severin et al* [174] theoretisch und experimentell für Zirkonoxid bei Verhältnissen von Stickstoff zu Sauerstoff von 0,75, bzw. 1,5 zu 1,1 bewiesen.
- Pumpgeschwindigkeit: Das abgepumpte Volumen pro Zeit beeinflusst die Gettering-Kurve nicht, aber eliminiert die Hysterese, wenn sie hoch genug ist. Dies wurde für die reaktive Abscheidung von Yttriumoxid von *Lei et al.* erfolgreich gezeigt. [175, 176]
- Targetgröße: Nimmt sie bei gleichbleibendem Strom ab, verringert sich der negative Kurvenverlauf bis die Hysterese eliminiert wird [171]. Dieser Effekt wird nicht erzielt, wenn bei konstanter Targetgröße der Targetstrom erhöht wird. Dies würde das Maximum der Gettering-Kurve und den Wert bei hohen Drücken gleichermaßen erhöhen.

Darüber hinaus wird die Form der Hysterese von weiteren Faktoren geprägt. Sie tragen allesamt zur – nach *Berg et al.* [160] als *collecting area*  $A_C$  bezeichneten – freien Oberfläche vor dem Target bei. Verkleinert sich  $A_C$ , verschmälert sich die zugehörige Hysterese. Zusätzlich verschiebt sich der erste kritische Punkt hin zu niedrigeren  $\phi_{O_2}$  [177]. Zu diesen Faktoren zählen der Target-Target-Abstand (bei mehreren Targets), der Target-Substrat-Abstand und die Kammerwand.

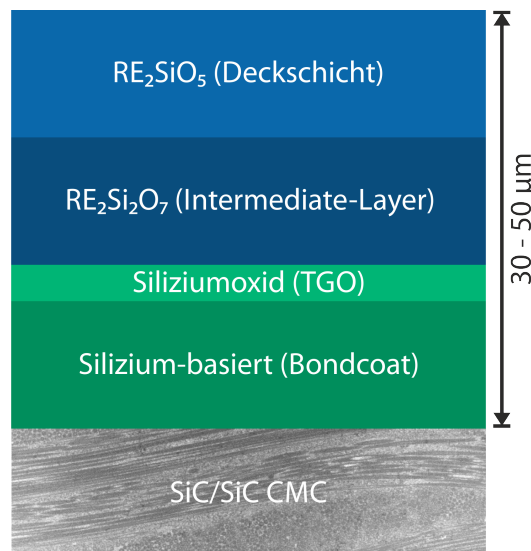
### 3 Zielsetzung und Konzept der Arbeit

Dieses Promotionsvorhaben trägt zur Beantwortung der Frage bei, welche Potenziale und Herausforderungen die physikalische Gasphasenabscheidung für die Applikation von Schutzschichten für SiC/SiC-CMCs für den Einsatz im Heißgasbereich von Flugzeuggasturbinen haben.

Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, liegt das APS im Fokus aktueller und vergangener Forschungsschwerpunkte. Damit lassen sich Schichtsysteme mit hoher Schichtdicke herstellen, wie es für TBC-Systeme erforderlich ist. Die Anforderungen an ein EBC-System unterscheiden sich hiervon teils grundlegend. Der Grundwerkstoff ist hochtemperaturstabil in Luft, wodurch die erforderliche Kühlluftmenge und der Temperaturgradient über die Schichtdicke enorm verringert werden; Schichtsysteme mit Gesamtschichtdicken von bis zu 500  $\mu\text{m}$  sind für EBC-Systeme möglicherweise nicht zielführend. In die gleiche Richtung ging auch die Entwicklung der EBC-Systeme der NASA: Die Gesamtschichtdicke wurde dort von der ersten Generation hin zur aktuellen fünften Generation von ca. 450  $\mu\text{m}$  auf 130  $\mu\text{m}$  reduziert. Einhellig ist die Forschung der Annahme, dass die komplexen Anforderungen an ein EBC einer mehrlagigen Schichtarchitektur bedürfen. Hieraus wird für diese Arbeit folgende Arbeitsthese abgeleitet:

*Damit ein EBC-System unter harschen Bedingungen langzeitstabil ist, muss zuvorderst die Unversehrtheit der keramischen Deckschicht zum Schutz vor Wasserdampf gewährleistet werden. Hierzu muss die Deckschicht an eine keramische Zwischenschicht angebunden sein, mit der sie eine thermochemisch stabile Grenzfläche hat. Die Zwischenschicht muss ebenfalls möglichst stabil in Wasserdampf sein und mechanische Spannungen zwischen Deckschicht und Substrat minimieren. Damit das System nicht an der Grenzfläche zum Substrat versagt, muss es mit einem Bondcoat daran angebunden werden. Dieser muss die Oxidation des Substrats verhindern und zugleich eine stabile Oxidschicht ausbilden, in der es nicht zur Rissbildung kommt.*

Hierzu wird eine neue, aus thermochemischer und mechanischer Sicht günstige, dreilagige Schichtarchitektur entwickelt. Hinsichtlich beider Aspekte bieten Sputterverfahren mit ihrer exzellenten Kontrolle über Chemie und Mikrostruktur ein großes Potenzial, das hier erforscht werden soll. Das EBC-System besteht aus einem Si-basierten BC, einem REDS-basierten IL und einer REMS-basierten Deckschicht; die Seltenerdensilikate sind Yttrium- und Ytterbiumsilikate. In dieser einzigartigen Kombination soll die Langzeitintegrität des EBC-Systems gesteigert werden, das in Abbildung 10 zu sehen ist. Beginnend bei der untersten Lage wird jede Schicht einzeln entwickelt. Die Schichtabscheidung und – falls notwendig – die anschließende thermische Nachbehandlung, werden für jede Lage optimiert.



**Abbildung 10** Neue Schichtarchitektur eines EBC-Systems gegen Wasserdampf für SiC/SiC-CMCs

Reines Silizium als Bondcoat (Si-BC) ist der Stand der Technik. Für EBC-Systeme ist das darauf wachsende TGO aus  $\text{SiO}_2$  ein Problem, das von vielen vergangenen Forschungsarbeiten nicht adressiert wurde. In dieser Arbeit werden deshalb neue BCs entwickelt, die das  $\text{SiO}_2$  in-situ durch chemische Reaktionen binden und zusätzlich mechanisch verstärken sollen. Die untersuchten Systeme bestehen aus  $\text{HfO}_2$ -verstärktem Silizium. Die BCs werden erstmalig als einzelne Lage auf ihr thermozyklisches Oxidationsverhalten hin getestet. Die Seltenerdensilikate werden mit reaktivem Sputtern hergestellt, mit dem sich vergleichsweise hohe Schichtdicken realisieren lassen. Besonderer Fokus wird auf die nachträgliche Glühbehandlung zur Konditionierung – die gezielte Einstellung der gewünschten Porosität und Phase – von Yttriumsilikaten gelegt. Abschließend werden mehrlagige Schichtsysteme getestet (Kapitel 10), miteinander verglichen und mit den Erkenntnissen aus Untersuchungen der Einzellagen validiert.

Das gesamte Forschungsvorhaben lässt sich in folgende Teile untergliedern:

- Entwicklung von magnetrongesputterten Silizium-BCs mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und Untersuchung des Schädigungsmechanismus im FCT (Kapitel 5.1)
- Neuentwicklung von  $\text{HfO}_2$ -verstärkten Silizium-basierten BCs zur Verbesserung der Lebensdauer und der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Si-BC (Kapitel 5.2)
- Prozessentwicklung zur reaktiven Abscheidung von Seltenerdensilikaten, Überprüfung der Gültigkeit der in der Literatur aufgeführten Prozessparameter für reaktives Sputtern und Optimierung der Prozessführung, um RE-Di- und RE-Monosilikatschichten für die Untersuchungen in den Kapiteln 7 und 8 herstellen zu können (Kapitel 6)
- Untersuchungen zum Einfluss der Konditionierung (Temperatur, Dauer, Aufheizrate und Abfolge der Glühbehandlung) auf das Oxidationsverhalten und die Phasenbildung und damit auf die Schichtmerkmale bei substöchiometrisch und vollständig oxidierten RE-Si-O-Schichten, die zur Herstellung der EBC-Systeme genutzt werden (Kapitel 7)
- Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorigen Kapitel werden mehrlagige EBC-Systeme mit thermochemisch stabiler Architektur (Abbildung 10) hergestellt. Im FCT und unter dem Einfluss von strömendem Wasserdampf werden deren Systemeigenschaften untersucht und die Ergebnisse aus den vorigen Kapiteln validiert (Kapitel 8).





## 4 Experimentelles

Für die drei Hauptthemen Entwicklung des Bondcoats, Prozessentwicklung reaktive Abscheidung von Seltenerdensilikaten sowie die experimentelle Validierung wurden diverse Methoden zur Charakterisierung und Analytik, Ausgangsmaterialien und Beschichtungsanlagen sowie Prozessparameter genutzt. Die in dieser Arbeit jeweils verwendeten experimentellen Parameter sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

### 4.1 Materialien

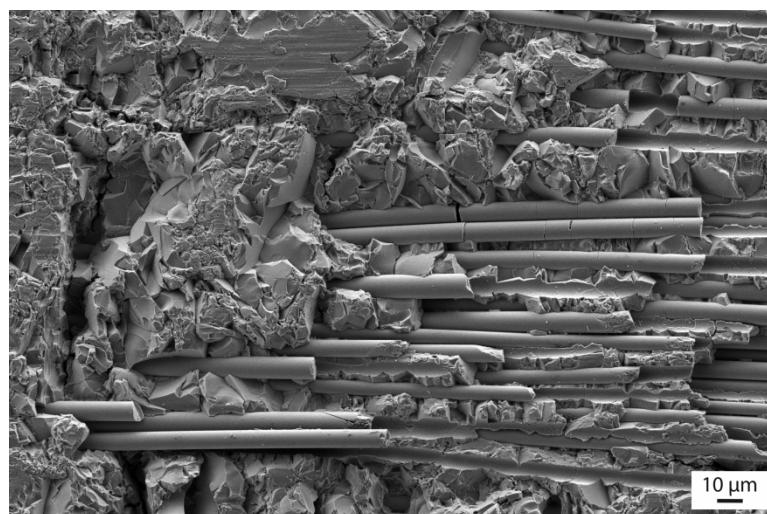
Für die Prozessuntersuchungen und werkstofflichen Experimente wurden unterschiedliche Substrat- und Beschichtungswerkstoffe genutzt, die hier aufgeführt werden.

#### 4.1.1 Substratmaterialien

Als Substratmaterial wurde hauptsächlich monolithisches  $\alpha$ -SiC genutzt, für einen Teil der Validierungsexperimente wurden Schichten auf SiC/SiCN-CMC abgeschieden und getestet. Für Prozessuntersuchungen, insbesondere für die Experimente aus Kapitel 4.2.3 und wenige Glühuntersuchungen (Kapitel 4.3.4), wurde zudem auf geschliffene Flachproben aus Korund zurückgegriffen. Für die Parameterstudie zur Abscheidung von Yttriummonosilikat von einem keramischen Target wurden Silizium-Wafer als Substratmaterial genutzt.

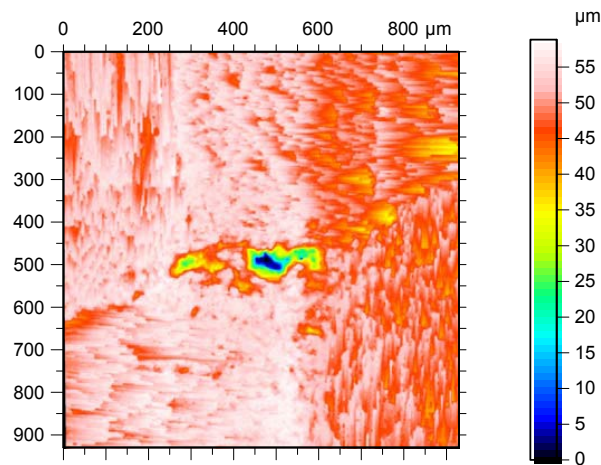
#### SiC/SiCN-CMC

Das in dieser Arbeit genutzte CMC ist ein mittels PIP hergestellter SiC/SiCN-Werkstoff (DLR-BT, Charge IP707). Die Fasern sind unbeschichtet, die Matrix besteht aus  $\beta$ -SiCN mit einer offenen Porosität von 4,3 Vol.-%.



**Abbildung 11** REM-Aufnahme auf die geschliffene SiC/SiCN-Oberfläche zeigt drei Merkmale: Fasern, Matrix und Vertiefungen

Verbundwerkstoffe wie CMCs stellen für die Beschichtungstechnologien der *line-of-sight* Verfahren wegen ihrer inhomogenen Oberfläche eine große Herausforderung dar. An der Oberfläche befinden sich neben angeschnittenen Fasern und Matrix auch Knotenpunkte von Faserbündeln (Abbildung 11 und Abbildung 12). Diese Knotenpunkte haben einen Durchmesser von etwa 100 - 300  $\mu\text{m}$  und sind circa 50 - 60  $\mu\text{m}$  tief. In diesen geometrisch sehr ungünstigen Stellen ist eine lückenlose und homogene Schichtabscheidung nur schwierig zu realisieren. Neben diesen besonderen Herausforderungen stellt die nicht kommerzielle Verfügbarkeit und schwankende Qualität von in der Entwicklung befindlichem SiC/SiC-Material eine Hürde dar.



**Abbildung 12** Profil eines Knotenpunkts der geschliffenen SiC/SiCN-CMC-Oberfläche (hergestellt von DLR-BT, Stuttgart, Charge IP 707)

### Monolithisches $\alpha$ -Siliziumkarbid

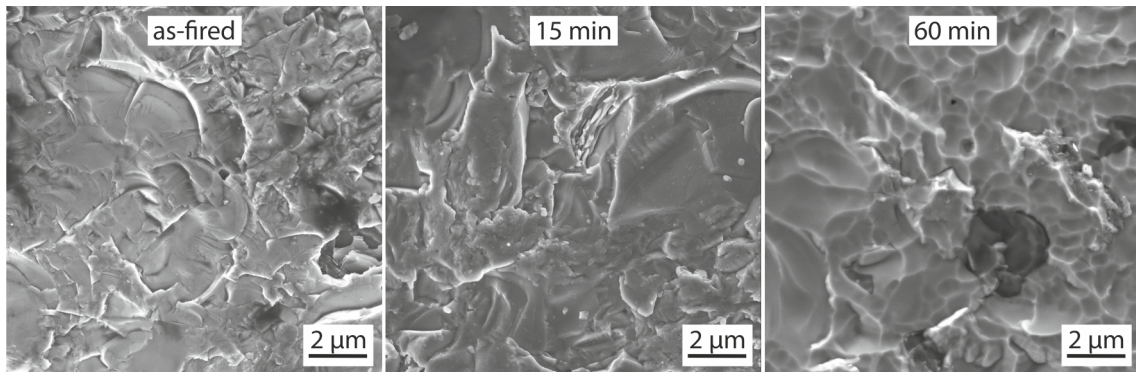
Um Reproduzierbarkeit, Quantität und belastbare experimentelle Ergebnisse erzielen zu können, wurde ein Hauptteil der Untersuchungen auf monolithischem  $\alpha$ -Siliziumkarbid ( $\alpha$ -SiC) durchgeführt. Es unterscheidet sich neben seiner kristallographischen Struktur in weiteren Punkten vom SiC/SiC-CMC: homogene Oberflächenstruktur ( $R_a = 0,3 \mu\text{m}$ ) und keine offene Porosität oder angeschnittene Poren auf der Oberfläche. Folgende Eigenschaften gibt der Hersteller (CoorsTek GmbH, Mönchengladbach, Deutschland) der SiC-Substrate (*Hexoloy SA*) an:

**Tabelle 4** Herstellerangaben ausgewählter Materialeigenschaften von *Hexoloy SA*

Eigenschaft	Wert
Chemische Zusammensetzung	SiC
Dichte	3,1 g/cm <sup>3</sup>
E-Modul bei RT	430 GPa
Wärmeausdehnungskoeffizient RT-700°C	4,02 · 10 <sup>-6</sup> /K
Bruchzähigkeit	4,6 MPa·m <sup>1/2</sup>
Querkontraktionszahl	0,14
Porenvolumen	-

Die Substratoberfläche von *Hexoloy SA* (Abbildung 13) ist nicht ideal glatt. Zu sehen ist eine Oberfläche, die als Ganzes weitgehend homogen ist, aber Merkmale einer technischen Oberflä-

che hat. Zu erkennen ist eine recht scharfkantige Struktur mit klaren Kanten auf sub-Mikrometer Skala. Vor der Beschichtung wurde die Substratoberfläche mit Argonionen geätzt, der Effekt dieses Vorgangs auf die Oberflächenstruktur ist für 15 und 60 Minuten Dauer abgebildet. Nach 15 Minuten tritt eine leichte Kantenabflachung ein, die Strukturkontraste sind gegenüber dem *as-fired* Zustand etwas schwächer. Die charakteristischen Merkmale der ursprünglichen Oberfläche sind aber noch gut zu erkennen. Anders sieht es nach 60-minütiger Ätzdauer aus. Hier hat die Oberfläche ihre ursprüngliche Struktur komplett verloren und weist nun die typischen Merkmale einer zerstäubten Oberfläche, die konkaven Gräben, auf.



**Abbildung 13** REM-Aufnahmen aus der Draufsicht auf die Oberfläche des  $\alpha$ -SiC Substrats in den Zuständen: *as-fired*, nach 15 Minuten und 60 Minuten  $\text{Ar}^+$ -Ionen ätzen bei -500 V BIAS-Spannung

Da PVD-Verfahren abbildende Beschichtungsverfahren sind, hat die Substrattopographie einen maßgeblichen Einfluss auf die Mikrostruktur. Bei gleichen Prozessparametern würde sich die Schicht zwischen den drei gezeigten Oberflächenzuständen sichtbar voneinander unterscheiden. Da eine 60-minütige Ätzdauer unüblich und zu lang ist, wurden alle Schichten auf für 15 Minuten geätzten Oberflächen abgeschieden. Alle Proben wurden vor der ersten Beschichtung in einer fünfstufigen Reinigungsstrecke gereinigt. Die Ätzparameter sind Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tabelle 5** Verwendete Parameter zum  $\text{Ar}^+$ -Plasmaätzen vor jeder Beschichtung in der jeweiligen Anlage

Anlage	Druck [mbar]	Argonfluss [sccm]	BIAS [-V]	Pulsfrequenz [kHz]	Pulsdauer [ $\mu\text{s}$ ]
Z400	$5 \cdot 10^{-2}$	10	500	250	1,5
IMPAX	$5 \cdot 10^{-3}$	300	500	100	1

#### 4.1.2 Targetwerkstoffe

Die hier genutzten Targetwerkstoffe sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Einige Eigenschaften der metallischen Elemente sind in Tabelle 7 aufgelistet. Für die Si-BC Beschichtungen wurden zwei Si-Targets genutzt. Für die Herstellung der  $\text{HfO}_2$ -verstärkten BCs wurde an einer Kathode anstelle eines Si-Targets ein  $\text{HfO}_2$ -Target eingebaut. Für die reaktiven Beschichtungen wurde an einer Kathode ein Si-Target, an der anderen Kathode ein Y- oder Yb-Target eingebaut. Für die Herstellung der YMS-Schichten mit HF-Magnetronsputtern wurde ein  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ -Target eingebaut.

**Tabelle 6** Chemische Reinheit der Targetwerkstoffe

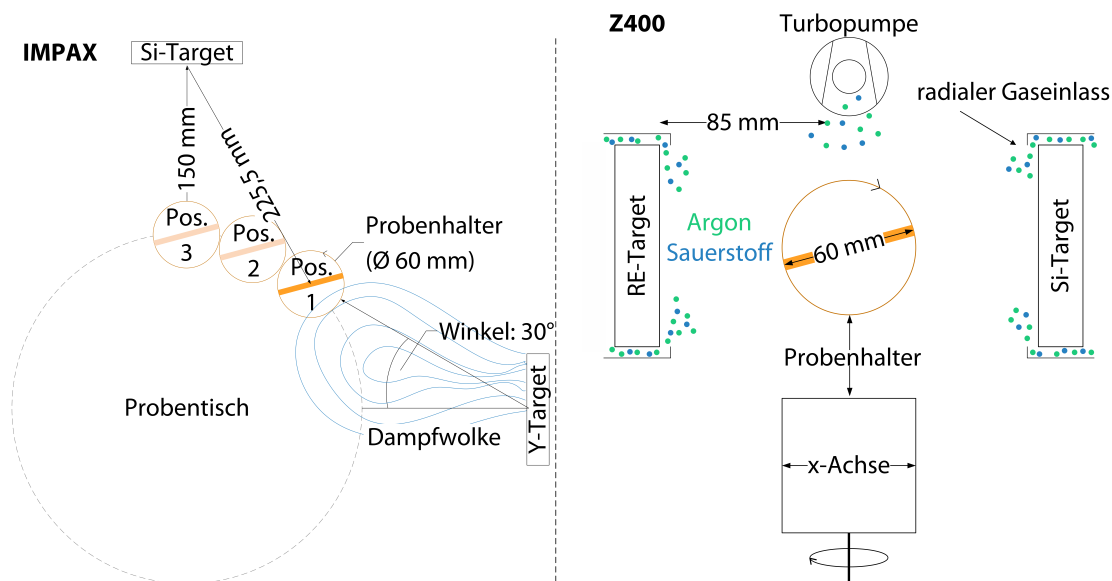
Element	Anlage	Hersteller	Reinheit [%]
Si	beide	Evochem	99,999
Y	Z400	Evochem	99,9
Y	IMPAX	Sindlhauser	99,9
Yb	Z400	Sindlhauser	99,9
HfO <sub>2</sub>	Z400	Sindlhauser	99,99
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Z400	Sindlhauser	99,9

**Tabelle 7** Eigenschaften der metallischen Targetwerkstoffe

Element	Schmelzpunkt [°C]	Atommasse [u]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Elektronegativität (nach Pauling)
Si	1410	28	2,336	1,74
Y	1526	89	4,472	1,22
Yb	824	173	6,973	1,1

## 4.2 Beschichtungsanlagen und Beschichtungsparameter

Als PVD-Beschichtungsanlagen wurden zwei Magnetronsputteranlagen, die *Z400 2Z/RF* und die *IMPAX 1000 HT* (beide Systec Vacuum Coating Systems GmbH, Karlstadt, Deutschland) genutzt. Ferner bezeichnet als *Z400* und *IMPAX*. Die jeweiligen geometrischen Verhältnisse sind in Abbildung 14 abgebildet. Durch die Probenrotation und die Anordnung schwankte der Beschichtungsabstand der äußersten Probe zum Targetmittelpunkt zwischen 90 mm bei 0° und 55 mm bei 90° zwischen Probenoberfläche und Targetnormale (*Z400*). In der *IMPAX* relativierte sich der Einfluss der Probenrotation auf den Abstand wegen der verlängerten Target-Substrat Abstände. Auch in der *IMPAX* rotierten die Proben an einer festen Position.

**Abbildung 14** Vergleich der geometrischen Verhältnisse und der Probenanordnung in den Beschichtungskammern der *IMPAX* (links) und in der *Z400* (rechts)

Die Targets der *Z400* sind kreisförmig und haben einen Radius von 5 cm, was einer Fläche von circa 78,54 cm<sup>2</sup> entspricht. Die Targets der *IMPAX* sind rechteckig und mit einer Fläche von 200 cm<sup>2</sup> (20 cm · 10 cm) damit um den Faktor 2,55 größer als die der *Z400*. Hinter den Kathoden der *IMPAX* sind Spulen montiert, die das B-Feld der Permanentmagnete durch einen hohen Spulenstrom bis 250 A in den Rezipienten hinein vergrößern (*Booster*) und somit die Erosionsrate und auch die Ionisationsrate der zerstäubten Atome erhöhen können.

### Besonderheiten der IMPAX für das reaktive Magnetronsputtern

Die geometrischen Eigenschaften der *IMPAX* weichen erheblich von denen der *Z400* ab. Der Rezipient und damit die Kammerwand sind größer und auch der Target-Substrat-Abstand ist verlängert (Abbildung 14). Hierdurch vergrößert sich die *collecting area*  $A_C$ . Außerdem gibt es die Möglichkeit den Sauerstofffluss ( $\phi_{O_2}$ ) mit dem verbauten Massenspektrometer über den  $p_{O_2}$  zu regeln. Daher wird der bei der *IMPAX* der Sauerstoff in Prozent (%) und nicht in Standardkubikzentimeter (sccm) angegeben. Eine zusätzliche Möglichkeit, den Prozess zu stabilisieren bietet die *pulsed-DC*-Versorgung, wodurch (Micro-)Arcing bei geeigneter Parameterwahl unterbunden werden kann.

Da es bei der reaktiven Schichtabscheidung einen Einfluss der Pumpleistung der Turbopumpen auf das Hystereseverhalten gibt, die das Hochvakuum aufrechterhalten, ist dieser Parameter wichtig. Die Pumpleistung in der *IMPAX* ist im Vergleich zur *Z400* um den Faktor zehn höher (Tabelle 8), was sich positiv auf die Hysterese auswirken kann (Kapitel 2.5.2).

**Tabelle 8** Pumpleistungen und Volumenströme beider Anlagen (angenommener Prozessdruck: 0,41 Pa). Die Auslastung ist das Verhältnis von Sauerstofffluss zu Pumpleistung

Anlage	Pumpleistung [10 <sup>3</sup> l/min]	$\phi_{O_2, Max}$ [10 <sup>3</sup> l/min] / [sccm]	$\phi_{Ar}$ [10 <sup>3</sup> l/min] / [sccm]	Auslastung O <sub>2</sub> [%]	Auslastung gesamt [%]
Z400	16,2	2,97 / 12	5,19 / 21	18,3	50,4
IMPAX	186	6,43 / 26	74,14 / 300	3,5	43,3

## Beschichtungsparameter

In dieser Arbeit wurde eine Reihe an Beschichtungen und Beschichtungsexperimenten durchgeführt. Eine Übersicht über alle Varianten und ausgewählte Parameter ist Tabelle 9 gegeben. Detaillierte Informationen zu jedem Varianten-Block werden in den nächsten Kapiteln geliefert.

**Tabelle 9** Übersicht über alle Beschichtungsvarianten und einiger Prozessparameter – zu einer Untersuchung gehörende Beschichtungen sind in einem Block zusammengefasst

Variante	Schicht	Anlage	$t$ [h:mm]	$p_{\text{gesamt}}$ [Pa]	$T_{\text{Substrat}}$ [°C]
S1	Si	Z400	02:30	0,4	120
S2	Si	Z400	02:30	0,4	400 (Heizung)
S3	Si	Z400	02:30	0,4	120
S4	Si	Z400	02:30	0,4	400 (Heizung)
S5	Si	Z400	02:30	0,4	120
H1	40 Si - 60 HfO <sub>2</sub>	Z400	05:00	0,45	120
H2	64 Si - 36 HfO <sub>2</sub>	Z400	06:30	0,45	120
HF-P1	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Z400	04:00	0,1	120
HF-P2	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Z400	04:00	0,5	130
HF-P3	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Z400	04:00	0,9	130
HF-P4	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Z400	04:00	7,2	160
Kammerdruck Yttrium	Y-Si-O	Z400	-	±	150
Kammerdruck Ytterbium	Yb-Si-O	Z400	00:20	±	150
DC+HF-Versorgung	Y-Si-O	Z400	-	0,41	150
Stickstoff	Y-Si-O	Z400	-	0,41	150
Prozessfenster Yttrium	Y-Si-O	Z400	01:00	0,41	150
Hysterese Yttrium	Y-Si-O	Z400	-	0,41	150
Prozessfenster Ytterbium	Yb-Si-O	Z400	00:20	0,41	150
Hysterese Ytterbium	Yb-Si-O	Z400	-	0,41	150
Indikator Temperatur	Y-O	Z400	-	0,41	±
Stöchiometrie Ortsabhängigkeit	Y-Si-O	Z400	02:00	0,41	150
Prozesskurve mit <i>pulsed</i> -DC	Y-Si-O	IMPAX	-	0,52	150
Chemie als $f(p_{\text{O}_2})$ & $f(P_{\text{Si,Y}})$	Y-Si-O	IMPAX	00:30	0,52	150
Chemie als $f(P_Y)$	Y-Si-O	IMPAX	00:30	0,52	150
Bo1	Y-Si-O	IMPAX	04:00	0,52	150
Bo2	Y-Si-O	IMPAX	04:00	0,52	150
Bo3	Y-Si-O	IMPAX	04:00	0,52	450 (Heizung)
Bo4	Y-Si-O	IMPAX	02:00	0,52	200 (Heizung)
YDS-Ox	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	01:00	0,41	150
YMS-Ox	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5-x</sub>	Z400	01:00	0,41	150
YbDS-Ox	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	01:30	0,41	150
YDS-K1	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	02:00	0,41	150
YDS-K2	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	01:30	0,41	150
YDS-K3	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	02:00	0,41	150
YDS-K4	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	IMPAX	07:10	0,52	150
YDS→YMS	gradiert	IMPAX	09:10	0,52	150
YMS-K1	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5-x</sub>	Z400	02:00	0,41	150
YMS-K2	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5-x</sub>	Z400	02:00	0,41	150
YMS-K3	Y <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub> - Y <sub>2</sub> SiO <sub>5-x</sub>	Z400	02:00	0,41	150
EBC-A1	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	02:00	0,41	140-160
EBC-A2	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5-x</sub>	Z400	02:30	0,41	180-190
EBC-B1	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	IMPAX	07:10	0,52	70-130
EBC-B2	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	IMPAX	04:30	0,52	80-155
EBC-C1	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	Z400	01:30	0,41	100
EBC-C2	Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5-x</sub>	Z400	02:00	0,41	110

### 4.2.1 Abscheidung von Silizium

Eigene Voruntersuchungen [64] zeigten eine Tendenz der Si-BC, interkolumnare Zwischenräume auszubilden, in welchen es bei einer Glühung an Luft zu verstärkter Oxidation kommt. Daher wurde untersucht, inwieweit eine Variation ausgewählter Beschichtungsparameter hierauf Einfluss nehmen kann. Hierzu wurden fünf unterschiedliche Varianten (Tabelle 11) mittels DC-Magnetronspütern in der Z400 auf monolithischem  $\alpha$ -SiC (*Hexoloy SA*) der Geometrie  $2 \cdot 2 \cdot 0,4 \text{ cm}^3$  einseitig von zwei Quellen mit Siliziumtargets abgeschieden. Die allgemeinen Beschichtungsparameter (Tabelle 10) wurden für alle Varianten konstant gehalten.

Bevor die Proben der Varianten S1 - S5 im *Furnace-Cycle-Test* (FCT) (Kapitel 4.3.1) getestet wurden, fand eine einstündige Kristallisationsglühung bei  $900^\circ\text{C}$  (10 K/min) statt.

Für alle weiteren Beschichtungssysteme in den Folgekapiteln 7 und 8, falls nicht anderweitig genannt, wurden Si-BC der Variante S1 verwendet.

**Tabelle 10** Allgemeine Prozessparameter zur Abscheidung von Si-BC mit der Z400

Abstand Target-Rotationsachse [mm]	85
Rotationsgeschwindigkeit Substrat [ $\text{min}^{-1}$ ]	10
Prozessdruck [Pa]	0,4
Argonfluss [sccm]	21
Targetleistung (x2) [W]	750
Effektive Beschichtungszeit [h]	2,5

**Tabelle 11** Variierte Prozessparameter zur Abscheidung der fünf Si-BC Varianten

Variante	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$U_{\text{DC-BIAS}}$ [-V]
S1	120	0
S2	400	0
S3	120	100
S4	400	100
S5	120	400

### 4.2.2 Abscheidung von hafniumoxidverstärktem Silizium

Die einlagigen Proben der hafniumoxidverstärkten BCs für die Untersuchungen im thermozyklischen Oxidationstest wurden auf  $\alpha$ -SiC Substraten der Abmessung  $1 \cdot 1 \cdot 0,4 \text{ cm}^3$  in der Z400 abgeschieden. Die Prozessparameter sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 zusammengefasst. Diese Proben wurden im Rahmen der Anfertigung einer Masterarbeit von Anton [178] für die experimentelle Untersuchung genutzt. Alle in dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen sowie Rohdaten verschiedener Untersuchungen für die einlagigen Systeme entstanden im Rahmen dieser Abschlussarbeit.



**Tabelle 12** Allgemeine Prozessparameter zur Herstellung der hafniumoxidverstärkten Si-BC

Abstand Target-Rotationsachse [mm]	85
Rotationsgeschwindigkeit Substrat [ $\text{min}^{-1}$ ]	20
Prozessdruck [mbar]	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Argonfluss [sccm]	7,5
Sauerstofffluss [sccm]	0,2
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	110-130

**Tabelle 13** Spezielle Prozessparameter zur Herstellung der hafniumoxidverstärkten Si-BC

Variante	Zusammensetzung [mol-%]	$t$ [h]	$P_{\text{DC, Si}}$ [W]	$P_{\text{DC, HfO}_2}$ [W]	$P_{\text{HF, HfO}_2}$ [W]	$d_{\text{Doppellage}}$ [nm/U]	$d_{\text{Schicht}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
H1	40 Si - 60 HfO <sub>2</sub>	5	400	35	450	1,7	9,9
H2	64 Si - 36 HfO <sub>2</sub>	6,5	400	20	225	1,6	12,8

Die Proben wurden auf einer der großen Flächen einseitig beschichtet, wobei die Kanten durch den Probenhalter teilweise abgedeckt waren. Die Temperatur wurde nicht aktiv durch eine zugeschaltete Heizung geregelt. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde auf den maximalen Wert der Anlage ( $20 \text{ min}^{-1}$ ) eingestellt, um möglichst dünne Nanolagen beider Materialien abzuscheiden. Die Targetleistungen von Oxid und Silizium sowie das Verhältnis dieser zueinander haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die Lagendicke und damit auf die Homogenität der abgeschiedenen Schichten. Die in Tabelle 13 angeführten chemischen Zusammensetzungen der Schichtvarianten beziehen sich auf den *as-coated*-Zustand (AC), die im Querschliff mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Kapitel 4.4.1) bestimmt wurden. Zur Bestimmung der Zusammensetzungen wurden die Kationenverhältnisse herangezogen.

### 4.2.3 Abscheidung von Yttriummonosilikat mit HF-Magnetronspattern

Die YMS-Schichten vom keramischen Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-Target für die Untersuchungen in Kapitel 6.1 wurden in der Z400 hergestellt. Als Substratmaterial wurden Siliziumwafer genutzt, die in 60 mm Abstand von der Targetoberfläche stehend vor einer Quelle mit einer Targetleistung von 400 W im HF-Betriebsmodus für jeweils vier Stunden beschichtet wurden. Es wurden vier Beschichtungsläufe durchgeführt, bei denen die zuvor genannten Parameter konstant gehalten und der Kammerdruck über den Argonfluss bzw. Ventildrosseln variiert wurden (Tabelle 14).

**Tabelle 14** Prozessparameter der Abscheidung von Yttriummonosilikat vom keramischen Target mit HF-Magnetronspattern

Variante	$\phi_{\text{Ar}}$ [sccm]	Drossel [%]	$p$ [Pa]
HF-P1	5	0	0,1
HF-P2	26	0	0,5
HF-P3	50	0	0,9
HF-P4	30	40	7,2

Mit Variante HF-P2 wurde eine Beschichtung auf einer Siliziumschicht (Variante S1) hergestellt. Diese Probe (YMS-Si) stand in 60 mm Abstand vor dem YMS-Target, die Beschichtungs-

dauer betrug 6:10 h. Diese Probe wurde genutzt, um die Evolution der YDS-Formation an diesem Interface bei 1250°C über der Zeit zu dokumentieren (Kapitel 7.4.2). Dieses Experiment diente dazu, die notwendige Lagendicke der REDS-Zwischenschicht zur Unterdrückung dieser Reaktion ermitteln zu können. Wie aus *Leisner et al.* [64] hervorgeht, ist diese Reaktion schädlich für die strukturelle Integrität.

#### 4.2.4 Untersuchungen zum Einfluss von Stellgrößen im Prozess auf die reaktive Abscheidung von Seltenerdensilikaten

Für alle Experimente wurde in beiden Anlagen die Für diese Experimente in der *Z400* betrug der Target-Substrat-Abstand 85 mm zur Rotationsachse, die Rotationsgeschwindigkeit 20 min<sup>-1</sup>. Der Druck im Rezipienten lag zu Beginn jedes Experiments unter 0,002 Pa. Falls nicht anders notiert, lag der Argonfluss während der Beschichtung bei 21 sccm ( $p_{Ar} = 0,41$  Pa), der Rezipient wurde nicht zusätzlich geheizt, wodurch sich allein durch den Prozess eine Temperatur um 150°C einstellte (Thermoelement in direkter Substratnähe). Für die Aufzeichnung der Hysteresen (Entladespannung am RE-Target) wurde der  $\phi_{O_2}$  jeweils für mindestens 30 s beibehalten.

**Tabelle 15** Parameter der Experimente zur Untersuchung des Prozessverhaltens beim reaktiven Magnetronspattern in der *Z400*;  $\pm$  indiziert variierte Parameter. Wurden bei den Experimenten zusätzlich dünne Lagen bei konstanten Verhältnissen abgeschieden, ist die Zeit  $t$  für die Abscheidedauer jeder einzelnen Lage vermerkt.

Kurzbeschreibung des Experiments	$P_{DC, Si}$ [W]	$P_{DC, RE}$ [W]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	$t$ [h:mm]	Bemerkung
Kammerdruck Yttrium	600	600	$\pm$	-	$\phi_{Ar}$ : 30 & 50 sccm
Kammerdruck Ytterbium	600	300	$\pm / 7,8$	0:20	$\phi_{Ar}$ : 30, 40 & 50 sccm
DC+HF-Versorgung	200	200	$\pm$	-	$P_{Y, HF}$ : 0, 50 & 200 W
Stickstoff	600	600	$\pm$	-	$\phi_{N_2}$ : 4, 7 & 10 sccm
Prozessfenster Yttrium	$\pm$	$\pm$	$\pm$	1:00	$P_{Y, Si}$ : je 200 W & je 400 W
Hysterese Yttrium	$\pm$	600	$\pm$	-	$P_{Si}$ : 450 W & 550 W
Prozessfenster Ytterbium	700	$\pm$	$\pm$	0:20	$P_{Yb}$ : 200, 300 & 400 W
Hysterese Ytterbium	700	$\pm$	$\pm$	-	$P_{Yb}$ : 200, 300 & 400 W
Indikator Temperatur	-	600	$\pm$	-	ohne Rotation
Stöchiometrie Ortsabhängigkeit	600	670	7	2:00	-

Für die Experimente in der *IMPAX* wurde, sofern nicht anders angegeben, für alle Proben die geometrische Anordnung aus Abbildung 14 – links – auf der Position 1 genutzt. Damit war der mittlere Target-Substrat-Abstand im Vergleich zur *Z400* um 165 % verlängert. Die Proben wurden einfach – ohne Subrotation – bei maximalen 19 min<sup>-1</sup> rotiert. Der Druck im Rezipienten lag zu Beginn jedes Experiments unter 0,0005 Pa, der Prozessdruck während der Beschichtung bei 0,52 Pa ( $\phi_{Ar} = 300$  sccm). Falls nicht anders angegeben, wurde der Rezipient nicht zusätzlich geheizt, die übliche Prozesstemperatur lag in Substratnähe zwischen 140°C und 160°C. Für die *pulsed*-DC-Energieversorgung an beiden Quellen wurde, sofern nicht anderweitig vermerkt, eine Frequenz von  $f = 70$  kHz und eine Totzeit von  $\tau_{off} = 5$   $\mu$ s genutzt. Dies entspricht einem Tastgrad von 65 %. Der Sauerstofffluss wurde mit einem Massenspektrometer über den  $p_{O_2}$

geregelt. Der Wert hierfür konnte in (nicht kalibrierten) Prozentwerten eingestellt werden. Die einzelnen Experimente und Parameter sind in der Tabelle 16 aufgelistet.

**Tabelle 16** Parameter der Experimente zur Untersuchung des Prozessverhaltens beim reaktiven Magnetronspütern in der *IMPAX*

Kurzbeschreibung des Experiments	$P_{DC, Si}$ [kW]	$P_{DC, Y}$ [kW]	$p_{O_2}$ [%]	$t$ [h:mm]	Bemerkung
Prozesskurve mit <i>pulsed</i> -DC	1,1	1,0	$\pm$	-	Versorgung an Y-Quelle bei drei Runs: DC, 100 kHz/3 $\mu$ s, 70 kHz/5 $\mu$ s
Chemie als $f(p_{O_2})$ & $f(P_{Si,Y})$	1,1/0,8	1,4/1,7	11/13//15/13	0:30	4 Variant. (2 pro $P_{Si,Y}$ ) 70 kHz/5 $\mu$ s
Chemie als $f(P_Y)$	1,1	$\pm$	11	0:30	$P_Y$ : 1,1/1,2/1,7/2,0 kW 70 kHz/5 $\mu$ s

Für die Experimente mit Substrat-BIAS und *Booster* wurden für die einzelnen Beschichtungen die Parameter aus 0 verwendet. Für das Substrat-BIAS wurde eine *pulsed*-DC-Versorgung bei einer Frequenz von 250 kHz und einer Totzeit von 1  $\mu$ s genutzt. Die Quellen wurden ebenfalls mit *pulsed*-DC betrieben. Es wurden zwei *Booster*-Quellen bei 250 A Leistung betrieben. Deren Magnetfelder waren parallel angeordnet, so dass die Elektronen den Rezipienten unidirektional vom Silizium- zum Yttriumtarget durchquerten.

**Tabelle 17** Parameter beim reaktiven Magnetronspütern mit *Booster* in der *IMPAX*. ( $P_{DC, Si} = 1,1$  kW,  $p_{O_2} = 11$  %). Positionen wie in Abbildung 14,  $d_Y$  bezeichnet den Abstand zum Yttriumtarget.

Booster Run	$P_{DC, Y}$ [kW]	Position	$d_{Y-Target}$ [%]	$d_{Y-Target}$ [mm]	$U_{DC, BIAS}$ [-V]	$t$ [h:mm]	$T$ [°C]
Bo1	1,2	1	100	225,5	50	4:00	150
Bo2	1,2	2	136	306,7	100	4:00	150
Bo3	1,2	3	180	405,9	100	4:00	450 (Heizung)
Bo4	1,5	3	180	405,9	50	2:00	200 (Heizung)

#### 4.2.5 Abscheidung von RE-Si-O-Schichten für die Untersuchungen der Oxidation, Kristallisation und Phasenbildung

Für die Experimente in Kapitel 7 wurden verschiedene Schichten hergestellt. Deren Herstellungsparameter sind hier aufgelistet.

Für die Oxidationsversuche in Kapitel 7.1.1 zur Bestimmung der Reaktionskinetik realer Schichten wurden auf  $Al_2O_3$ -Substraten drei Varianten mit der *Z400* hergestellt. Die Beschichtungsparameter waren:

**Tabelle 18** Bezeichnung der in Kapitel 7.1.1 für die Oxidationsversuche der substöchiometrisch oxidierten Schichten verwendeten Schichtvarianten und ihre Herstellungsparameter

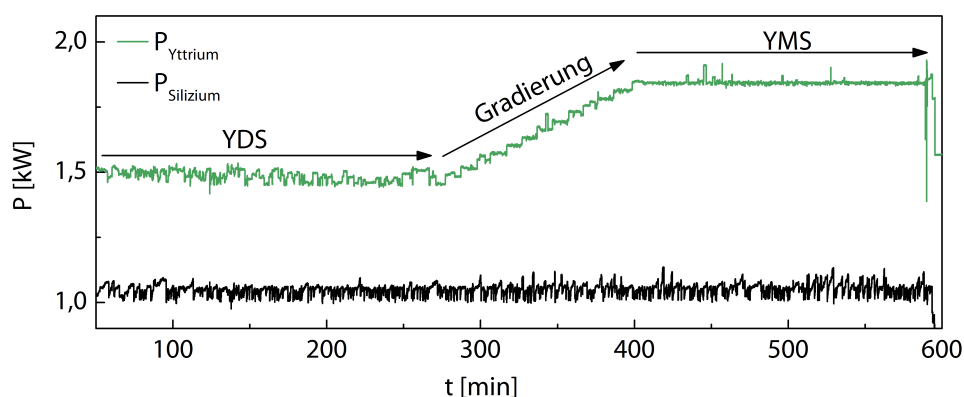
Variante	$P_{DC, Si}$ [W]	$P_{DC, RE}$ [W]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	$t$ [h:mm]
YDS-Ox	660	600	8,5	1:00
YMS-Ox	385	600	7	1:00
YbDS-Ox	300	700	8	1:30

Für die Untersuchungen der Kristallisation, Phasenbildung und Mikrostruktur in den Kapiteln 7.2, 0 und 7.4 wurden auf  $\alpha$ -SiC-Substraten Varianten mit den Parametern aus Tabelle 19 hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der so hergestellten Schichten ist an den jeweiligen Stellen in Kapitel 7 angegeben. Alle Schichten enthielten nach der Abscheidung geringe Anteile an Argon (0,3 At.-%). Die Schichten aus der Z400 enthielten zudem zu gleichen Anteilen Calcium und Fluor (je 0,4 At.-%), das aus dem Yttriumtarget entstammte.

**Tabelle 19** Bezeichnung der in Kapitel 7 untersuchten Schichten und Herstellungsparameter

Variante	Schicht	Anlage	$P_{DC, Si}$ [W]	$P_{DC, RE}$ [W]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	$t$ [h:mm]
YDS-K1	$Y_2Si_2O_{7-x}$	Z400	700	600	7,2	2:00
YDS-K2	$Y_2Si_2O_{7-x}$	Z400	650	600	7,5	1:30
YDS-K3	$Y_2Si_2O_{7-x}$	Z400	670	600	7,0	2:00
YDS-K4	$Y_2Si_2O_7$	IMPAX	1100	1200	20	7:10
YDS→YMS	gradiert	IMPAX	1100	1500-1850	18,5-22,5	9:10
YMS-K1	$Y_2SiO_{5-x}$	Z400	350	600	6,5	2:00
YMS-K2	$Y_2SiO_{5-x}$	Z400	430	600	7,5	2:00
YMS-K3	$Y_2O_{3-x} - Y_2SiO_{5-x}$	Z400	340	600	6	2:00

Die gradierte Schichtvariante YDS→YMS wurde mit zugeschaltetem *Booster* (250 A) und einem gepulsten Substrat-BIAS von -50 V betrieben. Das Leistungsprofil der Kathoden während dieser Abscheidung ist in Abbildung 15 zu sehen.

**Abbildung 15** Zeitlicher Verlauf der Targetleistungen für die Abscheidung der gradierten Y-Si-O-Schichtvariante YDS→YMS

#### 4.2.6 Abscheidung von doppelagigen Seltenerdensilikaten durch reaktives Magnetronspütern für die Validierungsexperimente

In die Schichtherstellung der Proben für die abschließenden Validierungsexperimente in Kapitel 8 flossen die in den Kapiteln 6 bis 8 gewonnen Erkenntnisse zur vorläufig optimalen Schichtherstellung ein. Es wurden drei unterschiedliche doppelagige keramische Schichtsysteme (Tabelle 20: EBC-A, -B und -C) auf einem Si-BC der Variante S1 (Tabelle 11) hergestellt. Alle Schichten wurden in separaten Beschichtungsläufen aufgebracht, teilweise wurden die Proben zwischen den Beschichtungen gegläht. Alle Proben mit gleicher Schichtvariante wurden im gleichen Beschichtungslauf hergestellt. Die Herstellungsrouten der Seltenerdensilikatschichten für die drei EBC-Systeme sind in Kapitel 7.5.4 in Tabelle 44 beschrieben.

Zusätzlich wurde auf den hafniumoxidverstärkten BCs H1 und H2 (Substrat:  $2 \cdot 2 \cdot 0,4 \text{ cm}^3$ ) YbDS (Tabelle 20 – Variante EBC-C1) abgeschieden. Diese wurden auch in Kapitel 8 getestet.

**Tabelle 20** Variantenbezeichnung der in Kapitel 8 untersuchten Einzellagen

Variante	Material	Anlage	Betriebsmodus
EBC-A1	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{7-x}$	Z400	DC-Magnetronspütern
EBC-A2	$\text{Y}_2\text{SiO}_{5-x}$	Z400	DC-Magnetronspütern
EBC-B1	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	IMPAX	pulsed-DC-Magnetronspütern
EBC-B2	$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	IMPAX	pulsed-DC-Magnetronspütern
EBC-C1	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_{7-x}$	Z400	DC-Magnetronspütern
EBC-C2	$\text{Yb}_2\text{SiO}_{5-x}$	Z400	DC-Magnetronspütern

Die Varianten A bis C wurden ohne externe Heizung und ohne zusätzlich angelegte BIAS-Spannung an den Proben hergestellt. Bei Variante B wurden die Kathoden mit einer gepulsten Spannungsversorgung mit einem Tastgrad von 85% betrieben ( $f = 70 \text{ kHz}$ ,  $t_{\text{off}} = 2 \mu\text{s}$ ). Der Sauerstofffluss wurde über den Sauerstoffpartialdruck geregelt. Schichtvariante EBC-A1 wurde zusätzlich auf einer Probe der Si-BC Variante S3 (Tabelle 11) abgeschieden, die in Kapitel 5.1.3 untersucht wurde.

**Tabelle 21** Prozessparameter zur Abscheidung der in Kapitel 8 untersuchten Einzellagen

Variante	$P_{\text{Si}}$ [W]	$P_{\text{RE}}$ [W]	$T$ [°C]	$t$ [h]	$\phi_{\text{Ar}}$ [sccm]	$\phi_{\text{O}_2}$ [sccm]	$p$ [Pa]	$\omega$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
EBC-A1	600	600	140-160	2	21	7	0,41	20
EBC-A2	390	600	180-190	2:30	21	6,5	0,41	20
EBC-B1	1100	1200	70-130	7:10	300	20	0,52	19
EBC-B2	1100	1750	80-155	4:30	300	23,7	0,52	19
EBC-C1	750	330	100	1:30	21	8	0,41	20
EBC-C2	700	400	110	2	21	8,5	0,41	20

### 4.3 Experimentelle Untersuchungen an den Schichten und Lebensdaueranalyse der Schichtsysteme

In den folgenden Abschnitten sind die an den beschichteten Proben durchgeführten Experimente und Tests beschrieben. Zur Lebensdaueranalyse wurden thermozyklische Oxidationstests und Tests im strömenden Wasserdampf bei Hochtemperatur durchgeführt, die hier näher beschrieben werden.

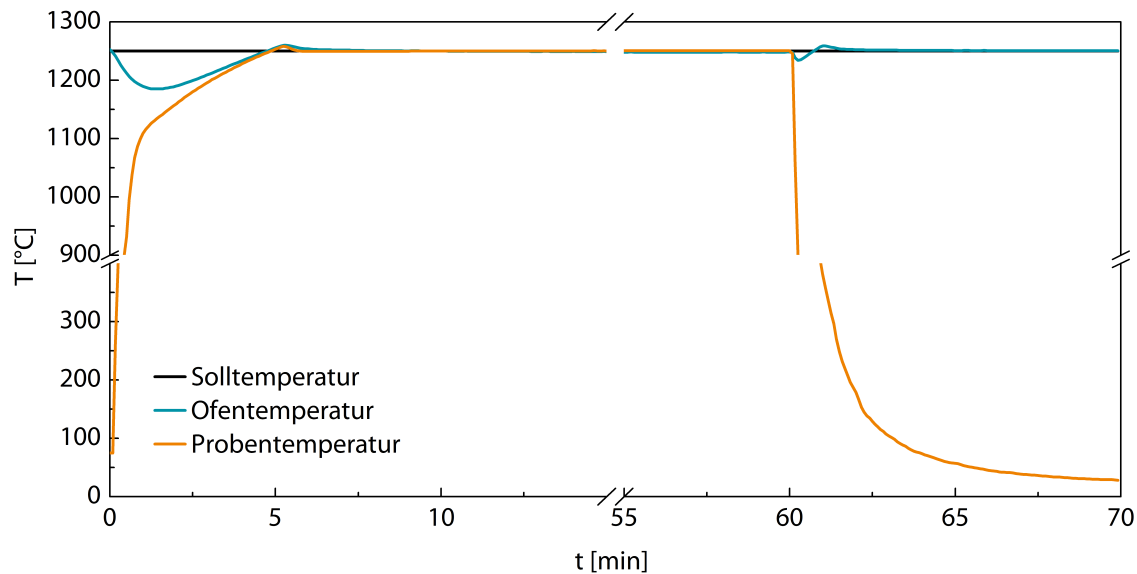
#### 4.3.1 Furnace-Cycle-Test

Das Anwendungsszenario des *Furnace-Cycle-Tests* (FCT) ist die Fluggasturbine. Die während Start und Landung auftretenden hohen Temperaturunterschiede (z.B. nach *engine shutdown*: rapide Abkühlung auf Umgebungstemperatur) induzieren durch unterschiedliche CTEs der verschiedenen Materialien eines EBC-Systems und dem SiC-basierten CMC-Substrat Dehnungen und damit Spannungen im System. Diese thermozyklische Belastung kann eine Oxidation und Rissbildung zur Folge haben, die die Schicht in ihrer Schutzfunktion negativ beeinflussen können. Um die potenzielle Schädigung der hier untersuchten Schichten und Schichtsysteme in Folge dieser Belastung untersuchen und beurteilen zu können, wurden Proben (Tabelle 22) in einem automatisierten Thermowechselofen (TWO) bis zu 1000 h getestet.

**Tabelle 22** Im TWO getestete Proben und Zeitpunkte, an denen Proben zur REM/XRD-Untersuchung entnommen wurden

Variante	10 h	20 h	50 h	100 h	300 h	500 h	1000 h
$\alpha$ -SiC							X
CMC							X
S1	X			X		X	X
S2	X			X			
S3	X			X			
S4	X			X			
S5	X			X			
H1	X	X	X	X	X	X	X
H2	X	X	X	X	X	X	X
H1+ EBC-C1	X			X		X	X
H2+ EBC-C1	X			X		X	X
EBC-A	X			X		X	X
EBC-B (+CMC)	X			X		X	X
EBC-C (+CMC)	X			X		X	X

Ein Prüfzyklus des FCT bestand aus einer 60-minütigen Heizphase bei 1250°C und einer anschließenden aktiven Kühlphase mit strömender Luft aus drei Ventilatoren auf eine Substrattemperatur von weniger als 40°C.



**Abbildung 16** Temperaturverläufe eines FCT-Zyklus; die Probentemperatur wurde an einer SiC-Probe mit Si-BC (Abmessung:  $1 \cdot 1 \cdot 0,4 \text{ cm}^3$ ) mit einem Thermoelement mit Probenkontakt bestimmt.

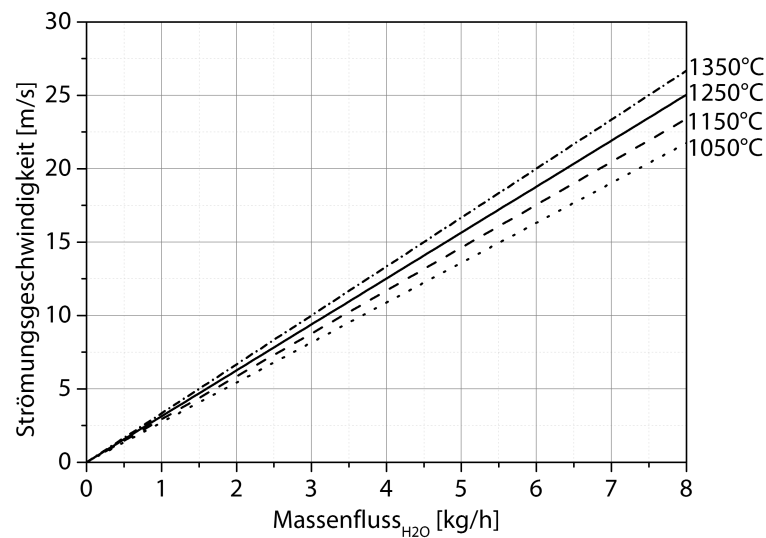
An den Proben der einlagigen BC Systeme S1, H1 und H2 wurden zusätzlich Gewichtsmessungen mit einer Mikrogrammwage *ME5-OCE* (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) durchgeführt. Hierzu wurden die teilweise mitbeschichteten Kanten und die Rückseiten der Proben mit einem Siliziumkarbid Schleifpapier der Körnung 320 gereinigt, um vergleichbare Oberflächen für alle Varianten sicherzustellen. Zusätzlich wird eine unbeschichtete SiC-Referenzprobe der gleichen Abmessung getestet. Anschließend wurde jede Probe mit einer Mikrometerschraube vermessen. Bis 100 h akkumulierter Testzeit wurden die Proben alle 10 h, danach alle 20 - 40 h gewogen. Beide Varianten wurden für bis zu 1000 h im FCT bei 1250°C getestet. Anschließend wurden sie mittels REM, XRD, FIB slice-and-view (H1 und H2) und TEM (H1) analysiert.

### 4.3.2 Korrosionstest im strömenden Wasserdampf

Die für eine Eignung eines EBC-Systems maßgebliche Eigenschaft ist dessen Fähigkeit, das Substratmaterial auf SiC-Basis vor Verflüchtigung durch einen korrosiven Angriff von strömendem Wasserdampf zu schützen. Für diese Untersuchungen wurde ein Versuchsaufbau gewählt, bei dem Probenmaterial einer strömenden Wasserdampfatmosfera von 100 % Sättigung bei sehr hohen Temperaturen von bis zu 1350°C ausgesetzt werden kann. Der prinzipielle Aufbau dieses Teststands ist in der Dissertation von *Eils* ([179] S.20 ff.) dargestellt. Er besteht aus einem Dampferzeuger *PS 100* (Stritzel Dampftechnische Geräte GmbH, Mühlheim/Ruhr, Deutschland), einem Rohrofen *LORA 1800-32-1000-1* (HTM Reetz GmbH, Berlin, Deutschland) und einer elektronischen Steuerungseinheit.

Zur Dampferzeugung wird auf 95°C vorgeheiztes Leitungswasser verwendet, das vorab durch einen Ionentauscher gepumpt wird. Mit Hilfe eines Ventils kann die zugeführte Dampfmenge ab etwa 1 kg bis 8 kg reguliert werden. In das Ofenrohr aus Korund mit einem Durchmesser von 32 mm wurde ein zusätzliches plasmagespritztes Yttriumoxidrohr (LWK PlasmaCeramic

GmbH, Wiehl, Deutschland) mit einer Wandstärke von 1 mm und einen Innendurchmesser von 28 mm eingesetzt. Es schützt die Ofenauskleidung vor Wasserdampfkorrosion. Durch diese Geometrie ergeben sich für verschiedene Dampfströme und Temperaturen folgende Strömungsgeschwindigkeiten (Abbildung 17), die nach dem idealen Gasgesetz berechnet wurden.



**Abbildung 17** Berechnete Strömungsgeschwindigkeit im Ofenrohr in Abhängigkeit von Dampfmenge und Temperatur

Die Proben hatten eine Geometrie von  $0,5 \cdot 1 \cdot 0,4 \text{ cm}^3$  und wurden mit Platindrähten so am Probenhalter fixiert, dass die beschichtete Fläche der Strömung in einem Winkel von  $45^\circ$  entgegenstand. Zur Temperaturregelung war auf Probenhöhe ein Thermoelement angebracht.

Oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  betrug die Aufheizrate bei allen Versuchen  $10 \text{ K/min}$ , die Abkühlrate lag bei  $20 \text{ K/min}$ . Unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  wurde die Wasserdampfzufuhr sukzessive zu-, bzw. abgeschaltet. Alle Proben wurden bei  $1250^\circ\text{C}$  und einer Dampfleistung von ca.  $3 \text{ kg/h}$ , also einer Strömungsgeschwindigkeit von knapp  $10 \text{ m/s}$ , getestet. Die in dieser Arbeit *Steam-Volatilization-Test* (SVT) genannte Schichtprüfung wurde mit folgenden Proben durchgeführt:

**Tabelle 23** Im SVT getestete Varianten

Variante	Schichtsystem	Testzeit [h]
EBC-A	SiC Si YDS YMS	2
EBC-B	SiC Si YDS YMS	2
EBC-C	SiC Si YbDS YbDS	2

### 4.3.3 Differential Scanning Calorimetry und Thermogravimetric Analysis

Das Oxidations- und Kristallisationsverhaltens von nur teilweise oxidierten RE-Si-O-Schichten wurde mit Hilfe einer Kombination aus *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und *Thermo-*



*gravimetric Analysis* (TGA) an einer *Jupiter STA 429* (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) untersucht. Untersucht wurden Y-Si-O- und Yb-Si-O-Pulver, die in der Z400 hergestellt wurden. Die Ausgangspulver (ca. 35 mg) wurden durch Ablösen einer Schicht nach akkumulierter Abscheidung aus verschiedenen Beschichtungsversuchen auf Kaptonfolie und anschließendem Mahlen gewonnen. Die Pulver wurden in einem Platintiegel an synthetischer Luft ( $O_2/N_2$ ) mit 10 K/min auf 1300°C aufgeheizt, die Abkühlkurven wurden nicht gemessen.

#### **4.3.4 Untersuchungen zur Oxidation, Kristallisation und Phasenbildung von RE-Si-O-Schichten**

Für die Gewichtsmessungen (Kapitel 7.1.1) wurden ca.  $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$  große  $Al_2O_3$ -Plättchen verwendet, deren exakte Größe individuell ausgemessen wurde, so dass eine normierte Gewichtsänderung bestimmt werden konnte. Die drei Proben (Tabelle 18) wurden bei Temperaturen ab 650°C (nur YbDS), bzw. ab 700°C zunächst in 30 Minuten, bei nur noch geringerer Massenänderung in 60 Minuten Intervallen gewogen. Die Proben wurden bis zu 10 h bei einer Temperatur geglüht oder bis es zu keiner weiteren nennenswerten Gewichtszunahme kam. Dann wurde die Temperatur um 50°C erhöht, die maximale Temperatur betrug 1100°C.

Die Proben wurden im vorgeheizten Ofen platziert und nach dem jeweiligen Zeitintervall (nach 30 min oder 60 min) herausgenommen und auf einer SiC-Platte an Luft abgeschreckt. Die Proben wurden in jedem Zustand dreimal mit einer Mikrogrammwaage *ME5-OCE* (Fa. Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) gewogen und daraus der Mittelwert gebildet.

Die verwendeten Glühparameter für die Glühuntersuchungen in den Kapiteln 7.2, 0 und 7.4 sind aus Gründen der Übersicht an der entsprechenden Stelle im Kapitel tabellarisch aufgeführt. Manche Proben wurden mit Heizraten von 1000 K/min erhitzt. Dies geschah im TWO, die Proben wurden in den vorgeheizten Ofen eingefahren (vergleiche Heizrate in Abbildung 16).

In Kapitel 7.4.2 ist für die Auslegung der REDS-Lagendicke die Breite der Reaktionszone zwischen REMS und Silizium BC von Interesse. Hierzu wurde die Probe YMS-Si (Kapitel 4.2.3) bei 1250°C für bis zu 400 h isotherm geglüht. Nach verschiedenen Untersuchungszeitpunkten zwischen 10 h und 400 h wurden Querschliffe angefertigt und die Breite der sich formenden YDS-Zone gemessen, dies geschah mit *ImageJ*. Dazu wurde die YDS-Zone an REM-Aufnahmen bei 10k-facher Vergrößerung durch eine Grauwerttrennung freigestellt und anschließend an jedem Punkt vermessen. Bis zu 100 h Auslagerung genügten zwei REM-Aufnahmen zur Analyse, da die YDS-Zone noch sehr homogen war. Später wurden >10 Aufnahmen ausgewertet.

### **4.4 Schichtcharakterisierung**

Die Schichtcharakterisierung wurde sowohl für die Prozessentwicklung und Konditionierung der Schichten, als auch für die Untersuchungen der Proben nach Tests genutzt. Die genutzten Untersuchungsmethoden sind nachfolgend beschrieben.

#### 4.4.1 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) für Phasenuntersuchungen der Schichten wurden mit zwei unterschiedlichen Röntgendiffraktometern durchgeführt, dem Modell *D5000* (Siemens AG, München, Deutschland) und dem Modell *D8 Advance* (Bruker Corporation, USA). Diese Geräte nutzen Cu-K $\alpha$  Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Die Messungen wurden im Theta-Zwei/Theta Modus in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt, also mit winkelabhängiger Eindringtiefe des Röntgenstrahls. Die vergleichsweise dünnen Schichten wurden daher – je nach chemischer Zusammensetzung – vom Strahl durchdrungen mit der Folge, dass Signale aus tiefer gelegenen Regionen auftauchten. In Abhängigkeit vom untersuchten Material und dem Untersuchungsziel wurden die Parameter Schrittweite und Messzeit pro Schritt angepasst. Die Schrittweite lag üblicherweise bei 0,02 °/step und die Messzeit pro Schritt zwischen fünf bis zehn Sekunden. Für Hochtemperaturdiffraktometrie am *D8 Advance* zur Detektion von Kristallisationsvorgängen und Phasenumwandlungen wurde die Hochtemperatur Ofenkammer *HTK 1200N* (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) genutzt. Die Auswertung erfolgte mit der Software *DIFFRAC.EVA 4.3* (Bruker Corporation, USA) sowie den Datenbanken *PDF 2000/2011* und *COD 2013*.

Aus den Diffraktogrammen der Yttriumsilikate in Kapitel 7 wurden mittels *Rietveld*-Methode die Phasenanteile in Volumenprozent berechnet. Als Software wurde *TOPAS 5* (Bruker Corporation, USA) genutzt. Die zur Phasenidentifikation genutzten Pattern aus den zuvor genannten Datenbanken waren:

**Tabelle 24** Genutzte XRD-Pattern zur Phasenidentifikation

Phase	Pattern
$\gamma$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PDF# 01-074-1994 COD# 9009430
$\alpha$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PDF# 38-0223 PDF# 01-076-9320 COD# 1528618
$\beta$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PDF# 38-0440 COD# 2013549
$\gamma$ -Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PDF# 42-0167 PDF#01-074-2163
X1-Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	PDF# 41-0004
X2-Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	PDF# 36-1476
Y <sub>4,67</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O	PDF# 30-1457
c-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PDF# 88-1040
$\beta$ -Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PDF# 82-0734 PDF# 01-072-0649
X2-Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	PDF# 70-1918
c-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PDF# 01-076-0161
Si	PDF# 77-2107 COD# 9008565
Cristobalite, low	PDF# 76-0935
Cristobalite, high	PDF# 76-0934

#### 4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen wurden in Draufsicht, an Bruchflächen oder an Querschliffen ausgeführt. Für REM-Aufnahmen aller Proben im Querschliff wurden metallographische Schliffe angefertigt. Die Proben mit keramischer Schicht wurden trocken, die mit Siliziumschicht nass mit einer Diamanttrennscheibe bei einem Vorschub von 0,005 mm/s getrennt. Zum Schutz der Schicht wurden die Proben dann nach Bedarf mit einem Epoxy-Zweikomponentenkleber (Gatan Inc., Pleasanton, USA) und einem darauf liegenden SiC- oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen stabilisiert. Die Warmeinbettung in leitfähigen Kunststoff erfolgte bei 180°C und einem Druck von 25 bar für drei Minuten, der anschließend für zwei Minuten auf 50 bar erhöht wurde. Für die metallographische Präparation wurde ein Automat (*RotoPol-31* mit *RotoForce-4*, Struers GmbH, Willich, Deutschland) verwendet. Um die Sägekante zu beseitigen und die Rissentstehung in der Schicht zu minimieren, begann die Präparation mit einem Materialabtrag von 0,5 - 1 mm (Diamantplatte 20 µm Körnung) und einem Anpressdruck von 10 - 15 N. Anschließend wurde für zwei Minuten mit 10 N und einer 8 µm Diamantkörnung geschliffen, bevor eine zweiminütige Politur bei 10 N mittels 3 µm Diamantsuspension (Struers GmbH, Willich, Deutschland) erfolgte. Der Endpolitur mit einer wässrigen 0,05 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension (*MasterPrep*, Struers GmbH, Willich, Deutschland) folgte eine wässrige Reinigung mit Flüssigseife, welche mit einer Reinigung mit Wasser für zehn Minuten auf einem sauberen Poliertuch abgeschlossen wurde. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die Schliffe dünn mit Platin bedampft.

Die REM-Untersuchungen mit Sekundärelektronendetektoren (InLens und SE-2) und Rückstreudetektoren (*Angle Selective Backscatter* (AsB) und *Energy and Angle Selective Backscatter* (EsB)) wurden an einem *DSM Ultra 55* (Zeiss NTS, Wetzlar, Deutschland) durchgeführt. Für die energiedispersiven Röntgenanalysen (EDX) wurden ein Detektor (*INCA PentaFETx3*) und die Software *Aztec* der Firma Oxford Instruments (Abingdon, UK) genutzt. Die für verschiedene Materialien und Untersuchungsziele genutzten Beschleunigungsspannungen sind in Tabelle 25 aufgelistet. Zur Quantifizierung von Schichtmerkmalen (z.B. Porosität) wurde die Software *ImageJ* (Version 1.52n, National Institutes of Health, USA) verwendet. Dazu wurde die gesamte Schicht oder einzelne Bestandteile (z.B. einzelne Lagen oder Poren) freigestellt und komplett analysiert oder (z.B. einzelne Lagen) händisch vermessen.

**Tabelle 25** Verwendete Beschleunigungsspannungen für die EDX-Analyse und Bildgebung

Material	$U_{\text{Kathode}}$ [kV]
Y-Silikate	5/15
Yb-Silikate	15
Si	5
Hf-doped BC	15

Die Sauerstoffsättigung von Seltenerdensilikaten ist je nach Silikat zwischen 62,5 At.-% (REMS) und 63,6 At.-% (REDS) erreicht. Für die Bestimmung der Sauerstoffgehalte konnte nur auf das

EDX Analyseverfahren zurückgegriffen werden. Dieses überschätzt den Anteil der leichten Elemente im Bereich von wenigen Atomprozent. An Schichten (Querschliff) ergab sich für stöchiometrisches YMS etwa ein Wert um 65 At.-%, für YDS lag er bei circa 67 At.-%.

#### 4.4.3 3D-Gefügeanalyse mittels Dual-Beam-Slice-and-View Technik

Die 3D-Gefügeanalyse wurde für die die Rekonstruktion der Morphologie der beiden untersuchten hafniumoxidverstärkten Si-BCs genutzt. Die Dual-Beam-Slice-and-View Methode bezeichnet ein Verfahren, bei dem ein Probenbereich mittels Zweistrahlmikroskopsystem – also einem Focused Ion Beam (FIB) mit Galliumionen und einem REM mit Elektronenstrahl – untersucht wird. Hierbei wird von einem Bereich abwechselnd lagenweise eine REM-Aufnahme erstellt und eine Lage (10 nm) abgetragen. Die Analyse der 60 mol-% dotierten Hafniumoxid Variante wurde am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe an der Universität des Saarlandes, am Model *Helios NanoLab600* durchgeführt, die 30 mol-% dotierte Variante an einer *Dual Beam+ FIB Helios 600i* (beide FEI, Hillsboro, USA) bei DLR-WF.

#### 4.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Analyse feiner Ausscheidungen in den dotierten Si-BC und zur Phasenanalyse in den keramischen Schichten wurden Beugungsbilder sowie EDX-Elementanalysen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Genutzt wurde ein Gerät vom Typ *FEI Tecnai F30* (FEI, Hillsboro, USA). Die für die TEM Untersuchungen notwendigen Lamellen wurden aus den metallographisch präparierten Proben mit der im vorigen Abschnitt genannten FIB Anlage hergestellt und auf circa 100 nm gedünnt. Zur Erzeugung der Beugungsbilder wurde die Feinbereichsbeugung genutzt. Diese wurden mit der Software *Digital Micrograph* (Gatan Inc., Pleasanton, USA) sowie *ImageJ* ausgewertet.

#### 4.4.5 Mechanische Charakterisierung der Bondcoats

Die Erforschung der mechanischen Eigenschaften der Bondcoats erfolgte mittels Mikrohärtmessungen nach Vickers und Nanoindentierung. Beide Untersuchungen wurden an metallographisch präparierten Querschliffen durchgeführt.

##### Mikrohärte

Zur Bestimmung der Mikrohärt wurde das Model *MMT X7* (Matsuzawa Co. Ltd, Tokio, Japan) genutzt, welches den Lastbereich von HV 0,001 bis HV 1 abdeckt. Auf Grund der geringen Schichtdicken von circa 10 µm musste ein Kompromiss zwischen normgerechter Prüfung (DIN EN ISO 6507-1) in Bezug auf die einzuhaltenden Abstände zum Schichtrand, der Einhaltung der Symmetrie des Prüfabdrucks sowie zwischen der Gesamtschichthärte und der Härte einzelner Phasen und mikrostruktureller Einflüsse gefunden werden. Wurde die Last zu hoch gewählt kam es zu stark ausgeprägter Rissbildung, weil die Schichten sehr spröde waren. Ebenso wurden die Prüfabdrücke zu groß, so dass der Abstand zum Schichtrand zu gering ausfiel. Um mikro-

strukturelle Einflüsse und jene von einzelnen Phasen zu minimieren, musste das Prüfvolumen groß genug gewählt werden. Aus diesem Grund wurde mit HV 0,003 gemessen (Eindringdauer: 10 s, reguläre Messstellen/Probe:  $\geq 5$ ), um zu erkennen ob ein Volumeneffekt messbar ist. Durch die geringe Prüfkraft wurden nur sehr kleine Prüfeindrücke erzeugt, die im REM (*InLens* Detektor) vermessen wurden. Da bei derart geringen Lasten die erzeugten Eindrücke sehr klein waren, spielte die Beschaffenheit der Vickers-Spitze eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Die ermittelten Werte sollten deshalb nur miteinander verglichen werden.

## Nanoindentierung

Die Nanoindentierung gemäß DIN EN ISO 14577-4:2017-04 [180] wurde an der Universität des Saarlandes am Lehrstuhl für experimentelle Methodik der Werkstoffwissenschaften von R. Anton im Rahmen ihrer Masterarbeit [178] durchgeführt.

Gemessen wurde mit dem Tribo-Indenter *TI 900* (Hysitron, Inc., Minneapolis, USA) unter Verwendung einer Berkovich Spitze. Wie bei den Härtemessungen unterliegt auch diese Spitze dem Verschleiß, wodurch sich ein Spitzenradius von 400 nm anstelle von 100 nm im Originalzustand ergab. Für akkurate und vergleichbare Messungen dürfen die interessierenden Bereiche keine ausgeprägte Rauheit aufweisen. Taugliche Stellen wurden mit Hilfe des verbauten Rasterkraftmikroskops ausgewählt und die eingepprägten Abdrücke vermessen. Analog zur Mikrohärttemessung wurde auch hier ein Einfluss des Volumens und der Mikrostruktur berücksichtigt, weshalb Eindringtiefen von 100 nm und 160 nm gewählt wurden. Je nach Streuung der Werte wurden 10 bis 25 Messstellen pro Probe ausgewertet.

Aus den erhaltenen Kraft-Eindring-Hysteresen können nach *Oliver* und *Pharr* [181] die Härte  $H_B$  sowie der reduzierte E-Modul  $E_r$  berechnet werden.  $P_{max}$  ist die maximale Prüfkraft und  $A_B$  die Fläche des hinterlassenen Prüfeindrucks.  $S_B$  ist die Steigung am Beginn der Entlastung.

$$H_B = \frac{P_{max}}{A_B} \quad (14)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S_B}{\sqrt{A_B}} \quad (15)$$

Um die wahren E-Moduln zu bestimmen, fließen für die Kompositschichten mit keramischer Teilchenverstärkung die Poissonszahlen beider Komponenten nach ihrem Volumengehalt (bestimmt mittels 3D-Gefügerekonstruktion) ein. Der wahre E-Modul kann dann für eine Berkovich-Diamantspitze als Indenter nach Gleichung 16 berechnet werden.  $x_i$  ist der Volumenanteil der jeweiligen Phase ( $\text{HfO}_2$  oder Si) und  $\nu_i$  die Querkontraktionszahl.

$$E = \frac{1 - (x_{\text{HfO}_2} \nu_{\text{HfO}_2}^2 + x_{\text{Si}} \nu_{\text{Si}}^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - 0,07^2}{1141 \text{ GPa}}} \quad (16)$$

## 5 Bondcoat des EBC-Systems

Siliziumkarbid und damit auch die SiC/SiC-CMCs zählen zu den oxidationsbeständigsten Materialien an Luft. Jedoch kann eine langanhaltende thermische oder thermozyklische Belastung auch Bauteile aus SiC strukturell schwächen, es muss vor Oxidation geschützt werden. Zudem müssen die keramischen Decklagen an die SiC-Substratoberfläche angebunden werden. Beide Anforderungen werden von metallischen Silizium-BCs erfüllt, weshalb diese den momentanen Stand der Technik darstellen. Da diese aber Schwächen haben, es etwa zu Mudcracks im TGO kommt, wurden in dieser Arbeit neue, fortschrittliche Bondcoats entwickelt. Hierzu wurden im zweiten Abschnitt (Kapitel 5.2) die Möglichkeit Silizium mit Hafniumoxid zu verstärken untersucht. Ein Ziel war das TGO mechanisch und chemisch zu stabilisieren, da dieses ein Schwachpunkt eines EBC-Systems ist. Es wurden zwei Varianten hergestellt und im FCT bis 1000 h bei 1250°C getestet und umfassend charakterisiert.

Damit die Leistungsfähigkeit der neuen hafniumoxidverstärkten Bondcoats beurteilt werden kann, wurden sie mit reinen Siliziumschichten verglichen. Der Beschichtungsprozess für dicke, magnetrongesputterte Siliziumschichten ist aktuell noch nicht untersucht worden, weshalb er im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Im ersten Abschnitt (Kapitel 5.1) wurden entlang bekannter Strukturzonenmodelle für aus der Gasphase abgeschiedene Schichten der Einfluss von Temperatur und BIAS-Spannung, den primären Stellgrößen beim Sputtern, auf die Mikrostruktur und die Morphologie der Schichten untersucht. Die hergestellten Schichten wurden in verschiedenen Zuständen charakterisiert, unter thermozyklischer Belastung getestet und anschließend bewertet. Ziel war ein Prozessfenster für die Abscheidung einer Schicht zu finden, die möglichst viele Vorteile in sich vereint, ohne unzulässige Nachteile zu haben. An der favorisierten Variante wurden dann Versagensmechanismen detektiert und hieraus die Lebensdauer abgeleitet, mit denen die fortschrittlichen Hafniumoxid-Bondcoats verglichen werden konnten.

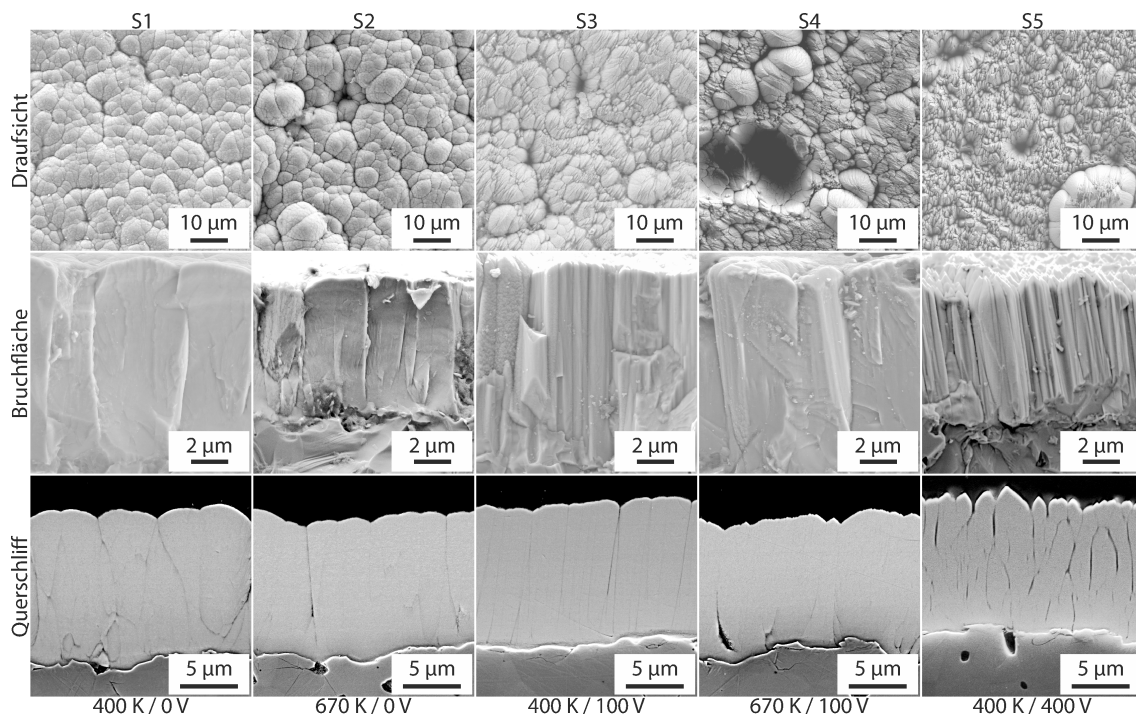
### 5.1 Mikrostrukturelle Modifikation von Silizium-Bondcoats durch Variation von Temperatur und BIAS-Spannung

In diesem Kapitel sind alle Ergebnisse zur Herstellung und dem Hochtemperaturverhalten von reinen Silizium-BC dargestellt, das als Benchmark für die hafniumoxidverstärkten BCs dient.

#### 5.1.1 Zustand der Silizium-Bondcoats nach Herstellung

Für die Untersuchungen des Einflusses von BIAS-Spannung und Temperatur auf die Mikrostruktur von Siliziumschichten wurde  $\alpha$ -SiC als Substratmaterial verwendet. Dessen Eigenschaften sind in Kapitel 4.1 angegeben, für die Mikrostruktur der darauf wachsenden Siliziumschichten sind die Substrateigenschaften mitentscheidend.

Insgesamt wurden fünf Silizium-BC-Varianten hergestellt. Die für alle Varianten konstanten Parameter sind in Tabelle 10 aufgelistet, die für die Varianten S1 bis S5 angepassten Werte für Temperatur und BIAS-Spannung stehen in Tabelle 11. Erhalten wurden fünf reine Siliziumschichten mit teils geringen, teils deutlichen Unterschieden in der Mikrostruktur. Diese zeigten sich gemäß den Strukturzonenmodellen besonders deutlich in der Draufsicht auf die Schicht und an Bruchflächen. Zusätzlich wurde auch die Struktur im Querschliff untersucht. Alle drei Perspektiven sind in Abbildung 18 präsentiert. Dort sind unterhalb jeder Bildspalte auch die entsprechenden Werte für Temperatur und BIAS-Spannung angegeben. XRD-Messungen an allen BC-Varianten belegten deren (röntgen-)amorphen Zustand nach der Beschichtung. EDX-Messungen an den AC-Proben im Querschliff ergaben für die Varianten S1 und S2 einen Argongehalt nahe Null. Bei den Varianten mit BIAS-Spannung, also S3 bis S5, fanden sich 3-4 At.-% Argon in der Schicht. Neben Silizium wurden noch Spuren von Sauerstoff gemessen.



**Abbildung 18** REM-Aufnahmen aus verschiedenen Perspektiven aller Si-BC-Varianten S1-S5 im Zustand *as-coated*

Vergleicht man die Aufnahmen aus der Draufsicht auf die Schichtoberfläche, kann man grob zwei Gruppen unterscheiden. Die ersten beiden Varianten S1 und S2 zeigten eine für PVD-Beschichtungen typische Blumenkohlstruktur, die einzelnen Stängel waren deutlich zu erkennen. Die Draufsicht der Variante S1 ohne zusätzliche Heizung bei 390 K erschien gegenüber Variante S2, die bei 670 K beschichtet wurde, homogener zu sein. Die Stängelzwischenräume waren bei S1 kleiner als bei S2, bei der sich auch vermehrt größere Stängel bildeten. Die übrigen drei Varianten ließen in der Draufsicht eine feinere, nadelförmige Struktur mit einer gewissen Vorzugsorientierung erkennen. Vergleicht man die Varianten S3 und S4 miteinander, also zu S1 bzw. S2 äquivalente Temperatur mit zusätzlichen -100 V BIAS, fällt auch hier ein homogeneres Erscheinungsbild bei geringeren Temperaturen auf. Während S3 eine über die gesamte Proben-

oberfläche gleichbleibende Struktur mit sehr kleinen Stängelzwischenräumen aufwies, fanden sich auf der Oberfläche von Variante S4 unregelmäßig verteilte, größere Stängel, die stellenweise bereits aus der Schicht herausgelöst waren und Löcher hinterließen. Variante S5 ähnelt von den Prozessparametern Variante S3, nur dass hier die BIAS-Spannung mit -400 V viermal so hoch gewählt wurde. In der Draufsicht war die Struktur noch feingliedriger als die der Variante S3, bestehend aus noch kleineren, nadelförmigen Stängeln. Auch hier bildeten sich stellenweise große, fehlgewachsene Körner (s. unten rechts bei S5 - Draufsicht), von denen jedoch, verglichen mit Variante S4, deutlich weniger vorhanden waren.

Die Bruchflächen der fünf Silizium-BC-Varianten lassen sich wiederum in zwei grobe Gruppen unterteilen: in die mit breiten Stängeln (S1, S2 und S4) und in die mit feinen Stängeln (S3 und S5). Ähnlich wie in der Draufsicht unterschieden sich die Bruchflächen von S1 und S2 nur marginal voneinander. Die Stängel dieser beiden Varianten hatte eine Breite zwischen 4 - 6  $\mu\text{m}$ . Auch die Stängel von S4 lagen in etwa dieser Größenordnung. Während S1 und S2 aber eine vergleichsweise glatte Bruchfläche hatten, zeigte sich bei S4, dass deren größere Stängel aus einzelnen, deutlich kleineren Nadeln bestanden. Diese nadelförmige Struktur legten auch die Bruchflächen von S3 und S5 offen. Deren genaue Breite lässt sich nur ungefähr abschätzen, sie lag für beide Varianten circa zwischen 0,2 - 1  $\mu\text{m}$  und damit signifikant unterhalb der Varianten ohne BIAS. Die Bruchfläche und die Struktur der Nadeln unterschieden sich zwischen -100 V und -400 V BIAS sichtbar voneinander. Die Bruchfläche von S3 war verglichen mit S5 relativ homogen. Zwar lassen sich einzelne Nadeln klar voneinander unterscheiden, jedoch waren zwischen diesen keine größeren Vertiefungen oder Lücken erkennbar. Bei S5 war dies anders: Hier traten die einzelnen Nadeln teils deutlich sichtbar aus der Bruchfläche hervor. Zudem schlossen sie an der Oberfläche mit einem deutlich spitzeren Winkel als die der Variante S3 ab.

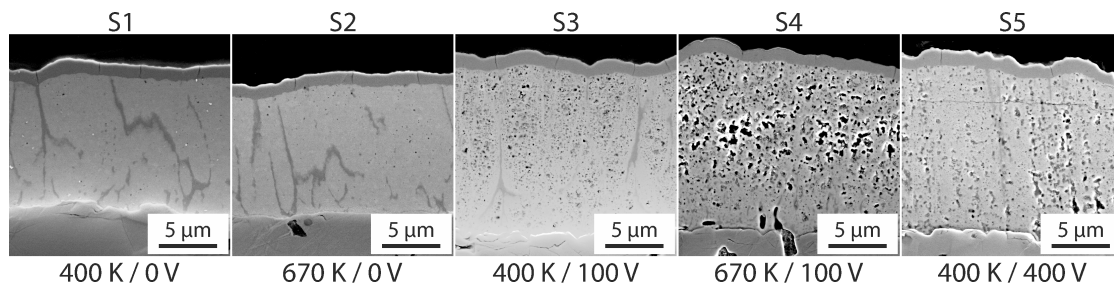
Die Querschliffe aller Varianten zeigen die gute Anbindung der Schichten an das SiC Substrat. An den Querschliffen lässt sich die Mikrostruktur im *as-coated* Zustand nicht so deutlich wie an den Bruchflächen erkennen. Hier ähnelten sich die Strukturen der Varianten S1 bis S4, während nur bei S5 eine erheblich abgewandelte Struktur entstand. Im Querschliff von S5 erkennt man die nadelförmige Struktur sehr deutlich. Zudem wuchsen diese nicht ausschließlich senkrecht, sondern teils auch schräg und insgesamt sehr inhomogen auf. Zwischen den einzelnen Nadeln bildeten sich Leerräume. Bei den Varianten S1, S2 und S4 zeigte sich ein zu den Bruchflächen analoges Bild. Die erkennbaren Stängel wuchsen größtenteils senkrecht auf dem Substrat auf und verbreiterten sich mit zunehmender Entfernung vom Wachstumskeim. Dieser Effekt ließ sich bei allen drei Varianten gleichermaßen beobachten, besonders deutlich wird dies im Querschliff der Variante S1. Ein stark gerichtetes, senkrechtliches Wachstum ohne wesentliche Verbreiterung der Stängel fand bei Variante S3 statt. Ein fehlgerichtetes Stängelwachstum und Abschattungseffekte konnten hier nicht beobachtet werden. Dafür wies diese Variante, auf Grund der geringeren Nadeldurchmesser, eine erheblich höhere Dichte an interkolumnaren Spalten auf.



### 5.1.2 Zustand der Silizium-Bondcoats nach Furnace-Cycle-Test

XRD-Untersuchungen ergaben, dass alle Silizium Varianten nach der 1-stündigen Glühung bei 900°C kristallin waren. Die fünf BC-Varianten wurden anschließend für 100 h bei 1250°C an Luft thermozyklisch oxidiert (Kapitel 4.3.1). Diese Untersuchung wurde durchgeführt, um die Evolution der initialen Mikrostruktur nach Kristallisation und Alterung zu beobachten. Das ursprünglich in den Varianten S3 bis S5, also mit BIAS-Spannung, gemessene Argon wurde nach 100 Zyklen nicht mehr durch EDX detektiert. EDX-Element-Mappings von Sauerstoff konnten diesen zwar im TGO und an einigen kolumnaren Zwischenräumen detektieren. Im Silizium, in den Poren und am Substrat aber nicht.

Für alle fünf Varianten wurden REM-Aufnahmen des Querschliffs angefertigt, die in Abbildung 19 zu sehen sind. Auf allen Schichten wuchs in Folge der Auslagerung bei 1250°C eine TGO-Schicht auf, die sich mit XRD-Messungen der polymorphen Siliziumdioxid Struktur des Cristobalits zuordnen ließ. Alle Schichten hafteten gut am Substrat und zeigten keine Schädigung. Innerhalb des TGO fanden sich bei allen Varianten in etwa gleichen Abständen vertikale Segmentationsrisse. Unterhalb dieser Risse konnte auch bei sehr hoher Vergrößerung keine innere Oxidation des Siliziums festgestellt werden. Das spricht dafür, dass diese bei Hochtemperatur geschlossen waren. Das Erscheinungsbild der Mikrostruktur der BCs lässt sich auch hier wieder grob in zwei Gruppen einteilen, die denen der Draufsicht im *as-coated* Zustand gleichen. Variante S1 und S2 waren nach dem Test dicht und deutlich sichtbar von SiO<sub>2</sub>-Bändern durchzogen. Bei den Varianten S3 bis S5 bildete sich hingegen eine mikro- bis mesoporöse Mikrostruktur aus, die zudem eine weniger stark ausgeprägte, innere Oxidation aufwies.



**Abbildung 19** REM-Aufnahmen aller Si-BC-Varianten nach 100 h im FCT im Querschliff

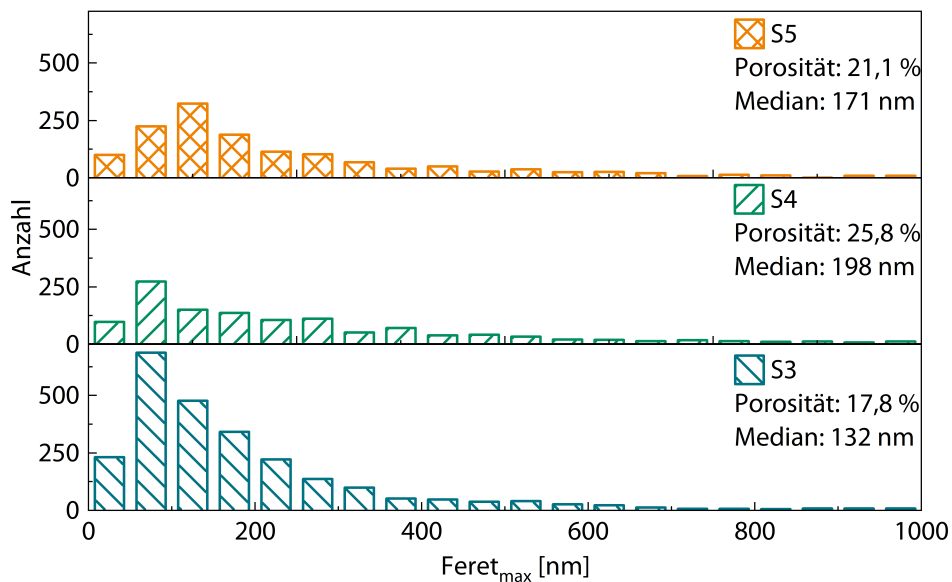
In Folge von Kristallisation, (z.T. auch innerer) Oxidation und Porenbildung kam es zu stark unterschiedlichen Schichtdicken der fünf Varianten. Übersichtshalber ist die variantenabhängige Schichtdickenevolution in Tabelle 26 im Zustand *as-coated* und nach 100 h FCT sowie exklusive TGO aufgelistet. Im Rahmen der Messungenauigkeit lag die Schichtdicke aller Varianten zu Beginn bei circa 12 µm, was einer Schichtrate von 4,8 µm/h entspricht. Die TGO-Lagendicken aller Varianten lagen nach 100 h FCT mit circa 1,2 µm ebenfalls in etwa gleichauf. Unterschiede konnten aber bei den gesamten Schichtdicken gemessen werden. Die Schichtdicken von S1 und S2 blieben auch nach 100 h FCT in etwa konstant und lagen um 12,3 µm. Damit verblieb eine nicht-oxidierte Siliziumschicht von etwa 11 µm als Reservoir. Bei den Varianten mit BIAS-Spannung, also S3 bis S5, nahm die Gesamtschichtdicke auf circa 15 µm, also um gut 25 %, zu.

erheblich zu. Bei diesen Varianten kam es aber auch mit der Ausbildung der Porosität zu einer großen Veränderung der Mikrostruktur.

**Tabelle 26** Schichtdickenevolution der fünf BC-Varianten ausgehend vom AC-Zustand zu 100 h FCT, die Schichtdicke nach 100 h FCT ist inklusive TGO nach 100 h FCT

Variante	Schicht AC [ $\mu\text{m}$ ]	Schicht 100 h FCT [ $\mu\text{m}$ ]	TGO 100 h FCT [ $\mu\text{m}$ ]
S1	$12,7 \pm 0,7$	$12,5 \pm 0,5$	$1,19 \pm 0,14$
S2	$11,7 \pm 0,5$	$12,1 \pm 0,4$	$1,04 \pm 0,13$
S3	$12,0 \pm 0,3$	$15,2 \pm 0,7$	$1,26 \pm 0,17$
S4	$11,1 \pm 0,6$	$14,7 \pm 0,7$	$1,11 \pm 0,12$
S5	$11,4 \pm 0,6$	$15,2 \pm 0,5$	$1,17 \pm 0,26$

Während sich bei Variante S3 eine homogene, fein verteilte Porosität ausprägte, war diese bei Variante S4 zwar ebenfalls homogen, aber die einzelnen Poren erschienen größer. Bei Variante S5 zeigte sich ein gemischtes Bild, so wie schon der AC-Querschliff dieser Variante eine inhomogene Struktur zeigte. Hier bildeten sich nach 100 h Bereiche mit geringer, feiner Porosität und solche mit einer flächenmäßig höheren Porosität und größeren Poren heraus. Die Porositätsverteilungen dieser drei Varianten wurden mit 2D-Bildanalyse quantifiziert, die erhaltenen Verteilungen der maximalen Feretdurchmesser sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Messwerte wurden anhand größerer, zufällig ausgewählter Probenbereiche gewonnen, in denen die in Abbildung 19 gezeigten Ausschnitte enthalten waren.



**Abbildung 20** Verteilung der Porendurchmesser (maximaler Feret) der Silizium-BC-Varianten S3 bis S5 nach 100 h FCT; der Übersicht halber wurde für die Darstellung ein maximaler Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  angenommen, für die angeführten Messwerte wurden alle gemessenen Werte herangezogen.

Die Histogramme (Abbildung 20) veranschaulichen die unterschiedlichen Ausprägungen der Porosität der drei Varianten. Bei S3 lag der Median der maximalen Feretdurchmesser mit circa 130 nm am niedrigsten, gefolgt von Variante S5, und erreichte sein Maximum bei Variante S4

mit circa 200 nm. Hierzu parallel verhielt es sich mit den gemessenen Flächenanteilen der Poren an der Siliziumschicht. Der niedrigste Wert von etwa 18 % wurde bei S3 ermittelt, gefolgt von Variante S5, und erreichte sein Maximum bei Variante S4 mit etwa 26 %. Die oben beschriebene Schichtdickenzunahme von circa 25 % entspricht einer durchschnittlichen Porosität von 20 %.

Neben der bildlichen Analyse der Struktur wurden mittels XRD-Untersuchungen die Korngrößen (KG) der Varianten S1 bis S4 untersucht. Dazu wurde die initiale KG nach der Kristallisation bei 900°C für 1 h an Luft und nach 100 h FCT gemessen. Anhand der Form der drei primären Siliziumpeaks der gemessenen Röntgendiffraktogramme (den (1 1 1), (2 2 0) und (3 1 1) Ebenen) wurde die Größe der Silizium Körner nach der Methode der Halbwertsbreite (HWB) berechnet (*Diffra.Eva* 4.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 aufgelistet. Eine Temperaturerhöhung während der Beschichtung führte zu einer etwas größeren Korngröße nach der Kristallisation. Die BIAS-Spannung hingegen führte zu keinem beobachtbaren Effekt auf die Korngröße. Nach 100 h FCT bei 1250°C nahm die mittlere Korngröße bei allen Schichten um den Faktor drei (S4) bis sieben (S1) zu.

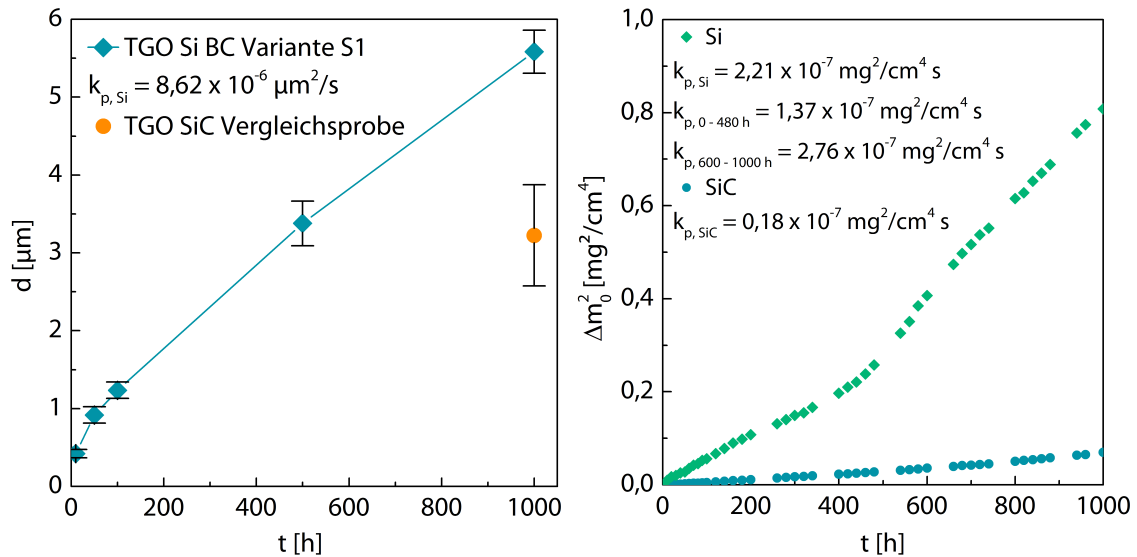
**Tabelle 27** Mittelwert der Größe der Siliziumkörner, bestimmt anhand der HWB der drei primären Peaks der Ebenen (1 1 1), (2 2 0) und (3 1 1) (Auswertung mit *Diffra.Eva* 4.3)

Variante	900°C 1 h [nm]	1250°C 100 h [nm]
S1	14,4 ±0,7	101,9 ±9,2
S2	21,2 ±1,6	81,6 ±7,3
S3	16,5 ±2,3	76,7 ±3,3
S4	19,8 ±1,3	58,6 ±1,8

### 5.1.3 Oxidationskinetik der Silizium-Bondcoats im Furnace-Cycle-Test

Für die Oxidationskinetik an Luft von Volumenmaterial von SiC und Si gibt es viele Untersuchungen. Für den Stand der Technik, die thermisch gespritzten Si-BCs, finden sich in der Literatur keine Hinweise auf das thermozyklische Oxidationsverhalten einzelner Siliziumschichten und dessen Schädigungsmechanismen bzw. auf Ausfallkriterien. Für die Lebensdauervorhersage eines Schichtsystems ist die Wachstumsrate des TGO und dessen Schädigung bis zum Versagen ein kritischer Parameter. Daher wurde der FCT mit der Silizium-BC-Variante S1 und einer SiC-Vergleichsprobe auf eine Gesamtdauer von 1000 h ausgedehnt. An der Schicht wurde zu mehreren Zeitpunkten eine Probe entnommen und die TGO-Dicke gemessen. Für die SiC-Probe wurde nach Ende der Testdauer die TGO-Dicke ermittelt. Zudem wurden mit beiden Proben Gewichtskurven aufgenommen. Die Oxidationskurven sind in Abbildung 21 aufgetragen.

Wie aus der linearen Auftragung der TGO-Dicke des Siliziums über der akkumulierten Testdauer hervorgeht, folgte dieses Wachstum einem parabolischen Verlauf. Nach 1000 h hatte es eine Dicke von  $5,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Zum Vergleich: Das TGO des SiC-Substratmaterials lag nach 1000 h Testzeit nur bei  $3,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$ , war also dünner. Anhand des Kurvenverlaufs der TGO-Dicke ließ sich die parabolische Wachstumskonstante berechnen. Sie lag bei  $k_{p, \text{Si}} = 8,62 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$ .



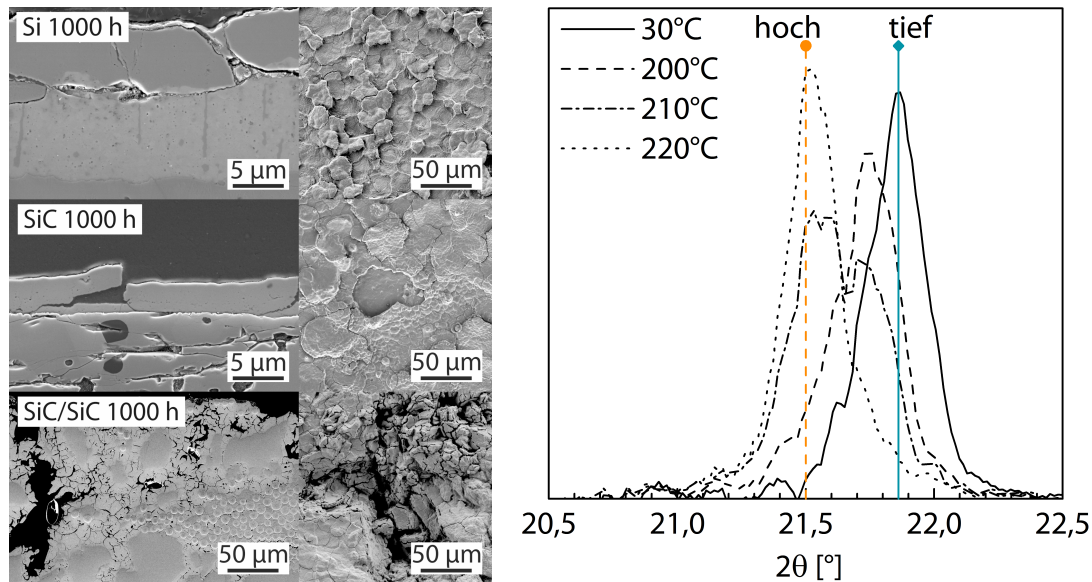
**Abbildung 21** Oxidationskinetik der Variante S1 (und der SiC-Vergleichsprobe) bis 1000 h FCT; links: Wachstum des TGO; rechts: Flächennormierte, quadrierte Massenänderung (Rohdaten: [178])

Die aus den Gewichtsmessungen gewonnen quadrierten Massendifferenzen sind in Abbildung 21 – rechts – über der Zeit aufgetragen. Die Werte des S1-BC lagen insgesamt signifikant über denen des SiC-Substrats, bei dem aber auch die Verflüchtigung des  $CO_2$  den Massegewinn abmilderte. Der Kurvenverlauf der SiC-Probe ergab einen linearen Anstieg, so dass sich hieraus eine Wachstumskonstante von  $k_{p, SiC} = 0,18 \cdot 10^{-7} mg^2/cm^4 s$  ( $R^2$ : 0,992) bestimmen lässt. Zieht man zur Berechnung der Wachstumskonstante der Siliziumschicht die gesamte Kurve heran, liegt der Wert bei  $k_{p, Si} = 2,21 \cdot 10^{-7} mg^2/cm^4 s$  ( $R^2$ : 0,970). Beim Kurvenverlauf von S1 ist ein Knick des linearen Anstiegs nach etwa 480 h Testzeit zu erkennen. Auch die Güte der linearen Anpassung ist nicht optimal. Ab dieser Zyklenzahl beschleunigte sich die Gewichtszunahme. Eine Unterteilung der zwei Kurvensegmente führt für den ersten Abschnitt zu einem niedrigeren Wert von  $k_{p, Si} = 1,37 \cdot 10^{-7} mg^2/cm^4 s$  ( $R^2$ : 0,995). Für den Abschnitt 480 - 1000 h ergibt sich ein höherer  $k_{p, Si} = 2,76 \cdot 10^{-7} mg^2/cm^4 s$  ( $R^2$ : 0,999). Die Güte beider Werte ist nun deutlich besser.

Die REM-Aufnahmen der für 1000 h zyklisch oxidierten Proben gaben teilweise Aufschluss über die Kurvenverläufe. In Abbildung 22 – links – sind die Querschliffe und Draufsichten dieser Proben abgebildet. Die SiC/SiC-CMC-Probe ganz unten soll die Notwendigkeit eines Oxidationsschutzes für CMCs verdeutlichen. Der Oxidationsangriff drang teilweise bis tief in das Material vor und schwächte die Struktur erheblich. Am Querschliff des Silizium-BC lassen sich die vertikalen Risse, die bereits auf den REM-Aufnahmen nach 100 h FCT sichtbar waren, sehr deutlich erkennen. Die vertikalen Risse wuchsen entlang der Grenzfläche zum Silizium horizontal, so dass es zur Rissvereinigung kam. Die Folge hiervon lässt sich an der Draufsicht deutlich erkennen. Sie führte zu *Mudcracks*, also dazu dass kreisähnliche Segmente von der Schicht delaminierten und damit die darunterliegende Siliziumschicht freilegten. Die einzelnen *Mudcracks* hatten einen Durchmesser zwischen 10 - 20 µm. Das Innere der Schicht war weitestgehend unversehrt und ähnelte optisch der nur kurzzeitig getesteten Schicht. Auch das TGO der SiC-Vergleichsprobe zeigte vertikale Segmentationsrisse, die sich teils in dem TGO, teils am

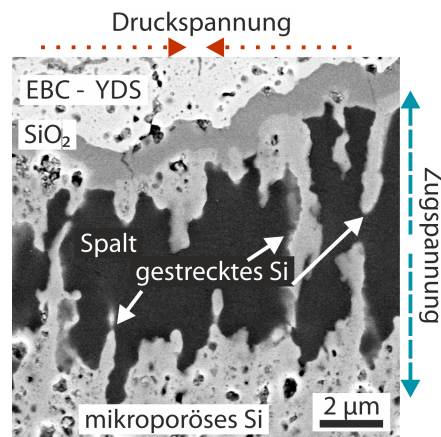
Interface zur SiC-Oberfläche vereinigten und gleichfalls in *Mudcracks* endeten. Dessen Durchmesser lag über dem des Silizium-TGO zwischen etwa 40 - 60  $\mu\text{m}$ .

Abbildung 22 – rechts – zeigt den reversiblen Phasenübergang des TGO beim Aufheizen im HT-XRD der für 1000 h getesteten Probe. Die Umwandlung fand ab 210°C statt und war bei 220°C abgeschlossen; dem ging eine leichte Peak-Verschiebung des tief-Cristobalits voraus.



**Abbildung 22** Links: REM-Aufnahmen (Querschliff und Draufsicht) von SiC-Si (S1) (oben), SiC (mittig) und SiC/SiCN-CMC (unten) nach 1000 h FCT; rechts:  $\alpha/\beta$ -Cristobalit-Wechsel bei HT-XRD an Variante S1

Die nanoporösen Si-BC zeigten einen anderen Schädigungsmechanismus. Wenn sie mit einem EBC-System – hier YDS und YMS – beschichtet und im FCT getestet wurden, bildete das EBC Erhebungen. Abbildung 23 zeigt davon einen Ausschnitt aus dem Randbereich. Das YDS haftete gut auf dem TGO des Si-BC. Der Si-BC versagte kohäsiv, es bildete sich ein Spalt in den dünnen Siliziumfäden ragten. Der Si-BC wurde durch vertikale Zugspannungen auseinandergezogen.



**Abbildung 23** REM-Aufnahme des Si-BC S3 mit YDS-YMS EBC (Tabelle 21 – EBC A1 und A2) nach 100 h FCT bei 1250°C im Querschliff

## 5.2 Verstärkung von Silizium-Bondcoats mit Hafniumoxid

Beide BC-Varianten dieses Kapitels waren nach der Abscheidung röntgenamorph und zeigten eine mit der Silizium-BC Variante S1 vergleichbare, blumenkohl-artige Mikrostruktur. Bedingt durch den Herstellungsprozess, also durch die Rotation der Substrate zwischen beiden Targets, entstanden zunächst Schichten aus alternierenden Silizium-Hafniumoxid Nanolagen. Deren Dicke betrug zwischen 1,2 - 2 nm (Tabelle 13). In den folgenden Abschnitten sind alle Ergebnisse der Herstellung und der Experimente der hafniumoxidverstärkten BCs präsentiert.

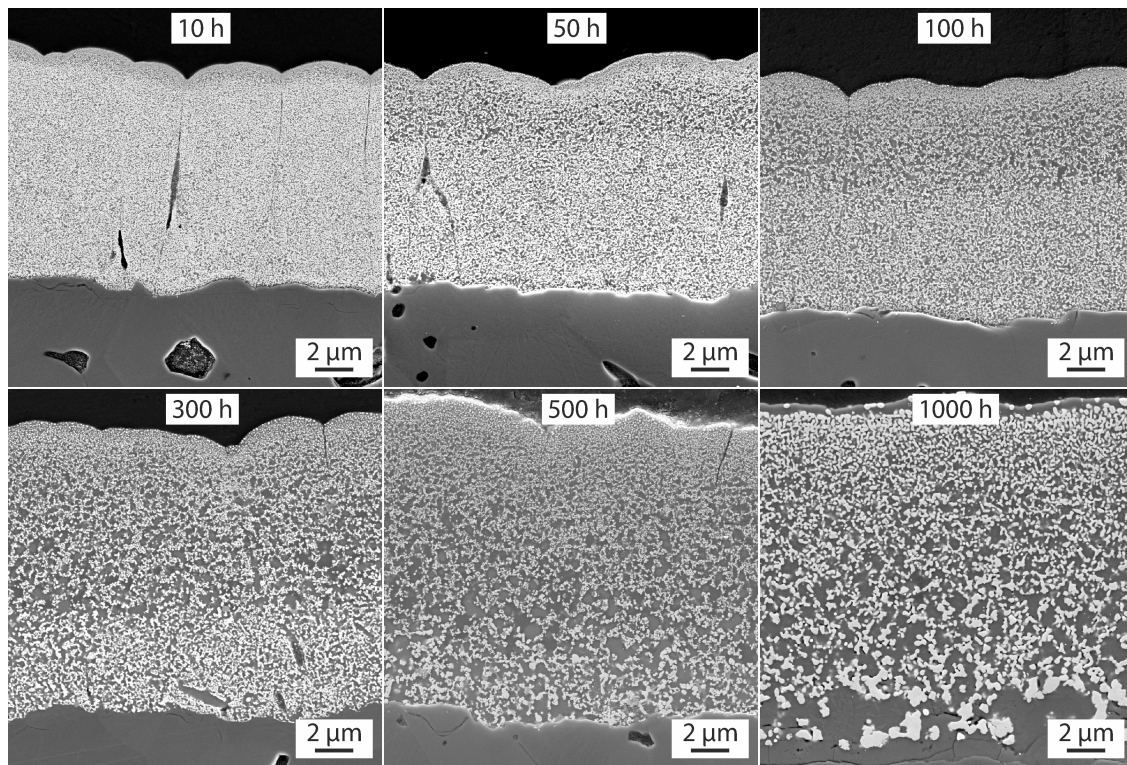
### 5.2.1 Mikrostrukturevolution der hafniumoxidverstärkten Bondcoats

Die Evolutionen der Mikrostrukturen beider mit Hafniumoxid verstärkten Siliziumschichten, H1 und H2, sind in Abbildung 24 (H1) und in Abbildung 25 (H2) zu sehen. Für beide Varianten sind REM-Aufnahmen an Querschliffen zu den Testzeiten 10 h, 50 h, 100 h, 300 h, 500 h und 1000 h abgebildet. Darüber hinaus wurden REM-Aufnahmen aus der Draufsicht angefertigt, um etwaige Rissbildung und Abplatzungen erkennen zu können, die bei den dotierten Varianten jedoch nicht mehr auftraten. Eine größere Anzahl an REM-Aufnahmen und weitere Messergebnisse wie etwa EDX-Analysen sind in *Anton* [178] zu finden.

#### Mikrostruktur der hafniumoxidverstärkten Variante H1

Innerhalb der ersten zehn Zyklen bildete sich aus der amorphen und kolumnaren Schicht aus Si-HfO<sub>2</sub> Nanolagen eine kristalline Struktur mit ausgeschiedenen Hafniumoxidteilchen aus, eingebettet in einer Siliziummatrix. Zu erkennen sind auch quasi geschlossene, aber auch teilweise bis zu 0,5 µm geöffnete interkolumnare Spalte. Zudem formte sich eine dünne TGO in der auch Hafniumoxid separiert vorlag. Es kann also auch von einem gemischten mTGO (mixed-TGO) gesprochen werden. Nach 50 h FCT waren nur noch die größeren Stängelzwischenräume sichtbar, innere Oxidation entlang dieser war nicht zu beobachten. Das mTGO nahm sichtbar an Dicke zu. Zu erkennen waren zwei Bereiche: An der Oberfläche ein Bereich, der feinere Partikel beinhaltete, und darunter ein Bereich, in dem die Hafniumoxid Ausscheidungen leicht vergrößert erschienen. Der obere Bereich ähnelt dem initial gebildeten mTGO in Struktur und Dicke. Nach 100 h FCT waren keine vertikalen Zwischenräume mehr erkennbar. Die Dicke des mTGO nahm weiter zu, wobei primär das untere Segment anzuwachsen schien. Der noch nicht oxidierte Bereich veränderte sich optisch nur unmerklich zwischen 50 h und 100 h. Nach 300 h FCT setzte sich die bisherige Entwicklung der Oxidation und der Mikrostruktur fort. Während der obere Bereich des mTGO weiterhin stabil blieb, wuchs die darunter liegende Oxidschicht weiter an. Zudem bildeten sich bis zu diesem Zeitpunkt erstmals vertikale Risse im mTGO, die sich von der Oberfläche circa 1,5 - 2 µm in die Schicht ausbreiteten. Nach insgesamt 500 h FCT war die Schicht zu großen Teilen oxidiert, wobei von der Oberfläche ausgehend die Hafniumoxidteilchen graduell vergrößerten, bzw. der Abstand zwischen diesen sich vergrößerte. Die vertikale Risslänge erhöhte sich leicht auf etwa 3 µm, die Rissfrequenz war jedoch immer noch sehr gering. Mit Erreichen der finalen Testdauer von 1000 h war die Schicht vollständig oxidiert. Dennoch konnte am SiC-Substrat keine Oxidation festgestellt werden, die Schicht haftete noch

vollständig an der Substratoberfläche und wies auch in der Draufsicht keine Abplatzungen auf. Stellenweise kam es zu größeren, vertikalen Rissen (hier nicht dargestellt), die aber nur lokal und sehr begrenzt auftraten. Insgesamt erschien die Mikrostruktur homogen mit einer Größenverteilung der hafniumreichen Teilchen, die den nach 500 h beobachteten graduellen Trend der Teilchenvergrößerung fortsetzte. Unmittelbar an der Oberfläche bildete sich ein Saum, der keine kleinsten Ausscheidungen mehr enthielt und somit hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  bestand. Hier lagen die hafniumreichen Teilchen agglomeriert an der Oberfläche vor.



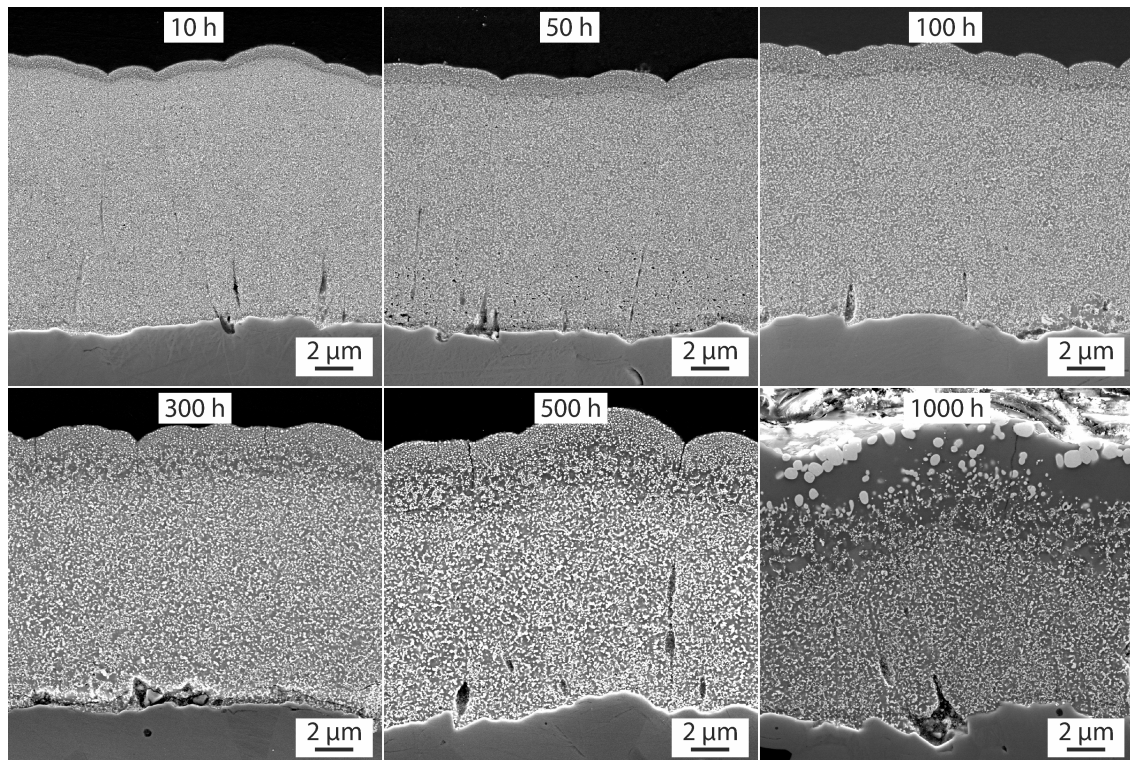
**Abbildung 24** REM-Aufnahmen des 60 mol%  $\text{HfO}_2$ -verstärkten Silizium-BC H1 nach 10 h bis 1000 h FCT bei 1250°C an Luft im Querschliff

### Mikrostruktur der hafniumoxidverstärkten Variante H2

Die REM-Aufnahme der BC-Variante H2 (Abbildung 25) nach dem ersten Testintervall von 10 h im FCT zeigt im Querschliff eine extrem feine Verteilung der Hafniumoxidteilchen in der Siliziummatrix. Auch in dieser Variante formte sich ein dünnes mTGO aus. In Substratnähe waren wenige, kurze interkolumnare Spalte sichtbar, die Schicht erscheint hermetisch dicht. Nach 50 h und 100 h FCT war die Mikrostruktur der Hafniumoxidteilchen im nicht oxidierten Bereich sehr ähnlich und gegenüber der ursprünglichen Struktur minimal vergrößert. Das mTGO wuchs zum vorigen Zeitpunkt jeweils leicht an. Erst nach 300 h FCT bildete sich unterhalb des mTGO eine Oxidschicht mit einer abweichenden Mikrostruktur aus, in der die Abstände zwischen den Hafniumoxidteilchen vergrößert waren. Die oberste Lage des mTGO war gegenüber 100 h FCT nur marginal verändert – es sind an wenigen Stellen kurze, vertikale Risse von circa 1 µm Länge zu erkennen. Im nicht oxidierten Si- $\text{HfO}_2$  Segment des BC kam es optisch zu einer leichten Koagulation der Oxidteilchen. Dieser Trend setzte sich auch nach 500 h FCT



fort. Zudem wuchs das mTGO kontinuierlich an, weiterhin vorrangig in der unteren Oxidschicht. Die Dicke der oberen Oxidschicht und die vertikale Risslänge blieben in etwa konstant. Bis zur maximalen Testdauer von 1000 h veränderte sich die Mikrostruktur deutlich. Die finale mTGO-Dicke lag deutlich unter 50 % der Gesamtschichtdicke. Sie bestand aus koagulierten hafniumreichen Oxidteilchen mit Durchmessern um 1  $\mu\text{m}$ . Darunter lag eine fast hafniumfreie Zone und schließlich ein Bereich, der der initialen Mikrostruktur des mTGO am stärksten ähnelte. Die Schicht haftete noch vollständig am Substrat, es gab weder durchgehende vertikale Risse noch Abplatzungen. Horizontales Risswachstum wurde ebenfalls nicht beobachtet.



**Abbildung 25** REM-Aufnahmen des 36 mol%  $\text{HfO}_2$ -verstärkten Silizium-BC H2 nach 10 h bis 1000 h FCT bei 1250°C an Luft im Querschliff

### Quantifizierung von Schichtmerkmalen

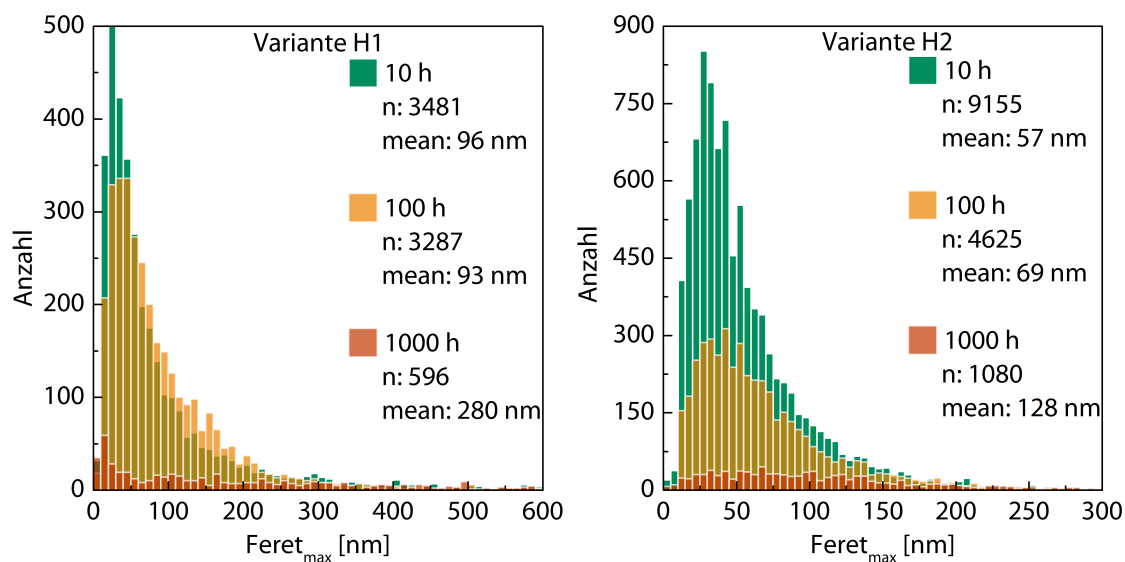
Die im vorigen Abschnitt gezeigten REM-Aufnahmen wurden anschließend quantitativ mit Hilfe der Bildauswertungssoftware *ImageJ* analysiert.

Die 2D-Partikelanalyse der hell erscheinenden, hafniumhaltigen Teilchen wurde für beide Varianten zu den drei Testzeiten 10 h, 100 h und zum Ende nach 1000 h an hochauflösenden EsB Aufnahmen durchgeführt. Es wurde eine konstante Breite von 5,8  $\mu\text{m}$  Schicht ausgewertet. Hieraus ergaben sich Partikelgrößenverteilungen (PGV), die als Histogramme der maximalen Feretdurchmesser in Abbildung 26 graphisch dargestellt sind. Zusätzlich wurden die im analysierten Bildausschnitt gemessene Partikelanzahl und der Mittelwert der Verteilung bestimmt. Die Histogramme beider Varianten belegen die anhand der REM-Bilder beschriebene optische Vergrößerung oder Koagulation der hafniumhaltigen Teilchen. Bei Variante H1 (links) wurden



zu Beginn, also nach 10 h, etwa 3500 Teilchen gemessen, die eine sehr geringe Streuung des Feretdurchmessers zeigten und im Mittel 96 nm groß waren. Dieser Zustand änderte sich auch nach 100 h FCT kaum: Mit knapp 3300 gemessenen Teilchen und einem mittleren maximalen Feretdurchmesser von 93 nm lagen beide Werte in etwa gleichauf mit der Messung der 10 h Probe und im Rahmen der Messungenauigkeit. Nach 1000 h Testzeit wich die PGV signifikant von der ursprünglichen Verteilung ab und war nun deutlich heterogener. Mit nur etwa 600 Teilchen reduzierte sich die absolute Teilchenanzahl um über 80 % und auch der Mittelwert lag mit 280 nm deutlich über vorigen Ausgangswerten.

Bei Variante H2 (Abbildung 26, rechts) wurden nach 10 h insgesamt fast 9200 Teilchen im Bildausschnitt gemessen. Das Histogramm zeigt, dass deren maximaler Feretdurchmesser sehr homogen verteilt war und die hafniumoxidreichen Teilchen im Mittel 57 nm groß waren. Nach 100 h FCT kam es bereits zu signifikanten Veränderungen der Schichtmikrostruktur. Mit noch etwa 4600 Teilchen halbierte sich deren Anzahl, im gleichen Zug stieg der mittlere maximale Feretdurchmesser auf 69 nm an. Insgesamt kam es zu einer leichten Verbreiterung der PGV. Dieser Trend setzte sich für die 1000 h thermozyklisch oxidierte Probe fort. Bis hier verbreiterte sich die PGV erheblich, so dass die Mikrostruktur als heterogen bezeichnet werden kann. Zu bemerken bleibt, dass die großen Koagulationen von hafniumoxidhaltigen Teilchen im Histogramm graphisch nicht abgebildet werden konnten, da ihre Anzahl gering und ihr Durchmesser groß war.

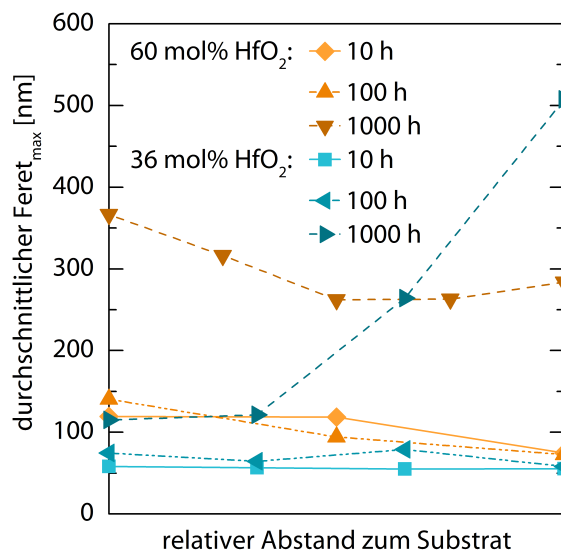


**Abbildung 26** Histogramm der maximalen Feretdurchmesser der hafniumhaltigen Partikel beider Varianten, aus Darstellungsgründen musste die x-Achse begrenzt werden (Rohdaten: [178])

Eine FIB Slice-and-View 3D-Rekonstruktion der für 100 h getesteten Proben offenbarten ein Hafniumoxidnetzwerk in beiden Varianten. Bei Variante H1 durchzog dies fast durchgängig die gesamte Schicht, nur 0,1 Vol.-% lagen als isolierte Partikel vor. Bei Variante H2 waren es immerhin 1,5 Vol.-%. Zudem ergab eine visuelle Beurteilung der 3D Gefügerekonstruktion, dass das Netzwerk der Hafniumoxidstruktur in Variante H2 feingliedriger und die einzelnen sub-

Netzwerke in ihrer Gesamtausdehnung kleiner waren. Im Vergleich zu H1 existierte also keine die Schicht vollständig durchziehende Oxidstruktur. Im mTGO der H2 Variante unterschied sich zudem die Mikrostruktur erheblich vom Restvolumen. Hier waren die Hafniumoxid Partikel isoliert und nahmen etwa 11,5 Vol.-% ein.

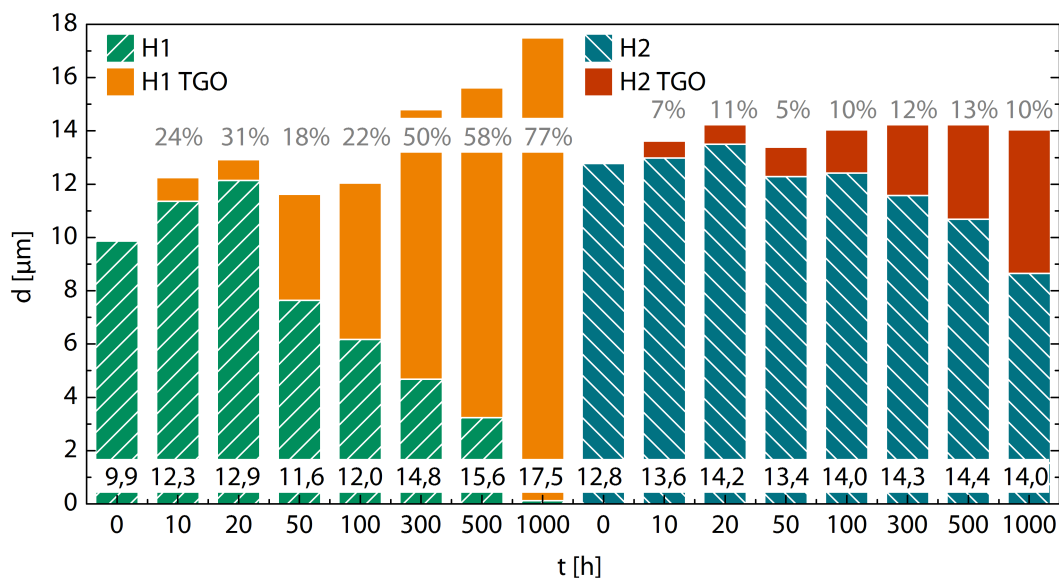
Wie aus den REM-Aufnahmen von Abbildung 24 und Abbildung 25 bereits hervorging, variierte die Mikrostruktur beider Varianten je nach Testzeit und Entfernung zur Substratoberfläche. Deshalb wurden die zur Bildanalyse genutzten Aufnahmen horizontal in mehrere, immer gleich große Segmente unterteilt und die durchschnittlichen maximalen Feretdurchmesser für diese Bereiche ermittelt. Der sich hieraus ergebende Verlauf ist in Abbildung 27 gezeigt. Bis 100 h FCT zeigten beide Varianten kaum lokale Variationen der Teilchengröße. Bei Variante H2 war dies noch stärker ausgeprägt als bei Variante H1: Hier gab es zu beiden Zeitpunkten einen leichten Trend zu kleineren Teilchen mit zunehmender Entfernung zur Substratoberfläche. Die Kurven der für 1000 h getesteten Proben verdeutlichen anschaulich die lokale Variation der Mikrostrukturen. Während es bei Variante H2 in den unteren beiden, nicht oxidierten Segmenten nur geringfügige Koagulationseffekte gab, nahm die Größe der hafniumoxidhaltigen Teilchen mit längerem Substratabstand zu. Bei Variante H1 zeigte sich nach 1000 h kein eindeutiger Trend: Hier hatten die Teilchen in direkter Substratnähe ihre größte Ausdehnung, die dann bis zur Schichtmitte abnahm. In diesem Segment lag der Durchschnittswert ungefähr um den Faktor drei über der der Variante H2. Von der Schichtmitte bis hin zur Oberfläche legte bei Variante H1 der durchschnittliche maximale Feretdurchmesser nochmals leicht zu.



**Abbildung 27** Durchschnittlicher maximaler Feretdurchmesser der hafniumhaltigen Partikel im relativen Abstand zur Substratoberfläche (Rohdaten: [178])

## 5.2.2 Oxidationskinetik der hafniumoxidverstärkten Bondcoats im Furnace-Cycle-Test

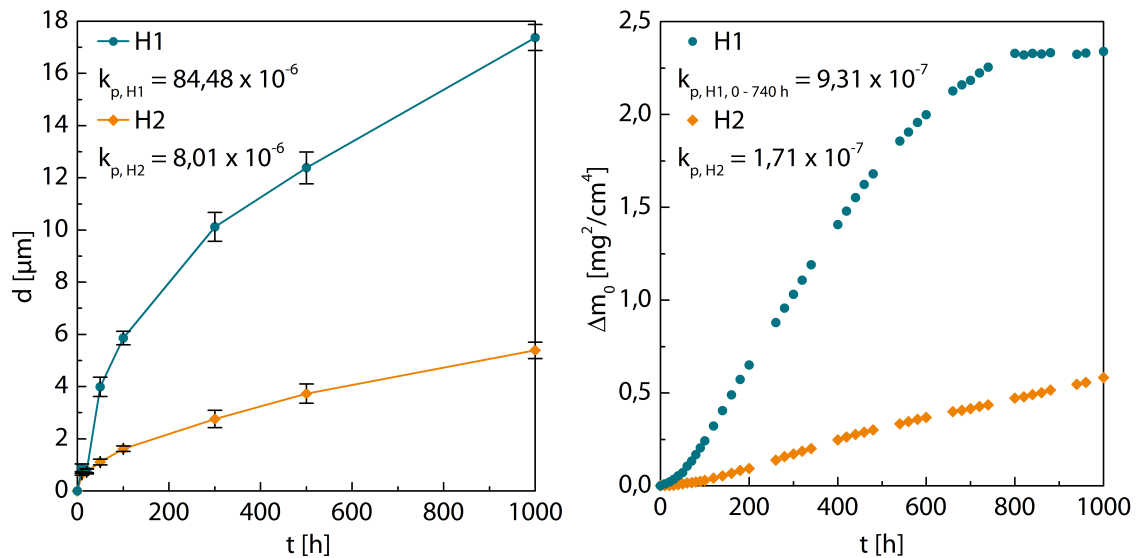
In Abbildung 28 sind die Änderungen der Schichtdicke und der Anteil des mTGO an dieser über der Testdauer bis 1000 h FCT aufgetragen. Beide Varianten unterschieden sich deutlich voneinander. Während es bei Variante H1 zu einer Zunahme von 9,9  $\mu\text{m}$  um 77 % auf 17,5  $\mu\text{m}$  kam, legte Variante H2 von 12,8  $\mu\text{m}$  nur um maximal 13 % auf 14,4  $\mu\text{m}$  zu. Bei Variante H1 trug das mTGO maßgeblich zum Schichtwachstum bei, final machte es fast die gesamte Schicht aus. Viel langsamer wuchs das mTGO von Variante H2, final bestand die Schicht zu 20 % daraus.



**Abbildung 28** Schichtdicken und Anteil der mTGO der BC-Varianten H1 und H2 nach bis zu 1000 h FCT bei 1250°C; die absoluten Werte geben die Schichtdicke an, die prozentualen Werte die relative Änderung der gesamten Schichtdicke in Bezug auf den *as-coated* Zustand (Rohdaten: [178]).

Aus den gemessenen mTGO-Dicken beider  $\text{HfO}_2$ -verstärkten BC-Varianten konnten, über der Zeit aufgetragen (Abbildung 29, links) die parabolischen Wachstumskonstanten berechnet werden. Beide linearen Ausgleichsrechnungen hatten ein Residuum von  $R^2 < 0,998$ , so dass es sich um einen parabolischen Oxidationsverlauf handelte. Schon optisch zu erkennen, lag die Oxidationskinetik bei Variante H1 erheblich über der von H2. Mit  $k_{p,H1} = 84,48 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$  lag sie gegenüber  $k_{p,H2} = 8,01 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$  um mehr als den Faktor Zehn höher. Die zusätzlich durchgeführten Gewichtsmessungen (analog zu Kapitel 5 für reines Silizium) konnten genutzt werden, um die zu Grunde liegende Oxidationskinetik ortsunabhängig und unter Berücksichtigung von eventuellen lokalen Schädigungen zu erhalten. Die für beide Varianten erhaltenen Kurven der normierten und quadrierten Gewichtsänderungen sind in Abbildung 29 – rechts – dargestellt. Beide Kurvenverläufe unterscheiden sich voneinander in Steigung und Form. Der Verlauf von Variante H1 lässt sich in drei Segmente unterteilen. Im ersten Segment bis etwa 50 h akkumulierter Testzeit ergab sich eine exponentielle Zunahme der quadrierten, normierten Massenänderung. Von hier an bis nach 740 h folgte die Kurve einem annähernd linearen Anstieg. Die berechnete parabolische Wachstumskonstante liegt bei  $k_{p,H1, 0-740 \text{ h}} = 9,31 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$  und hat

eine Güte von  $R^2 < 0,99$ . Danach flachte die Kurve ab und stagnierte ab circa 800 h Testdauer bis zur finalen Testdauer von 1000 h FCT. Für Variante H2 ergab sich ein wesentlich flacherer Anstieg der quadrierten, normierten Massenänderung, die über den gesamten Verlauf annähernd linear verlief. Die parabolische Wachstumskonstante liegt mit  $k_{p,H2} = 1,71 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$  ( $R^2 < 0,995$ ) dementsprechend um den Faktor 5,4 niedriger als die bei Variante H1.

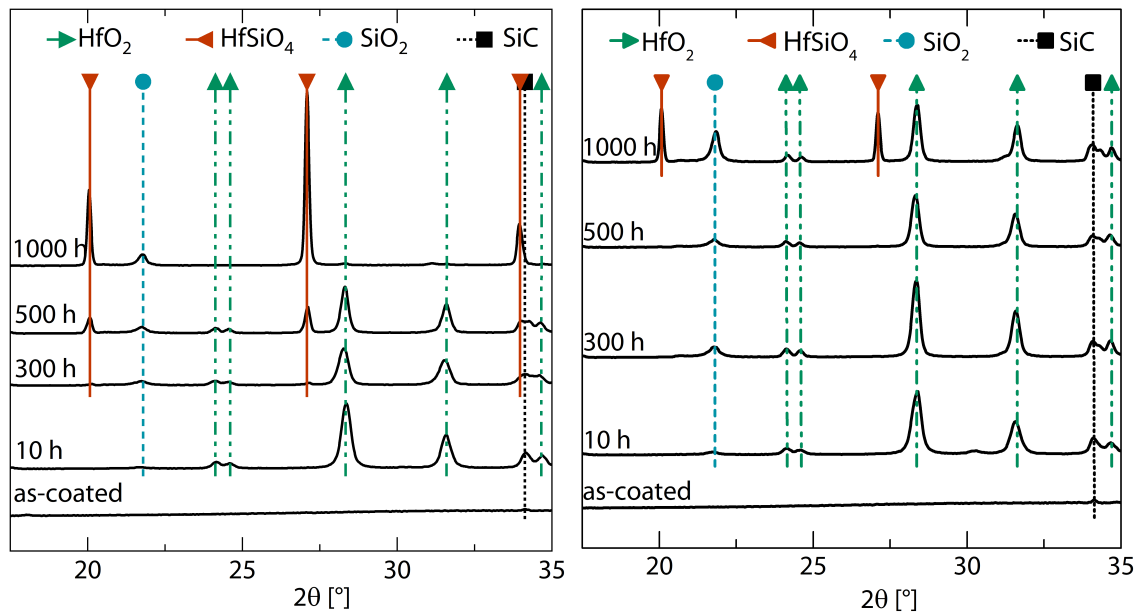


**Abbildung 29** Oxidationskinetik der hafniumoxidverstärkten BCs nach 1000 h FCT bei 1250°C an Luft; links: TGO Wachstum ( $k_p$  in  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ); rechts: Flächennormierte, quadrierte Massenänderung ( $k_p$  in  $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$ ) (Rohdaten: [178])

### 5.2.3 Phasenbildung der Si-60HfO<sub>2</sub>- und Si-36HfO<sub>2</sub>-Schichten

Neben der Oxidation von Silizium zu Siliziumoxid kann es in Anwesenheit von Hafniumoxid auch zur Phasenbildung von Hafnon kommen. Hierzu wurden beide Varianten nach verschiedenen Zeitpunkten mittels XRD analysiert. Die Diffraktogramme beider Varianten sind in nachstehender Abbildung 30 mit Indizierungen der interessierenden Peaks versehen. Beide Varianten waren unmittelbar nach Herstellung röntgenamorph und zeigten auch nach 10 h FCT, also nach der Kristallisation und beginnender Oxidation, die gleichen Phasen, nämlich: Hafniumoxid und Cristobalit. Daneben wurde auch Silizium detektiert, das im gezeigten Ausschnitt aber keine Reflexe hat. Bei Variante H1 konnte ab 300 h Testdauer der erste zu Hafnon gehörende Reflex gemessen werden. Dessen Höhe nahm kontinuierlich zu, so dass nach 1000 h FCT kein Hafniumoxid mehr detektiert wurde, das in gleichem Maße abnahm. Cristobalit konnte bis zum Schluss gemessen werden.

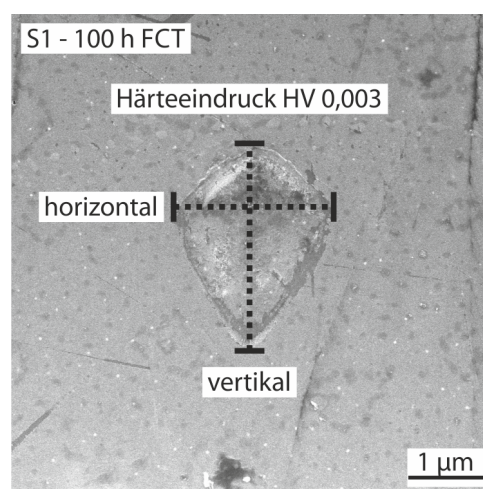
Bei Variante H2 konnte auch nach 500 h noch kein Hafnon detektiert werden, erst nach 1000 h FCT wurden sehr deutliche Hafnon Signale gemessen. Anders als bei Variante H1 wurde bis zum Ende des Tests Hafniumoxid gemessen. Dessen Peakhöhen blieben über die gesamte Testdauer fast unverändert.



**Abbildung 30** XRD-Messungen der hafniumoxidverstärkten BC-Variante H1 (links) und H2 (rechts) zu verschiedenen Testzeitpunkten bis 1000 h FCT

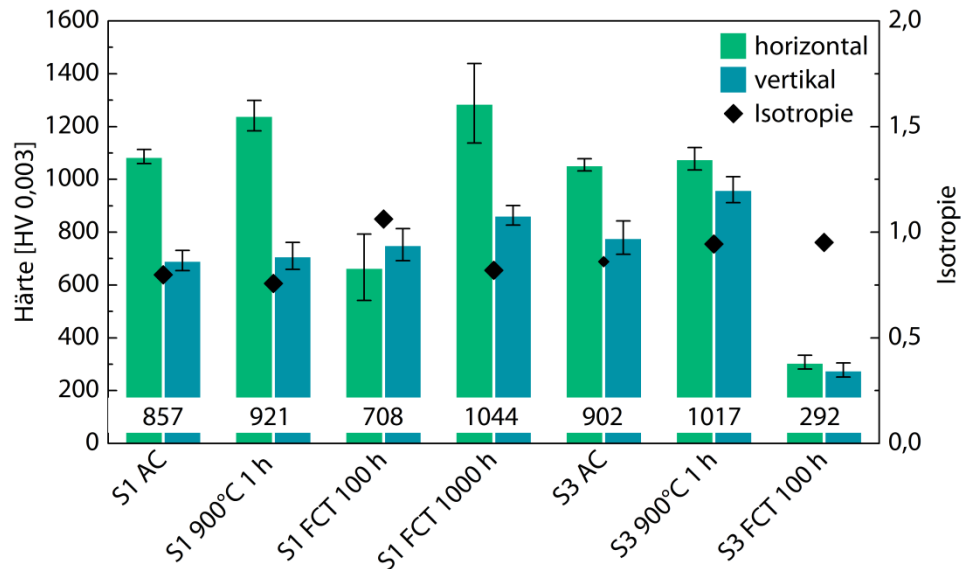
### 5.3 Mechanische Charakterisierung der Bondcoats

An zwei Si-BC Varianten, S1 und S3, wurden Mikrohärtemessungen nach Vickers (HV 0,003) zu mehreren Auslagerungszeiten durchgeführt. Beide Varianten wurden im *as-coated*-Zustand, unmittelbar nach der Kristallisation bei 900°C für 1 h und nach 100 h FCT bei 1250°C durchgeführt. Die Härte von Variante S1 wurde außerdem nach 1000 h FCT gemessen (Abbildung 32). Die Eindrücke waren anisotrop, was sich in unterschiedlichen Längen der Diagonalen zeigte. Dies ist in der folgenden REM-Aufnahme der Variante S1 nach 100 h FCT gut zu erkennen.



**Abbildung 31** REM-Aufnahme eines HV 0,003-Eindrucks des Si-BC S1 nach 100 h FCT

Daher wurde zwischen horizontaler und vertikaler Härte unterschieden.

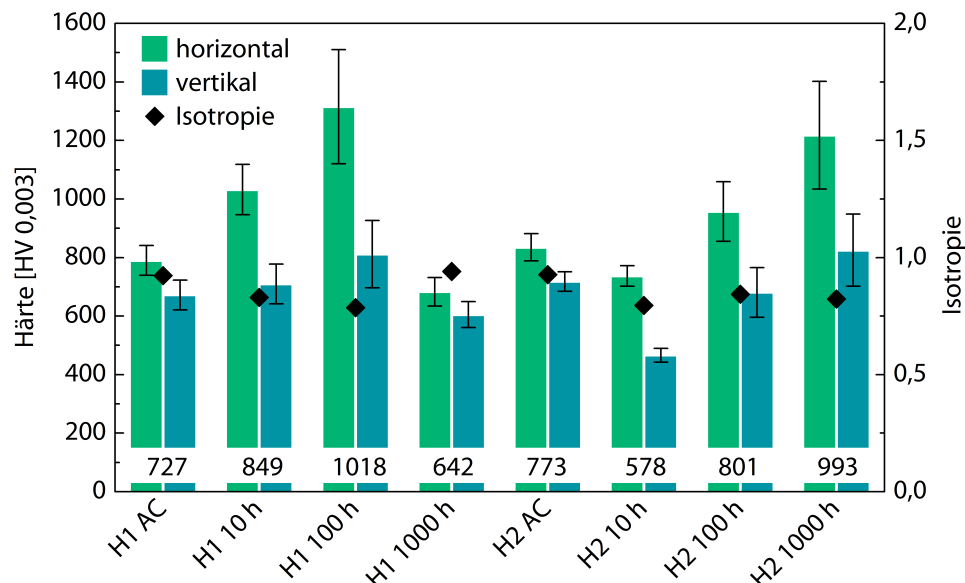


**Abbildung 32** Mikrohärtigkeit nach Vickers HV 0,003 verschiedener Zustände der BC-Varianten S1 und S3; angegeben sind die Mittelwerte, die Isotropie ist das Verhältnis aus beiden Diagonalen.

Vergleicht man beide Varianten bis nach 100 h FCT miteinander, fallen Parallelen aber auch Unterschiede zwischen diesen auf. Insgesamt ist die Härte von S3 im Ausgangszustand sowie nach der Kristallisation etwas höher als die von S1. Außerdem zeigte S3 ein etwas isotropes Verhalten. Während bei S1 AC die horizontale Härte fast 1100 HV 0,003 betrug, wurde mit unter 700 HV 0,003 in der Vertikalen eine verringerte Härte erreicht. Zum Vergleich: Bei S3 AC lag die horizontale Härte auf einem ähnlichen Niveau wie bei S1 AC, der vertikale Härte wert lag mit circa 800 HV 0,003 aber höher. Nach der Kristallisation näherten sich bei S3 die beiden Härte werte an, so dass man das Materialverhalten als isotrop bezeichnen kann. Bei Variante S1 hingegen stieg durch die Kristallisation bei 900°C nur die horizontale Härte an, während der vertikale Wert unverändert blieb. Diese Darstellung änderte sich nach 100 h FCT. Zwar zeigten nun beide Varianten ein annähernd isotropes Verhalten, jedoch kam es nur bei Variante S3 zu einem extremen Härteabfall um über 70 % von 1017 HV 0,003 auf nur noch 292 HV 0,003. Bei S1 fiel nur die horizontale Härte um fast 50 % ab, zudem stieg die Streuung der Werte sichtbar an. Vertikal hingegen kam es zu keiner signifikanten Veränderung der Eigenschaften, so dass S1 nach 100 h FCT eine mittlere Härte von 708 HV 0,003 hatte. Die nach 1000 h FCT gemessenen Härte werte für S1 zeigten nochmals eine deutliche Änderung der Materialeigenschaften im Zuge der thermozyklischen Oxidation. Während der vertikale Härte wert dem Trend des leichten Anstiegs mit zunehmender Testdauer folgte, abschließend bei knapp 900 HV 0,003 lag und die Schwankungen gering waren, kam es in der Horizontalen erneut zu einem enormen Härteanstieg. Diese stieg auf beinahe 1300 HV 0,003 an und schwankte um über 150 HV 0,003.

Beide hafniumoxidverstärkten BC-Varianten wurden ebenfalls zu verschiedenen Zeitpunkten einer mechanischen Charakterisierung unterzogen. Wie bei den reinen Siliziumschichten wurde die Mikrohärtigkeit nach Vickers HV 0,003 gemessen. Da der Einfluss der mikrostrukturellen Veränderungen (Hafniumoxid Teilchen/Netzwerk) auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden sollte, wurden die Schichten im Zustand *as-coated* und dann nicht nach Kristallisation,

sondern erst nach 10 h FCT erneut untersucht. Weitere Messpunkte waren nach 100 h und 1000 h FCT. Die Mittelwerte für die Härtemessungen sind in Abbildung 33 zu sehen.



**Abbildung 33** Mikrohärte nach Vickers HV0,003 verschiedener Zustände der BC Varianten H1 und H2; angegeben sind Mittelwerte, die Isotropie ist das Verhältnis aus beiden Diagonalen (Rohdaten: [178]).

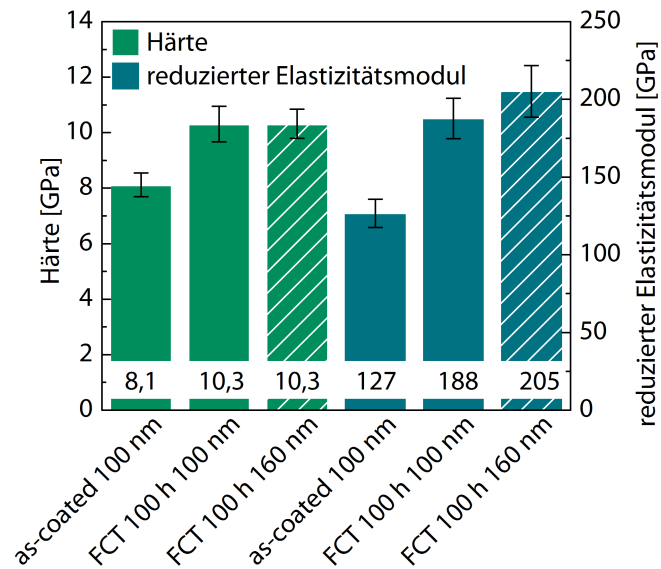
Beide Schichten hatten AC ähnliche Härte­werte von 727 HV 0,003 (H1) und 773 HV 0,003 (H2). Bei beiden lag die horizontale leicht über der vertikalen Härte. Nach 10 h FCT entwickelten sich die mechanischen Eigenschaften beider Varianten auseinander. Während bei H1 die durchschnittliche Härte zunahm, fiel sie bei H2 ab. Beiden Varianten gemein war eine Abnahme der Isotropie: Bei H1 nahm die horizontale Härte zu, bei H2 fiel die vertikale Härte ab. Nach 100 h nahm die Isotropie bei H1 weiter ab, bei H2 blieb sie in etwa konstant. Die horizontale Härte von H1 stieg nochmals erheblich auf circa 1300 HV 0,003 an, während die vertikale Härte nur moderat anstieg. Bei beiden Werten erhöhte sich die Streuung der Werte. Bei Variante H2 erholte sich die Härte nach 100 h wieder auf etwa den Ursprungswert. Nach finaler Testdauer von 1000 h kam es bei Variante H1 zu einer deutlichen Änderung der mechanischen Eigenschaften, die Härte fiel um 36 % ab. Gleichzeitig nahm die Isotropie zu. Bei Variante H2 blieb die Isotropie hingegen fast unverändert und die Härte stieg auf 993 HV 0,003 an.

## Nanoindentierung

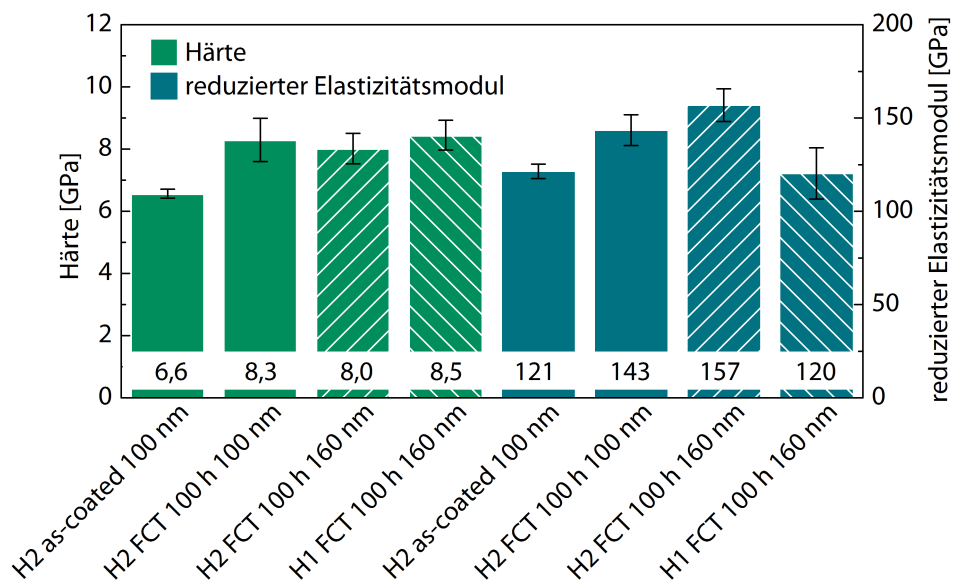
Die mechanischen Schichteigenschaften wurden an den Variante S1, H1 und H2 mit Hilfe von Nanoindentierung vertiefend untersucht. Die Schichten wurden im AC-Zustand und nach 100 h FCT untersucht. Ermittelt wurden die Härte und der reduzierte E-Modul bei verschiedenen Eindringtiefen. Die Ergebnisse für Variante S1 sind in Abbildung 34 dargestellt. Da bei der Nanoindentierung im Vergleich zur Härtemessung nur ein Bruchteil des Volumens zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften herangezogen wird, ist ein geringerer Einfluss der Mikrostruktur zu erwarten. Aus diesem Grund wurde lediglich eine Variante getestet.



Im Ausgangszustand lagen die ermittelte Härte bei 8,1 GPa und der entsprechende reduzierte E-Modul bei 127 GPa. Beide Werte stiegen nach 100 h FCT sichtbar an. Die Härte erhöhte sich um 27 % auf 10,3 GPa – unabhängig von der Eindringtiefe. Der reduzierte E-Modul stieg um 48 % auf 188 GPa, bzw. um 61 % auf 205 GPa bei 160 nm Eindringtiefe. Beide Werte lagen jedoch innerhalb des Fehlerbereichs des jeweils anderen Wertes, so dass auch hier kein signifikanter Einfluss des Messvolumens auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden konnte.



**Abbildung 34** Mittels Nanoindentierung bei 100 nm und 160 nm Eindringtiefe ermittelte Werte für die Härte und die reduzierten E-Moduln der Si-BC Variante S1 im AC-Zustand und nach 100 h FCT bei 1250°C; die Zahlenwerte geben die Mittelwerte an (Rohdaten: [178]).



**Abbildung 35** Mittels Nanoindentierung bei 100 nm und 160 nm Eindringtiefe ermittelte Werte für die Härte und die reduzierten E-Moduln der Varianten H2 und H1 (nur 160 nm) im AC-Zustand und nach 100 h FCT bei 1250°C; die Zahlenwerte geben die Mittelwerte an (Rohdaten: [178]).



Die Ergebnisse für die Varianten H1 und H2 sind in Abbildung 35 gezeigt. Analog zu der Mikrohärtemessung nach Vickers stieg die Härte von 6,6 GPa um 25,8 % auf 8,3 GPa, bzw. auf 8 GPa (160 nm) an. Die Schwankung der Werte nahm leicht zu. Mit 8,5 GPa (160 nm) lag die Härte von Variante H1 nur 6,3 % über der von H2. Zum Vergleich: Bei der Mikrohärtemessung lag der Unterschied bei 27,1 %. Da alle Werte nach 100 h – unabhängig von der Eindringtiefe – innerhalb der Schwankungen der Mittelwerte lagen, war kein eindeutiger Unterschied auszumachen. Der reduzierte E-Modul lag bei Variante H2 im AC-Zustand bei 121 GPa und stieg nach 100 Zyklen auf 143 GPa, also um 18,2 % an. Bei 160 nm Eindringtiefe war der Unterschied mit 157 GPa höher. Im Vergleich lag der E-Modul der Variante H1 nach 100 h nur bei 120 GPa und somit deutlich unter dem reduzierten E-Modul von H2.

## **5.4 Diskussion zur Entwicklung von neuen siliziumbasierten Bondcoats**

Es wurden reine Siliziumschichten mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und zwei Hafniumoxid verstärkte Siliziumschichten hergestellt und in verschiedenen Zuständen (AC und nach FCT) untersucht. In diesem Abschnitt soll die Gültigkeit von Strukturzonenmodellen für Siliziumschichten auf technischen SiC-Oberflächen diskutiert werden. Zudem wird die Eignung der Schichten als Haftvermittler- und Oxidationsschutzschichten für SiC-basierte Werkstoffe diskutiert und bewertet. Hierzu werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu Oxidation, Phasenbildung, Mikrostruktur und Mechanik zusammengeführt und bewertet.

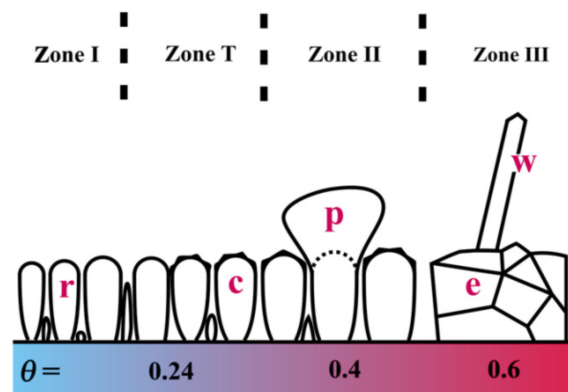
### **5.4.1 Einfluss der Prozessparameter auf die Mikrostruktur von Silizium-Bondcoats**

Die Siliziumschichten lassen sich durch drei Merkmale voneinander abgrenzen: Mikrostruktur, Chemie und Morphologie. Alle Schichten waren nach der Abscheidung amorph, was auf eine nicht ausreichend hohe Energie der kondensierenden Atome zurückzuführen ist. Der Energiegehalt kann maßgeblich durch die Prozess Temperatur und durch Ionenbombardement erhöht werden. Beides wurde hier versucht, ohne eine Kristallisation zu bewirken. Die homologe Temperatur ohne zusätzliche Heizung lag mit circa 390 K bei  $T_h = 0,23$ , mit maximal 670 K konnte sie auf  $T_h = 0,4$  angehoben werden. Das Strukturzonenmodell nach Thornton (Abbildung 7 – links) kennt vier Bereiche, die bei konstantem Druck einzig von der homologen Temperatur abhängig sind. Mit einer homologen Temperatur zwischen 0,23 und 0,4 kann die für Kristallisation notwendige Zone 3 nicht erreicht werden. Der untere Wert liegt theoretisch in der Zone T, der obere in Zone 2, die bei circa  $T_h = 0,3$  beginnt.

#### **Einfluss der Beschichtungstemperatur auf die Mikrostruktur**

In Zone T spielen für die entstehende Mikrostruktur Abschattungsphänomene und die Substratoberfläche eine gewichtige Rolle. Des Weiteren dominiert Oberflächendiffusion die Adatommobilität, Volumendiffusion kommt kaum vor und hat keinen Einfluss. Für Variante S1 wurden der Theorie entsprechend faserartige Körner und eine Struktur aus dichtstehenden, geordneten Oberflächen erwartet. Beobachtet wurde eine blumenkohlartige Struktur, die aus

größeren Stängeln bestand, die wiederum aus feinen, faserigen Körnern aufgebaut waren. Insofern stimmte die Mikrostruktur teilweise mit der erwarteten Struktur überein. Darüber hinaus hatte sie mit den groben Kolumnen strukturelle Eigenschaften, die der Zone 2 zugeschrieben werden. Es fehlen allerdings die Facetten an der Schichtoberfläche. Außerdem kam es bei Variante S1 teilweise zu Stängelverbreiterung und fehlgewachsenen, nicht vertikalen Kolumnen. Auch diese Phänomene werden Zone T, aber auch Zone 2 zugeschrieben. Variante S2 wurde bei  $T_h = 0,4$  abgeschieden, also theoretisch in Zone 2. Die Mikrostruktur sah der von S1 sehr ähnlich, allerdings waren die Kolumnen etwas verbreitert, was für den Einfluss der erhöhten Temperatur spricht. Auch hier fehlten die Facetten auf der Oberfläche. Die Stängelbreite war auch über die Schichtdicke konstanter, auch dies in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Vermehrt kam es zur Ausbildung von Auswucherungen, die nur schwach gebunden waren und leicht aus der Schicht herausfielen. Hinsichtlich der Eignung als homogene, dichte Schutzschicht sind diese Inhomogenitäten, die teils nur schwach hafteten und durch Herauslösen Löcher hinterließen, schlechter geeignet als die Struktur von Variante S1. Neben der Temperatur bestimmt die Oberflächenstruktur die Mikrostruktur der Schicht, da es zu Beginn des Schichtwachstums zu lokalen Abschattungen und verminderter Oberflächendiffusion kommt. Der Effekt der Abschattung wird durch die Substratrotation erheblich verstärkt. Hieraus leiteten *S. Mikhherjee* und *D. Gall* [182] ein Strukturzonenmodell (Abbildung 36) für rotierende Substrate ab. Die dort gezeigten Strukturen der Zonen T und 2 bilden die hier beobachteten Strukturen der Varianten S1 und S2 besser ab, so dass vermutlich die durch Oberflächenstruktur und Rotation bewirkten Einflüsse auf das Wachstum den Einfluss der homologen Temperatur überwiegen. Aus diesem Grund könnte auf eine zusätzliche Heizung im Prozess verzichtet werden.



**Abbildung 36** Strukturzonenmodell für extreme Abschattungsbedingungen durch die Probenrotation während der Beschichtung, entnommen aus *S. Mikhherjee* und *D. Gall* [182] und Ausschnitt verändert; Stäbchen *r*, Kolumnen *c*, Ausstülpung *p*, gleichachsige Körner *e*, Whisker *w*

### Einfluss der BIAS-Spannung auf die Mikrostruktur

Um den Einfluss der BIAS-Spannung auf die Mikrostruktur von Siliziumschichten einzuordnen, wird das Strukturzonenmodell von *Messier* (Abbildung 7 – rechts) herangezogen. Demnach bewirkt die BIAS-Spannung eine hin zu niedrigeren Temperaturen verschobene Zone T, die übrigen Zonen sollten theoretisch hiervon unbeeinflusst sein. Da sich Variante S1 ohne

BIAS-Spannung bereits in Zone T befand, sollte es demzufolge nur zu geringen Veränderungen in der Mikrostruktur kommen. Wie die REM-Aufnahmen von Variante S3 mit 100 V BIAS-Spannung belegen, gab es aber einen erheblichen Effekt auf die Schichtstruktur. Die Stängel verschmälerten sich erheblich und sie wuchsen nahezu senkrecht auf. Die Draufsicht offenbarte zudem Facetten auf der Oberfläche. Durch die deutlich erhöhte Anzahl an Stängeln erhöhte sich zudem die Anzahl der interkolumnare Zwischenräume, was für vor Oxidation schützende Schichten unvorteilhaft sein kann. Anders als von *Messier* postuliert, kam es also bei Variante S3 durchaus zu strukturierenden Effekten, die der Zone 2 zugeschrieben werden. Fraglich ist, weshalb entgegengesetzt die Stängelbreite signifikant abnahm. Dieser Effekt konnte durch eine gleichzeitige Temperaturerhöhung ausgeglichen werden, wie an Variante S4 deutlich wird. Hier wurde eindeutig eine Struktur der Zone 2 mit breiten, vertikalen Kolumnen und Facetten an der Oberfläche erhalten. Hieraus lässt sich schließen, dass sich für Silizium durch die BIAS-Spannung auch Zone 2 hin zu niedrigeren Temperaturen erweitert. Tatsächlich wurde dies von *Anders* [183] 2010 durch ein nochmals komplexeres Strukturzonenmodell beschrieben. Noch stärker war der Effekt der BIAS-Spannung bei Variante S5 mit 400 V BIAS zu erkennen. Hier kam es zu multidirektionalem Schichtwachstum der Kolumnen mit sehr großen Hohlräumen dazwischen. Für die angedachte Anwendung als Oxidationsschutz ist diese Mikrostruktur ungeeignet. Ein Re-Sputtering der abgeschiedenen Siliziumschicht wurde bei 400 V BIAS erwartet, aber nicht beobachtet. Ein Grund hierfür könnte die niedrige Zerstäubungsausbeute von Silizium mit Argon sein. Denkbar ist auch, dass die Spannung nicht vollständig über dem Substrat abfallen konnte, da SiC als Halbleiter (und Si ebenfalls) nur eine eingeschränkte elektrische Leitfähigkeit besitzen. Somit werden die Argonionen weniger stark beschleunigt, wodurch sich das Re-Sputtering ebenfalls verringert.

Allen mit BIAS hergestellten Schichten gemein war die Implementierung von Argon in die Schicht. Dies ist ein bekannter Nebeneffekt, dem aber durch eine Substrattemperatur ab circa 670 K entgegengewirkt werden könnte (*Mattox*, Kapitel 10.4.8, S. 368 [151]). Dies führte hier jedoch nicht zum Erfolg. Das Argon und die deutlich erhöhte Anzahl an interkolumnaren Grenzflächen führten vermutlich zur Ausbildung der leicht bis stark porösen Struktur nach Auslagerung im FCT für 100 h. Während Variante S1 und S2 nach 100 FCT im Vergleich zum AC Zustand eine konstante Schichtdicke hatten, nahm die der übrigen drei Varianten um durchschnittlich 30 % zu. Die Porosität kann auf die initial große innere Oberfläche der Schichten zurückzuführen sein. Durch die große Anzahl sehr feiner Stängel kommt es zunächst zur Minimierung der Oberflächenenergie durch Porenbildung. Diese vereinigen sich dann im Laufe der Zeit. Für die Integration in ein mehrlagiges Schichtsystem ist dies schädlich, da innerhalb eines mehrlagigen Systems hohe Druckspannungen entstehen können, wenn sich innenliegende Schichten vertikal ausdehnen. Durch die Porosität wurde die Schicht außerdem strukturell geschwächt. Durch die bei hoher Temperatur hohe Duktilität des Siliziums könnte es in Kombination mit einem EBC-System deformiert worden sein und versagte (Abbildung 23).

### 5.4.2 Beurteilung der siliziumbasierten Bondcoats anhand ihres Oxidationsverhaltens im Furnace-Cycle-Test

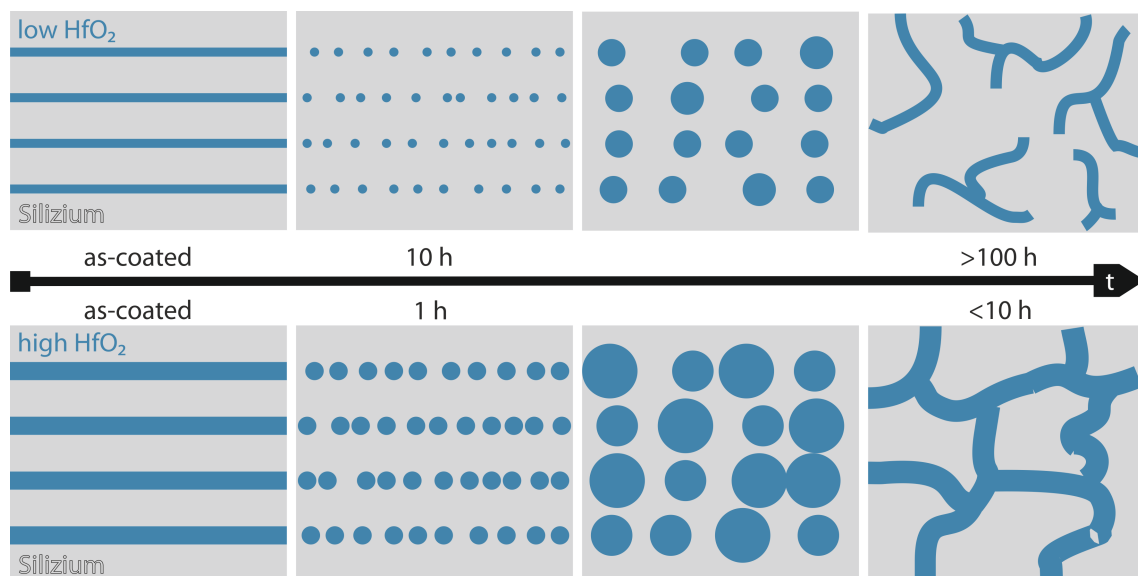
Die Beurteilung des Oxidationsverhaltens der BC Variante S1 und der beiden Hafniumoxid verstärkten Varianten H1 und H2 im FCT geschieht anhand des zeitlichen Verlaufs der Oxidation (Oxidationskinetik), mechanischer Eigenschaften und mikrostruktureller Merkmale.

Entscheidend ist die Beurteilung der drei Varianten nach ihrer Fähigkeit, das darunter liegende SiC zuverlässig vor Oxidation zu schützen. Dies konnte mit allen Varianten erreicht werden. Während SiC und SiC/SiC-CMC eine Oxidschicht ausbildeten, waren alle beschichteten Substrate unterhalb eines BC auch nach 1000 h FCT frei von SiO<sub>2</sub>. Cristobalit wurde als einziges SiO<sub>2</sub>-Allotrop in den (m)TGO-Schichten gefunden. Für reine Siliziumschichten konnte erstmals eine kritische TGO-Dicke ermittelt werden, ab der es zu *Mudcracks* des TGO kam. Diese liegt bei 4-5 µm und dürfte sich für thermisch gespritzte Silizium Schichten nicht wesentlich unterscheiden, wenn man von einem ähnlichen Versagensmechanismus ausgeht. Geht man von einem Versagen des kompletten EBC-Systems bei Delamination des TGO aus, kann eine 10 µm dünne Silizium Schicht also einen ausreichend guten Oxidationsschutz bieten. Der zugrunde liegende Versagensmechanismus sind Spannungen im TGO, die durch den bei 220°C nachweislich stattfindenden  $\alpha/\beta$ -Cristobalit Phasenwechsel und den hohen CTE des  $\alpha$ -Cristobalits hervorgerufen werden. Dies wurde auch von *Richards* et al. [56] für mehrlagige, thermisch gespritzte EBC-Systeme mit Si-BC als Schädigungsmechanismus identifiziert.

#### Mikrostruktur der hafniumoxidverstärkten Schichten

Um das Oxidationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften der mit Hafniumoxid verstärkten Varianten besser verstehen zu können, wird zunächst die Entstehung und Evolution ihrer Mikrostruktur diskutiert. Im Ausgangszustand unterschieden sich die Varianten H1 und H2 in der Mikrostruktur nicht, nur die Dicke der alternierenden nano-Doppellagen wurde variiert. Somit war der Abstand zwischen zwei Oxidlagen bei beiden Varianten gleich, nur die Dicke der Oxidlagen variierte. Daher waren die HfO<sub>2</sub>-Nanolagen bei H1 fast doppelt so dick wie die von Variante H2. Dies erklärt die Unterschiede der initialen, also nach 10 h FCT, entstandenen Mikrostrukturen. Zwar war die Teilchengröße (aus 2D-Bildanalyse) unabhängig vom HfO<sub>2</sub>-Anteil über die gesamte Schichtdicke konstant (Abbildung 27) – mit durchschnittlich 57 nm zu 96 nm (Abbildung 26) bei Variante H2 aber fast halb so groß. Auch die Anzahl der Teilchen war bei Variante H2 fast um den Faktor drei höher als bei Variante H1. Eine dünnere HfO<sub>2</sub>-Lage führt also zu feineren Ausscheidungen. Diese Überlegungen flossen in ein Schema zur Abhängigkeit der Strukturevolution als Funktion der HfO<sub>2</sub>-Lagendicke ein (Abbildung 37). In beiden Schichtvarianten kam es zu einer kontinuierlichen Teilchenkoagulation, auch Ostwaldreifung, als Folge der Energieminimierung. Im Ausgangszustand lag das HfO<sub>2</sub> in vielen dünnen Lagen, getrennt durch Silizium, vor. Der Abstand zwischen jeweils zwei HfO<sub>2</sub>-Lagen war bei beiden Varianten identisch (vgl. Abbildung 37 – *as-coated*). Wegen der geringeren HfO<sub>2</sub>-Lagendicke bei Variante H2 war die Triebkraft zur Partikelbildung hier größer (Verhältnis Oberfläche zu Volumen). Bei beiden Varianten bildete sich zu Beginn des Tests eine Mikrostruktur aus Silizi-

ummatrix mit darin ausgeschiedenen  $\text{HfO}_2$ -Partikeln aus. Auf Grund der geringeren initialen Lagendicke bei H2 konnten sich dort anfangs nur sehr kleine Teilchen bilden. Zur weiteren schnellen Agglomeration waren die Diffusionswege zu lang (Abbildung 37 - *low HfO<sub>2</sub>: 10 h*). Anders sah dies bei Variante H1 aus. Hier bildeten sich sogleich größere Partikel mit geringerem horizontalem Abstand aus (Abbildung 37 - *high HfO<sub>2</sub>: 1 h*). Auf Grund dieser verkürzten Diffusionswege konnten sich bei Variante H1 innerhalb der ersten 10 h bei 1250°C zunächst größere Partikel bilden, die sich dann zu einem  $\text{HfO}_2$ -Netzwerk (Abbildung 37 - *high HfO<sub>2</sub>: <10 h*) verbanden. Bei Variante H2 ließen sich bis 100 h noch wesentliche Veränderungen in der Mikrostruktur beobachten. Auf Grund der verlängerten Diffusionswege dauerte es hier deutlich länger, bis es bei den  $\text{HfO}_2$ -Partikeln zur Ostwaldreifung kam (Abbildung 37 - *low HfO<sub>2</sub>: >10 h*). Wie aus den 3D-Gefügerekonstruktionen bekannt, bildete H1 ein Netzwerk über die gesamte Schichtdicke aus, H2 hingegen nur isolierte Teilchen oder lokal begrenzte Netzwerke (Abbildung 37 - *low HfO<sub>2</sub>: >100 h*). Vergleicht man die Mikrostruktur beider Varianten mit den Hf-Si-(O) Schichten von Zhu [17] lässt sich nur eine eingeschränkte Ähnlichkeit erkennen. Auch dort liegen hafniumreiche Ausscheidungen neben  $\text{SiO}_2$  vor, allerdings sind diese eher vertikal verknüpft und deutlich größer. Dieser Umstand ist dem abweichenden Beschichtungsverfahren (PS-PVD oder EB-PVD, keine genaue Angabe) zuzuschreiben.

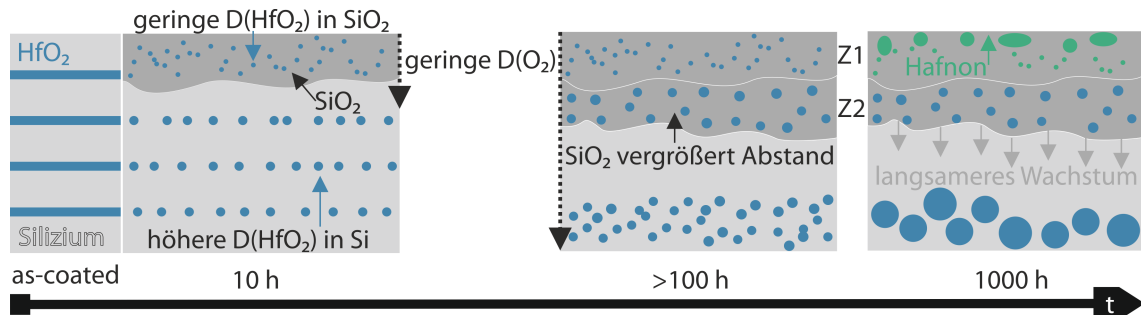


**Abbildung 37** Schema der nanostrukturellen Evolution in Abhängigkeit von der  $\text{HfO}_2$ -Lagendicke nach der Abscheidung; oben entspricht Variante H2 und unten Variante H1

Ungeklärt bleibt der Einfluss der Lagendicke von Silizium auf die Mikrostruktur, da sie nicht variiert wurde. Eventuell führt eine Erhöhung dieser auch bei Variante H1 zu mehr isolierten Teilchen, da die vertikale Diffusionslänge erhöht würde. Über die Dicke der  $\text{HfO}_2$ -Lagen könnte also eventuell die Größe der Hafniumoxid-Ausscheidungen bestimmt werden, über das Verhältnis der Dicke der Siliziumlagen zu diesen die Konnektivität (Partikel vs. Netzwerk).

Hafniumoxid lag hier nur in der monoklinen Phase vor. Das begünstigt es gegenüber dem ihm ähnlichen Zirkonoxid als verstärkendes Oxid eingesetzt zu werden, da es bei Hafniumoxid bis

1250°C keinem Phasenwechsel wie beim Zirkonoxid gibt [184]. Der Theorie und bisherigen experimentellen Funden nach sollte sich aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  erst zwischen 1500 - 1600°C Hafnon bilden [185]. Dass sich Hafnon hier deutlich unterhalb dieser Temperaturen schon bei 1250°C bildete, liegt mutmaßlich an den kurzen Diffusionswegen und hohen Oberflächenenergien der sehr kleinen Hafniumoxid-Ausscheidungen, die für eine zusätzliche Triebkraft sorgen. Zudem wurden in beiden verstärkten BCs kaum Risse im mTGO gefunden. Dieser Effekt kann auch auf die Volumenzunahme bei der Hafnonformation von 14 % zurückzuführen sein. Somit können sich öffnende Risse durch eine Art Selbstheilungsprozess verschlossen werden.

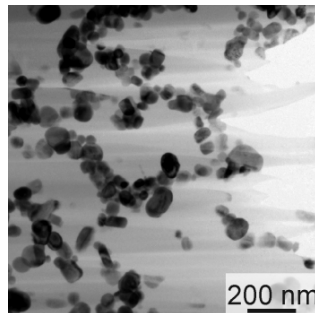


**Abbildung 38** Mikrostrukturmodellierung des mTGO-Wachstums in zwei Zonen

Interessant ist auch die unterschiedliche Mikrostruktur beider mTGO-Lagen, die zusätzlich zum Verständnis der zu Grunde liegenden Oxidationskinetik beiträgt. Ein Schema dieses Prozesses ist in Abbildung 38 illustriert. Im Verlauf von 10 h bildete sich bei beiden Varianten eine dünne Oxidschicht mit darin fein verteilten  $\text{HfO}_2$ -Teilchen aus (Abbildung 24 und Abbildung 25). Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Bildung der  $\text{HfO}_2$ -Teilchen vor der Oxidation des Siliziums stattfand. Bei beiden Variante entwickelte sich unterhalb der dünnen Oxidschicht eine zweite Zone im mTGO mit einer anderen Mikrostruktur. Bei Variante H1 (hoher  $\text{HfO}_2$ -Gehalt) kam es bereits nach 50 h Testzeit zur Ausbildung dieser zweiten Oxidationszone unterhalb der Deckschicht, während die initial gebildete mTGO-Deckschicht unverändert blieb. Dieser Effekt trat bei Variante H2 erst nach 300 h auf und das mTGO wuchs mit der initial gebildeten Mikrostruktur bis zu diesem Zeitpunkt kontinuierlich an. Dann waren die Teilchen ausreichend groß, sodass lokale  $\text{HfO}_2$ -Netzwerke gebildet werden konnten. In dieser zweiten mTGO-Zone war der Abstand zwischen den  $\text{HfO}_2$ -Teilchen größer. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die  $\text{HfO}_2$ -Teilchen in dieser Zone mehr Zeit hatten zu koagulieren als in der Deckschicht. Dann führte die Oxidation des Siliziums zu Cristobalit zu einer Volumenzunahme der Si-Matrix um ca. 115 % (Zeitpunkt >100 h). Hierdurch verdoppelten sich die Diffusionswege zwischen den  $\text{HfO}_2$ -Teilchen, sodass sich die Teilchen bei Variante H2 (Abbildung 38 – Z2) nur sehr beschränkt miteinander verbinden konnten. Damit konnte sich bei Variante H2 auch kein  $\text{HfO}_2$ -Netzwerk im mTGO ausbilden und die Oxidationsgeschwindigkeit stieg nicht an.

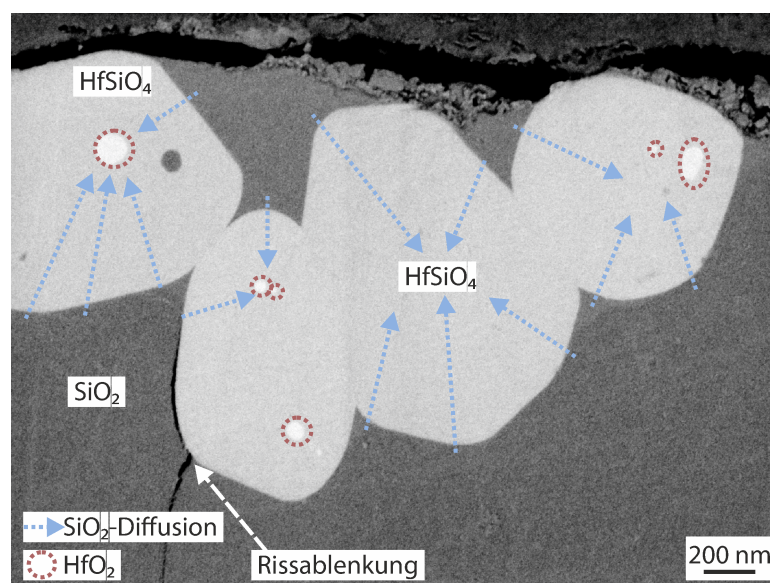
Diese Überlegungen wurden durch 3D-Rekonstruktionen dieser Übergangszone gestützt. Das im mTGO gefundene Hafnon war meist sphärisch, wie in Abbildung 25 - 1000 h gut zu erkennen ist. Eine STEM-Aufnahme des mTGO von Variante H1 nach 500 h ist in Abbildung 39 zu

sehen. Dort ist die sphärische / globulare Form der hafniumreichen Partikel (dunkel) gut zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit jener von Kleebe et al. [94] für die Vergrößerung von Hafniumoxid in einer SiOC-Matrix mit zunehmender Glühdauer.



**Abbildung 39** STEM-Hellfeldaufnahme des mTGO von Variante H1 nach 500 h FCT [186]

Bei beiden Varianten sah man nach 1000 h (Abbildung 26 und Abbildung 27) eine deutliche Veränderung der durchschnittlichen Feretdurchmesser. Dies geschah bei Variante H1 über die gesamte Schichtdicke und bei H2 nur im oberen Bereich des mTGO. Zieht man die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen (Abbildung 30) hinzu, kann diese Vergrößerung der Teilchendurchmesser der Hafnonbildung zugeschrieben werden. Diese geht mit einer Volumenzunahme von 14,8 % einher. Bei Variante H2 bildete sich anfangs der hafniumoxidreiche Saum an der Oberfläche, der im Verlauf der Testdauer von der Zone Z2 des mTGO separiert wurde (Abbildung 38). Daher bildete sich bei Variante H2 nur wenig Hafnon und auch nur sehr oberflächennah in Form von großen Ausscheidungen (Abbildung 38 – 1000 h) und bei Variante H1 nicht. Dort waren stets alle Ausscheidungen mit dem Netzwerk verbunden, was stabilisierend auf die Mikrostruktur wirkt. Eine abschließende Erklärung für die Hafnonvergrößerung bei Variante H2 nahe der Oberfläche konnte nicht gefunden werden.

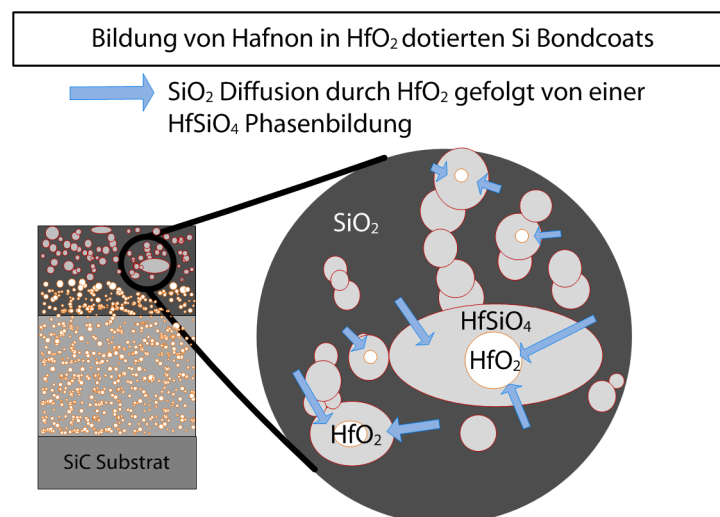


**Abbildung 40** REM-Aufnahme des mTGO (oberflächennah) von Variante H2 nach 1000 h FCT



In Abbildung 40 ist ein Ausschnitt des oberflächennahen Bereichs des mTGO von Variante H2 abgebildet. Anhand der großen Körner kann die Entstehung von Hafnion gut nachvollzogen werden. Da im Inneren der Körner noch reines Hafniumoxid gefunden werden konnte, ist davon auszugehen, dass einzig Siliziumoxid in das Hafniumoxid oder Hafnion eindiffundiert. Eine Diffusion von Hafniumoxid in das Siliziumoxid hat demnach nicht stattgefunden. An dieser Aufnahme lässt sich ebenfalls die Rissablenkung an den Ausscheidungen gut beobachten, die einen weiteren Beitrag zur Stabilisierung des mTGO beiträgt und Risswachstum eindämmt.

Um die Hafnionbildung für beide Varianten besser verstehen zu können, ist der mögliche Prozess in folgender Abbildung 41 schematisch illustriert. Es zeigt, dass sich Hafnion einzig aus  $\text{HfO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , nicht aber in Silizium bilden kann. Zunächst liegt Hafniumoxid im Siliziumoxid vor. Mit zunehmender Testdauer kann es dann an der Oberfläche des Hafniumoxids zur Reaktion mit Siliziumoxid analog zu Gleichung 10 kommen. Die weitere Diffusion von Siliziumoxid durch Hafnion hindurch ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Diese Annahme deckt sich mit der Beobachtung von *Cherniak* [187], der für die Diffusion zwischen Zirkonoxid und Siliziumoxid nur eine geringe Aktivität von Zirkonoxid finden konnte. Wegen der Ähnlichkeit zu Hafnium lässt sich dieses Ergebnis übertragen. In den Ergebnissen von *Zhu* [17] zur Erforschung von Hf-Si-(O)-Schichten findet Hafnionformation keine Erwähnung. Nimmt man an, dass dort die  $\text{HfO}_2$ -Teilchen deutlich größer waren als in der vorliegenden Arbeit, verlängern sich die Diffusionswege von Siliziumoxid in das Hafniumoxid nochmals erheblich. Da die Bildung von Hafnion als positiv angesehen wird, haben die mit PVD abgeschiedenen Schichten hier einen Vorteil, weil hierfür die ausgeschiedenen Partikel sehr klein sein müssen. Dies ist mit Spritzpulvern für die Schichtabscheidung mittels APS-Verfahren unmöglich.



**Abbildung 41** Schema zur Phasenbildung von Hafnion in  $\text{HfO}_2$ -verstärkten Si-BCs (nach [186])

In die Beurteilung der Mikrostrukturen der drei BCs (S1, H1 und H2) als Bestandteil eines EBC-Systems fließen an dieser Stelle die Rissbildung, die Schichtdickenzunahme und bei den hafni-



umoxidverstärkten Schichten die Struktur der Ausscheidungen ein. Hinsichtlich der Rissbildung zeigte Variante H2 die besten Eigenschaften. Hier kam es zwar auch zu thermozyklisch induzierter, vertikaler Rissbildung, die jedoch nicht in horizontalem Risswachstum und einer strukturellen Schwächung des mTGO mündete. Dahinter reiht sich Variante H1 ein, bei der es zwar zu vermehrtem Risswachstum, teils auch horizontal, kam, dies aber nicht in *Mudcracks* und einer substantiellen Schädigung der Schicht endete. In Bezug auf Risswachstum und Abplatzungen verhielt sich die Siliziumschicht, also der Stand der Technik, am ungünstigsten. Hier kam es zu großflächig auftretenden *Mudcracks*. Inwieweit diese Delamination auch mit darüber liegendem EBC-System auftritt oder kritisch ist, wurde bei der Betrachtung von Komplettsystemen in Kapitel 8 untersucht. Die Schichtdicken der Varianten S1 und H2 nahmen nur sehr moderat zu, die der Variante H1 aber mit 77 % erheblich. Dieser Schichtdickenzuwachs kann, tritt er innerhalb eines EBC-Systems auf, schädigend wirken. Aus diesem Gesichtspunkt scheint reines Silizium oder nur eine geringe  $\text{HfO}_2$ -Zugabe eher geeignet. Für das Oxidationsverhalten scheint bei den mit Oxid verstärkten Varianten eine Netzwerkstruktur nachteilig zu sein. Also auch aus dieser Perspektive war Variante H2 günstiger. Die Oxidationskinetik wird explizit im folgenden Abschnitt behandelt.

### Vergleich der Oxidationskinetik mit Silizium und Phasenevolution

Alle Schichten zeigten eine parabolische Oxidationskinetik. Für Silizium (Abbildung 21) und die Variante H1 (Abbildung 29) mussten bei den Gewichtskurven jeweils zwei Bereiche unterschieden werden; dieser Effekt kam jedoch nur bei den Gewichtsmessungen zum Tragen. Hier werden lokale Defekte, wie etwa Rissöffnung und Delamination zuverlässig berücksichtigt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

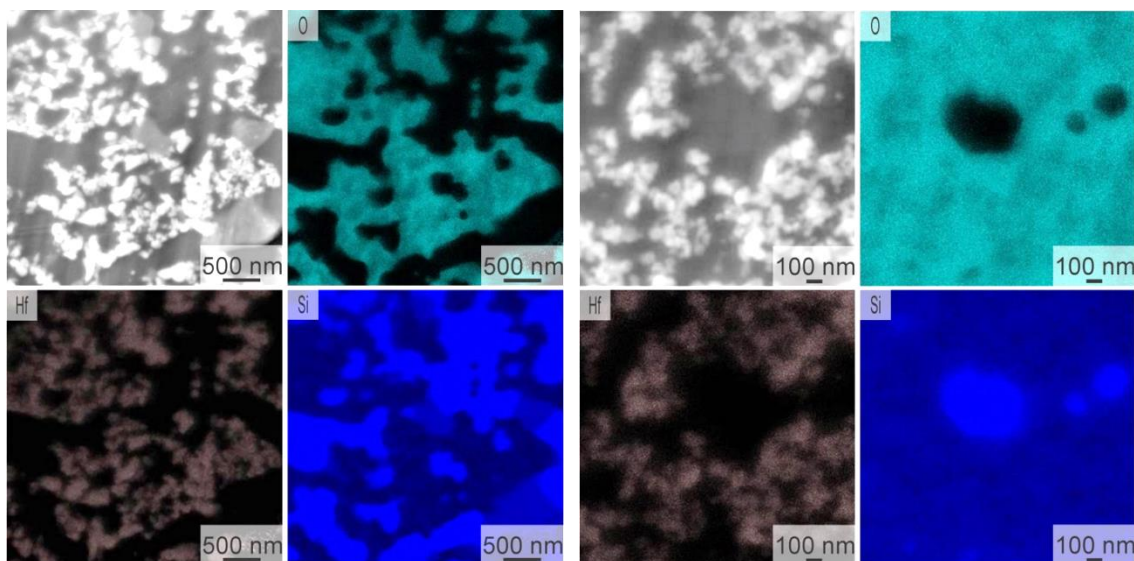
**Tabelle 28** Parabolische Wachstumskonstanten (Dicke des TGO links, Masseänderung rechts) der Si-basierten Bondcoats bei 1250°C an Luft

Variante	$k_p$ [ $10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$ ]	$k_p$ [ $10^{-7} \text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{s}$ ]
SiC		0,18
S1	8,62	1,37 (0-480 h) / 2,76 (480-1000 h)
H1	84,48	9,31 (0-740 h)
H2	8,01	1,71

Vergleicht man die  $k_p$  von monolithischem SiC als Referenz mit dem Literaturwert von  $k_p = 0,65 \cdot 10^{-7} \text{mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (bei 1300°C isotherm, 100 %  $\text{O}_2$ ), liegt der hier gefundene Wert in der gleichen Größenordnung, aber um den Faktor 3,6 darunter. Es zeigt aber, dass das hier genutzte Testverfahren geeignet ist, die  $k_p$  der Schichtsysteme zu bestimmen. Bei den anhand des TGO ermittelten Werten liegt  $k_p$  für S1 und H2 in etwa gleichauf, die Oxidationsgeschwindigkeit von H2 jedoch eine Größenordnung höher. Damit liegen die Werte für S1 und H2 etwas unterhalb der Literaturwerte für reines monolithisches Silizium (1200°C, 100 %  $\text{O}_2$ ), das bei  $k_p = 12,5 - 13,3 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$ , bzw. bei  $5,85 \cdot 10^{-7} \text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{s}$  liegt. Ein Grund hierfür ist vermutlich der niedrigere Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$ , der offensichtlich für eine verlangsamte Oxidation sorgt, obwohl hier die Temperatur 50°C höher lag: Ein Effekt, der sich durch die Applikation zusätzlicher

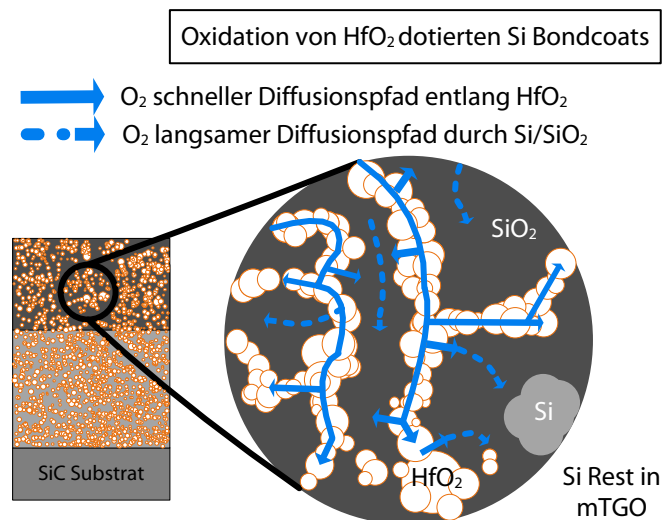
Seltenerdensilikatschichten mit geringer Sauerstoffdiffusion nutzen ließe. Bei Variante S1 ließ sich am Abknicken der quadrierten Massenänderung nach circa 480 h FCT der Beginn der *Mudcrack* induzierten Abplatzungen erkennen, wodurch sich  $k_p$  veränderte. Es lässt sich festhalten, dass S1 und H2 sehr langsam oxidieren und somit als Oxidationsschutz für SiC/SiC geeignet sind. Die Zugabe von 36 mol-%  $\text{HfO}_2$  führte zu einem noch gleichmäßigeren Oxidationsverhalten als dem von reinem Silizium – dem aktuellen Stand der Technik. Ein zu hoher Hafniumoxidgehalt von hier 60 mol-% bei Variante H1 führte zu einer vollständigen Oxidation der Schicht nach circa 740 h, wie am horizontalen Verlauf der Masseänderung und der REM-Aufnahmen ersichtlich wird (Abbildung 29). Somit ist in Hinblick auf den Oxidationsschutz ein zu hoher Hafniumoxidgehalt ungeeignet.

Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt also wesentlich vom Hafniumoxidanteil ab. Dieser sollte einen kritischen Wert, der in nachfolgenden Arbeiten noch zu ermitteln ist, nicht überschreiten. Bestimmt wird der Grenzwert durch die Tendenz zur Netzwerkbildung mit steigendem Hafniumoxid Anteil, wie bereits im vorigen Abschnitt dieses Kapitels beleuchtet. Wie aus den 3D-Gefügerekonstruktionen bekannt, bildete H1 ein Netzwerk über die gesamte Schichtdicke aus, H2 hingegen nur isolierte Teilchen oder lokal begrenzte Netzwerke.



**Abbildung 42** TEM/EDX-Mappings von BC-Variante H1 (500 h FCT); links: substratnah, rechts: oberflächennah [186]

Um besser zu verstehen, wie die Oxidation im Detail vonstattenging, wurden von Variante H1 TEM/EDX-Mappings erstellt. Hierzu wurden von der für 500 h thermozyklisch oxidierten Probe zwei Stellen, eine in Substratnähe, die andere oberflächennah, untersucht (Abbildung 42). Substratnah war Silizium noch frei von Sauerstoff. Oberflächennah im mTGO fanden sich noch vereinzelt kleine Siliziumbereiche, die noch nicht oxidiert waren. Dies war überall der Fall, wo es größere zusammenhängende  $\text{HfO}_2$ -freie Bereiche gab. Das Hafniumoxidnetzwerk ist also ein schneller Diffusionspfad für Sauerstoff. Die wesentlichen Sauerstoffdiffusionspfade durch die mTGO-Schicht sind modellhaft in Abbildung 43 illustriert.



**Abbildung 43** Oxidationsschema von  $\text{HfO}_2$ -verstärkten Si-BCs (nach [178])

Das Schema veranschaulicht die schnelle Sauerstoffdiffusion (Faktor 10 im Vergleich zu Cristobalit) durch Hafniumoxid [93]. Zudem kann Sauerstoff auf dessen Oberfläche mit unbekannter, aber vermutlich hoher Geschwindigkeit in die Schicht eindringen. Die langsame Diffusion durch Cristobalit hindurch findet ebenfalls statt, ihr Beitrag ist aber bei Vorhandensein eines Hafniumoxidnetzwerks zu vernachlässigen.

### Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Bondcoats

Die mechanischen Eigenschaften der Schichtvarianten S1, S3, H1 und H2 wurden mittels Mikrohärtemessungen untersucht. Die Einhaltung der normgerechten Prüfbedingungen (DIN EN ISO 4516) war im hier untersuchten Lastbereich von HV 0,003 nur eingeschränkt möglich, weshalb die Ergebnisse nur untereinander verglichen werden sollten. Vickers Härtemessungen von *Nistal* et al. [188] an mit Flammsspritzen hergestellten Siliziumschichten ergaben bei einer Prüfkraft von 0,5 N eine Härte von  $11 \pm 2$  GPa, also in der gleichen Größenordnung wie sie hier mit Nanoindentierung ermittelt wurde (Abbildung 34). Alle Schichten zeigten eine unterschiedlich starke, aber immer vorhandene Anisotropie der Härtewerte. Die horizontale Härte lag durchweg höher als die vertikale Härte. Eine Ursache hierfür kann die stängel-/faserartige Wachstumsstruktur der PVD-Schichten sein. Auch dass die Dehnung der Schicht in vertikaler Richtung nach oben unbegrenzt war, könnte hierzu beigetragen haben. Auf Grund der großen Schwankungen der HV-Werte und den komplexen Einflüssen der Mikrostruktur auf diese, sind der Vergleichbarkeit mit Literaturwerten Grenzen gesetzt. Ein qualitativer Vergleich der Varianten untereinander ist aber möglich. Betrachtet man die beiden Silizium Varianten S1 und S3 fällt auf, dass die Anisotropie bei S1 höher ist und auch während des FCT unwesentlich abnimmt, bei S3 wird das Verhalten isotroper. Dies hängt vermutlich mit der kompletten Neubildung der Mikrostruktur zusammen. Insgesamt wird die Struktur von S3 jedoch so stark geschwächt, dass es zu dem in Abbildung 23 gezeigten Versagen kommt, Variante S3 für die Zielapplikation also ungeeignet ist. Bei Variante S1, H1 und H2 stieg die horizontale Härte im Laufe des FCT rapide an, die vertikale Härte hingegen nur moderat. Hierfür können zwei Effekte ursächlich sein: zum

einen die mit zunehmender Auslagerung wachsende Korngröße, zum anderen (nicht nachgewiesene) Oxidation an den Korngrenzen, die zu einer Versprödung der Werkstoffe führen kann. Bei den Varianten H1 und H2 spielten Korngrößenwachstum, Oxidation, Phasenumbildung (Hafnion) und vor allem die Mikrostrukturevolution in die gemessenen Härtewerte hinein. Beide Schichten lieferten bei der Mikrohärtemessung teils unterschiedliche Resultate. Bei H1 stieg die horizontale Härte gleich zu Beginn an und hatte nach 100 h ihr Maximum erreicht, bevor sie einbrach. Hier kam es durch die vollständige Oxidation und Phasenumwandlung in Hafnion zu einer strukturellen Schwächung und einem Härteabfall. Für Hafnion finden sich lediglich Härtewerte auf der mineralogischen Mohs Skala. Die Härte von Hafnion liegt mit 7,5 [189] zwischen der von Cristobalit 6-7 [190] und der von Hafniumoxid. Für Hafniumoxid selbst existieren keine Härtewerte nach Mohs, wohl aber für das extrem harte und ihm sehr ähnliche  $c\text{-ZrO}_2$ , der bei 8,5 [191] liegt. Vergleicht man hierzu die Werte von H2, fällt auf, dass die initialen Härtewerte in etwa gleichauf lagen, dann aber nach 10 h FCT die Härte von H2 sogar unterhalb des Ausgangswertes lag. Dies ist damit zu erklären, dass sich hier separierte Teilchen ausschieden, während bei H1 schon zu Beginn ein Netzwerk gebildet wurde. Bei Variante H2 nahm die Härte dann auch zeitlich versetzt einen zu H1 ähnlichen Verlauf. Am Ende der Testdauer entsprach die Härte von H2 der von H1 nach 100 h FCT. Die Langzeitbeständigkeit der Struktur war bei H2 also besser, weshalb sie aus mechanischer Sicht die günstigere Variante sein kann.

In der Literatur finden sich bis jetzt keine Untersuchungen an einzelnen Siliziumschichten hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens und bei Thermowechselbeanspruchung. Zur Beurteilung der Schichten muss überlegt werden, welche Eigenschaften für die Schutzfunktion positiv sind. Grundsätzlich geht eine hohe Härte mit einem spröden Materialverhalten einher, beim Überschreiten einer kritischen Spannung könnte die Schicht katastrophal versagen. Ist sie zu gering (Variante S3), kann sie jedoch zu leicht plastisch verformt werden. Die durchweg höhere horizontale Härte unterdrückt Risswachstum in dieser Orientierung zuverlässig. Ist dies nicht mehr gegeben, wie etwa im Silizium-TGO oder bei Variante H1 nach 1000 h, kommt es zu *Mudcracks* oder teilweise *Flaking* (H1). Je höher die vertikale Härte, desto geringer das vertikale Risswachstum. Diese war jedoch bei fast allen Schichten gleichauf und auch zeitlich veränderte sie sich nur in geringem Maße. Insgesamt war Variante H2 aus mechanischer Sicht am günstigsten, da sie ein sehr homogenes Materialverhalten über den gesamten Testzeitraum zeigte. Die höher dotierte Variante H1 hat ebenfalls sehr gutes Potenzial, allerdings muss der Oxidationsangriff vermindert werden, damit die positiven Effekten des Netzwerks in der Silizium-Matrix vollständig zum Tragen kommen. Die Ergebnisse der Nanoindentierung lieferten weitere Kennwerte über die Härte und die reduzierten E-Moduln der Schichten. Die Messungen der Nanohärte decken sich mit denen der Mikrohärt. Die wahren E-Moduln (Tabelle 29, aus den reduzierten E-Moduln nach Gleichung 16 berechnet) belegen die Verringerung des E-Moduls mit steigendem  $\text{HfO}_2$ -Anteil in der Schicht. Da somit die durch thermische Dehnung induzierten Spannungen ebenfalls reduziert werden, ist dieser Effekt als positiv zu beurteilen.

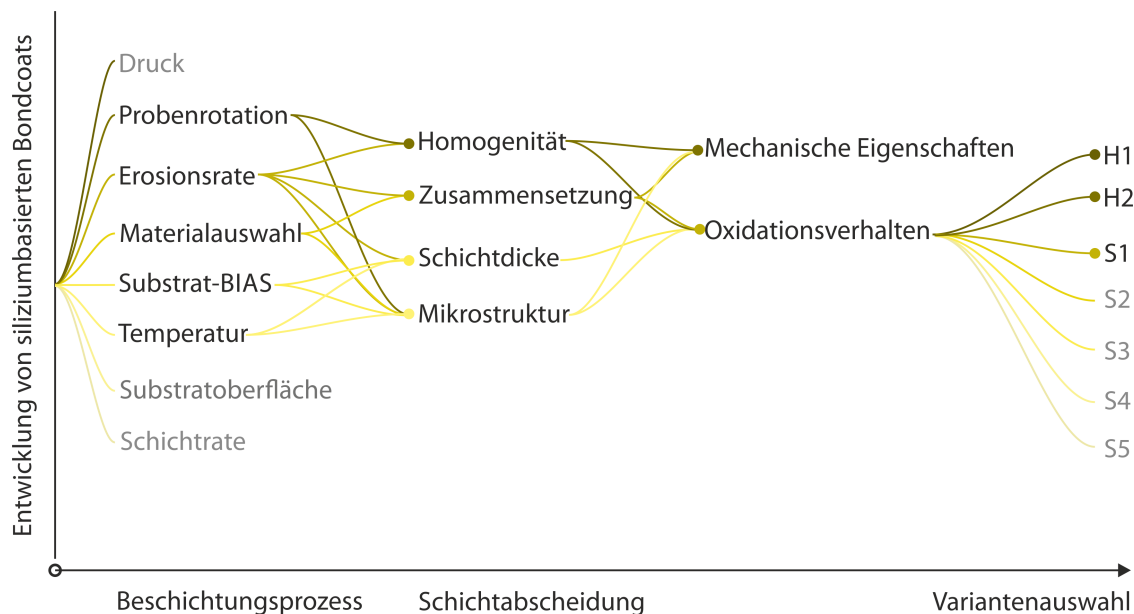
**Tabelle 29** Aus reduzierten E-Moduln umgerechnete, wahre E-Moduln der Bondcoats

Variante	E [GPa]
S1	195 (179/100 nm)
H1	113
H2	148

Abschließend bleibt anzumerken, dass hier nur die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur gemessen wurden. Durch den bekannten spröde-duktil Übergang von Silizium sollten die Schichten ab circa 500-600°C ein anderes Verhalten zeigen. In Folgearbeiten sollten daher die mechanischen Hochtemperatureigenschaften der Schichten genauer untersucht werden.

Bewertet man die sieben Varianten für ihre Eignung als BC anhand des Oxidationsverhaltens und der mechanischen Eigenschaften kann final folgende Reihenfolge festgelegt werden:  $H2 > S1/S2 > H2 > S3 > S4 > S5$ .

In diesem Kapitel wurden neue siliziumbasierte Bondcoats entwickelt, die mit PVD-Verfahren abgeschieden wurden. Die komplexen Zusammenhänge vom Beschichtungsprozess zur Varietenauswahl sind in Abbildung 44 visualisiert. Die Verknüpfungen stehen für die hauptsächlichen Einflussfaktoren. SiC-Substrate wurden mit unterschiedlichen Materialien und mit verschiedenen Beschichtungsparametern beschichtet. Manche Einflussgrößen wie Oberfläche, Druck und Schichtrate (graue Schrift) wurden nicht untersucht. Die dabei entstanden Varianten unterschieden sich in ihrer Schichtdicke, Mikrostruktur, Zusammensetzung und Homogenität. Deshalb zeigten sie ein unterschiedliches Oxidationsverhalten im FCT. Anhand dessen wurden für die weiteren Untersuchungen in Kapitel 8 drei Varianten ausgewählt. Die mechanischen Eigenschaften einiger Varianten wurden untersucht, diese trugen aber nicht zur Auswahl bei.

**Abbildung 44** Einflüsse der Beschichtungsparameter auf die Schichtabscheidung bei der Entwicklung von siliziumbasierten Bondcoats und auf das resultierende Oxidationsverhalten und Variantenauswahl

## 6 Prozessentwicklung zur Herstellung von RE-Si-O-Schichten mit reaktivem Magnetronputtern

In diesem Abschnitt wird die Eignung des reaktiven Magnetronputterprozesses für die Abscheidung von RE-Si-O-Schichten mit hoher Schichtrate für eine ausreichende Schichtdicke und mit gewünschter Chemie untersucht. Zudem wird Prozess hinsichtlich der Stabilität und Reproduzierbarkeit überprüft.

Um den Prozess vom herkömmlichen Weg zur Abscheidung keramischer Schichten – dem Hochfrequenz-Magnetronputtern (HF-Magnetronputtern) – differenzieren zu können, wurden vorab dessen prozessuale Einschränkungen aufgezeigt (Kapitel 6.1.). Da so hergestellte Schichten selbst für PVD-Technologie dünn sind, wurde hier der Einfluss des Kammerdrucks und des Target-Substrat-Abstands hinsichtlich der maximal erzielbaren Schichtraten untersucht. Dies geschah am Beispiel von Yttriummonosilikat. In bisherigen Untersuchungen [192] wurde keine Degradation von YMS in strömendem Wasserdampf gemessen, weshalb zumindest theoretisch eine dünne Schicht schützend sein könnte.

Anschließend wurden Prozessfenster für das reaktive Magnetronputtern von Y-Si-O- und Yb-Si-O-Schichten anhand von in der Literatur formulierten regelbaren Einflussgrößen entwickelt und hinsichtlich eingangs genannter Bedingungen optimiert (Kapitel 6.2). In der Literatur liegen keine Erkenntnisse für die reaktive Abscheidung von zwei Targets mit stark unterschiedlicher Sauerstoffaffinität vor. Daher war es ein zusätzliches Ziel, das Prozessverhalten zu erforschen und stabile Prozessfenster für den Betrieb mit zwei Kathoden zu finden. Dazu wurde erstmalig die Abscheidung von Seltenerdensilikaten durch reaktives Magnetronputtern untersucht und die Gültigkeit bekannter Regelparameter für diese verifiziert. In Kapitel 6.2.1 werden die in Kapitel 2.5.2 postulierten Möglichkeiten zur hysteresefreien Prozessführung für den dualen Betrieb von zwei Targets, davon ein Seltenerdenelement, überprüft. Weiterhin wird die Sensitivität des reaktiven Magnetronputterns von zwei Kathoden gegenüber leichten Veränderungen der Prozessparameter auf die Chemie der abgeschiedenen Schicht detailliert untersucht. Hieraus werden neue Modelle entworfen, die die Vorhersagbarkeit der resultierenden Schichteigenschaften für die Auslegung von Beschichtungsprozessen vereinfachen sollen. Alle durchgeführten Experimente fanden in der *Z400* statt, nur in Kapitel 6.2.4 wurde die *IMPAX* genutzt.

### 6.1 Untersuchungen zur Schichtrate beim HF-Magnetronputtern von Yttriummonosilikat

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Druckabhängigkeit der Schichtrate sind in Abbildung 45 zu sehen. Dort ist die Schichtrate  $x_{rate}$  über dem reziproken Wert des Prozessdrucks (proportional zur mittleren freien Weglänge  $\bar{l}$ ) aufgetragen. Eine Zunahme des Drucks führte zunächst zu einem leichten Anstieg der  $x_{rate}$  von circa 1,2  $\mu\text{m/h}$  auf circa 1,4  $\mu\text{m/h}$ , bevor sie bei  $\bar{l} = 0,111 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}^{-1}$  ( $p = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) ihr Maximum von 1,5  $\mu\text{m/h}$  erreichte. Eine Verkürzung der freien

Weglänge um 80 % führte also zu einer Erhöhung der  $x_{rate}$  um 25 %. Eine weitere Verkürzung von  $\Gamma$  um etwa 87 % auf  $0,014 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}^{-1}$  führte indes zu einem rapiden Abfall der  $x_{rate}$  auf etwa ein Drittel ihres Maximalwerts. Ein vergleichbares Verhalten ließ sich beobachten, wenn der Target-Substrat-Abstand von 60 mm auf 85 mm vergrößert wurde. Bei Variante HF-P2 (Tabelle 14) führte dies, bei sonst identischen Prozessparametern, zu einer Verringerung der  $x_{rate}$  um circa 80 % auf  $0,3 \text{ } \mu\text{m/h}$ . Auch im optimalen Druckbereich und bei geringem Target-Substrat-Abstand ist die Schichtrate also sehr gering. Dieser Umstand und die starke Abstandsabhängigkeit zeigen die Grenzen dieser Technologie auf; um RE-Silikate hoher Schichtdicke herzustellen, ist sie also wenig geeignet.

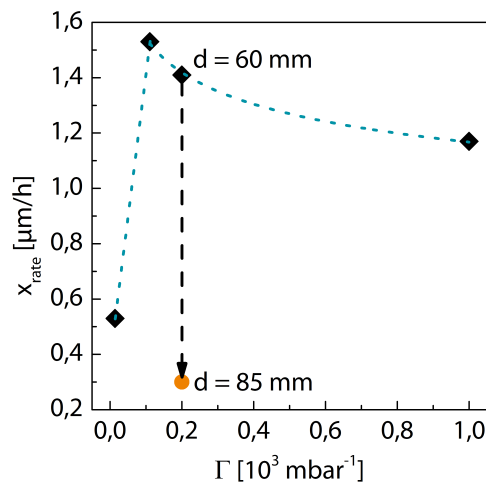


Abbildung 45 Schichtrate  $x_{rate}$  von YMS als Funktion von  $1/p$

## 6.2 Prozessentwicklung von reaktiven Magnetronspütern für Yttrium- und Ytterbiumsilikate

Dass HF-Magnetronspütern Nachteile bei der Abscheidung von RE-Silikaten hat, haben die Untersuchungen des vorigen Kapitels ergeben. Für eine flexiblere Stöchiometrie sowie potenziell deutlich höhere Schichtraten ohne metallische Verunreinigungen wurden in diesem Kapitel das Potenzial und die besonderen Herausforderungen, die das reaktive Magnetronspütern von zwei Quellen mit einem Seltenerdenmetall hat, systematisch untersucht.

Ein Ziel dabei war es, Prozessparameter für eine stabile und reproduzierbare Abscheidung von RE-Silikatschichten mit maximalem Sauerstoffanteil bei hoher Schichtrate zu finden. Für die REMS wird ein Kationenverhältnis von  $c_{RE}/c_{Si} = 2$  und für REDS ein Kationenverhältnis von  $c_{RE}/c_{Si} = 1$  benötigt. Vor diesem Hintergrund sind im Beschichtungsprozess vor allem der Bereich vor dem ersten kritischen Punkt der Hysterese (Abbildung 8, *metallischer Modus*) und der Übergangsbereich hin zum Oxid-Modus, nicht aber dieser selbst, von Interesse.

Zusätzlich wurde in diesem Kapitel die Gültigkeit der vom *upgraded Berg-model* abgeleiteten Stellgrößen für einen hysteresefreien Sputterprozess für den Betrieb von zwei Quellen mit einem

RE-Element und Silizium überprüft. Das Prozessverhalten wurde auf folgende Einflussgrößen hin untersucht:

- Leistung des Si-Targets
- Leistung des RE-Targets (Y, Yb)
- Argondruck (Y, Yb)
- Zerstäubungsausbeute des keramischen Materials durch dualen DC+HF Betrieb (Y)
- Reaktives Sputtern mit zusätzlichem Reaktivgas (Y)
- Regelung des Sauerstoffpartialdrucks (Y)
- Betriebsmodus (DC, *pulsed*-DC)

Bei der Übertragung des Prozesses auf industrielle Maßstäbe änderten sich einige Randbedingungen (Geometrie, Pumpleistung, Targetgröße), und damit auch die Form der Hysterese. Dies wird in Kapitel 6.2.4 untersucht. In dieser Arbeit war die *IMPAX* die Beschichtungsanlage im Industriemaßstab. Die Unterschiede beider Systeme sind in Kapitel 4.2 dargestellt. Zudem kann mit dieser Anlage nach  $p_{O_2}$  geregelt werden. Es wurde untersucht, ob hierdurch die Hysterese verschwindet (wie in Abbildung 9 – rechts) und jeder Arbeitspunkt entlang der Prozesskurve stabil angefahren werden kann. Zudem gibt es die Möglichkeit einer gepulsten Spannungsversorgung. Durch die kurzzeitige Polaritätsumkehr kann es den Effekt des präferentiellen Zerstäubens von vergifteten Bereichen auf der Targetoberfläche geben. Hierdurch kann der Prozess im Übergangsmodus zusätzlich stabilisiert werden, was ebenfalls überprüft wurde.

Mit Hilfe des *Boosters* und Substrat-BIAS wurden die Ionisation und damit das Ionenbombardement auf die wachsende Schicht deutlich erhöht. Hierbei kann es zu Re-Sputtering kommen, wodurch sich die Schichtrate und die chemische Zusammensetzung verändern können. Inwieweit es zu diesem Effekt kam, wurde abschließend überprüft.

### **6.2.1 Manipulationsmöglichkeiten der Hysterese beim reaktiven Co-Sputtern von Seltenerdenelementen mit Silizium**

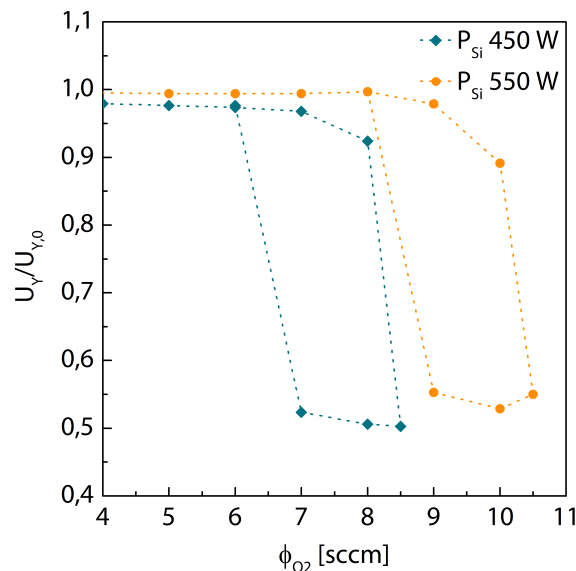
Wie in Kapitel 2.5.2 ausgeführt, gibt es beim reaktiven Sputtern von zwei Quellen nur eine Systemhysterese. Wegen der höheren Reaktivität und Sensitivität wurde die Entladespannung des reaktiveren Materials, hier die RE-Elemente, zur Messung der Vergiftung herangezogen. Die Spannung am Siliziumtarget fiel immer erst dann ab, wenn die Entladespannung am Yttriumtarget bereits ihr Minimum erreicht hatte.

#### **Hysterese beim reaktiven Co-Sputtern von Yttrium und Silizium**

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Hysterese mit steigender Targetleistung zusehends verbreitert. Eine hohe Targetleistung ist aber für eine hohe Schichtrate gewünscht. Für eine dauerhaft stabile Prozessführung mit möglichst hoher Sauerstoffsättigung sind dies zwei sich entgegenstehende Forderungen. Aus diesem Grund wurde für Yttrium eine maximale Targetleistung von 600 W DC gewählt und für die gewünschte Stöchiometrie die Leistung des Siliziumtargets variiert (Tabelle 15 – *Hysterese Yttrium*). Für zwei unterschiedliche Silizium-Targetleistungen bei konstanter Yttrium-Targetleistung sind die gemessenen Entladespannungen



gen am Yttriumtarget als Funktion des  $\phi_{O_2}$  in Abbildung 46 dargestellt. Bei  $P_{Si} = 450$  W lag der erste kritische Punkt der Hysterese bei  $\phi_{O_2} = 8$  sccm, eine Erhöhung auf  $P_{Si} = 550$  W verschob diesen Punkt auf 10 sccm. Unberührt blieb die Form der Hysterese: Sowohl die Breite als auch der Abfall von  $U_Y$  auf etwa 55 % der Ausgangsspannung waren nahezu identisch.

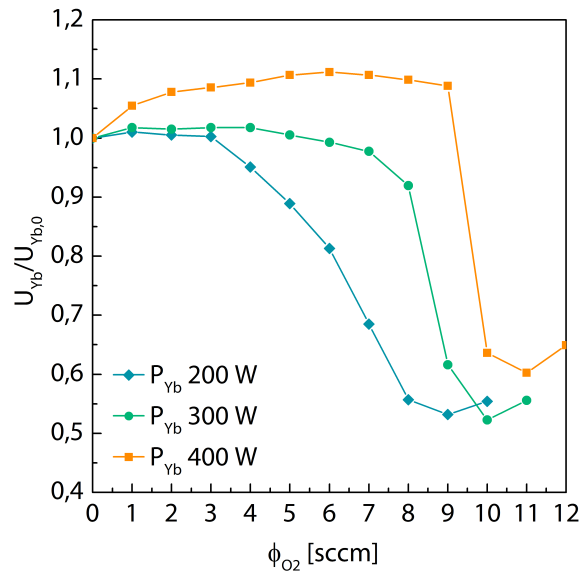


**Abbildung 46** Abhängigkeit der Entladespannung am Yttriumtarget ( $P_Y = 600$  W) von  $P_{Si}$

### **Einfluss der Zerstäubungsausbeute des Reaktivelements auf die Hysterese**

Da Ytterbium eine sehr viel höhere Zerstäubungsausbeute als Yttrium hat (bei 1 keV: 3,484 zu 1,063; Si: 0,874 - Tabelle 3), kann für Ytterbium möglicherweise eine sehr viel geringere Targetleistung genutzt werden, um die gewünschte Kationenstöchiometrie herzustellen. Hierdurch verlief die Entladekurve flacher und das Verhältnis von Pumpleistung zur Targetleistung wäre erhöht. Für diese Experimente wurde die Leistung des Siliziumtargets bei 700 W konstant gehalten und die Leistung des Ytterbiumtargets variiert (Tabelle 15 – *Hysterese Ytterbium*).

In Abbildung 47 ist die normierte Entladekurve der Spannung am Ytterbiumtarget bei zunehmendem  $\phi_{O_2}$  abgebildet. Da für den Beschichtungsprozess der rückwärtige Verlauf der Hysterese nicht von Interesse ist, kann darauf verzichtet werden. Bei  $P_{Yb} = 200$  W gab es keinen abrupten Spannungsabfall, stattdessen konnten die Arbeitspunkte im Übergangsmodus angefahren werden. Die minimale Entladespannung fiel auf knapp 55 % der Ausgangsspannung ab, der erste kritische Punkt lag bei  $\phi_{O_2} = 3$  sccm. Bei  $P_{Yb} = 300$  W verschob sich der erste kritische Punkt signifikant um 260 % auf etwa 8 sccm  $\phi_{O_2}$ . Gleichzeitig gab es einen starken Abfall der Entladespannung, sodass die Arbeitspunkte zwischen erstem und zweitem kritischem Punkt nicht mehr stabil angefahren werden konnten. Die Erhöhung der Yb-Targetleistung auf 400 W verschob den ersten kritischen Punkt nochmals auf  $\phi_{O_2} = 9$  sccm. Die Verschiebung des ersten kritischen Punktes verlief also nichtlinear mit der Targetleistung.

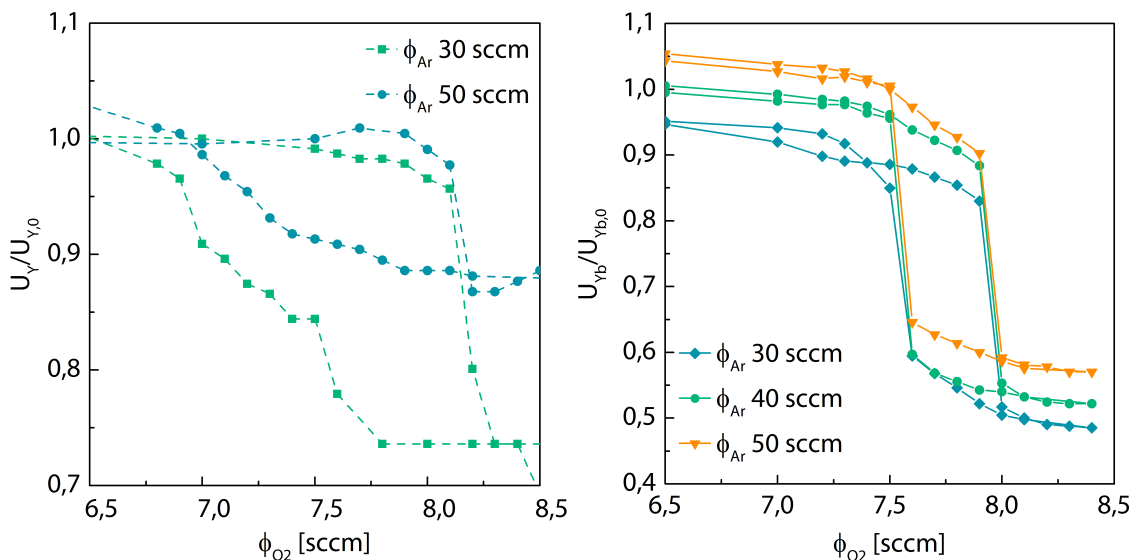


**Abbildung 47** Abhängigkeit der Entladespannung am Ytterbiumtarget von  $P_{Yb}$  ( $P_{Si}$ : 700 W)

### Abhängigkeit der Hysterese vom Argonpartialdruck

Der Argonpartialdruck  $p_{Ar}$  kann, je nach Stärke der Chemisorption von Sauerstoff auf der Metalloberfläche, die Hysterese bei hohen Werten unterbinden. Da die Chemisorption materialabhängig ist, wurde ihr Einfluss für beide Elementpaarungen, Yttrium und Ytterbium jeweils mit Silizium, untersucht (Tabelle 15 – *Kammerdruck Yttrium & Kammerdruck Ytterbium*).

Die gemessenen Hysteresen beim dualen Betrieb von Yttrium (links) und Ytterbium (rechts) mit Silizium in Abhängigkeit des  $p_{Ar}$  sind Abbildung 48 zu entnehmen.



**Abbildung 48** Abhängigkeit der Hysteresen vom Kammerdruck für Yttrium (links,  $P_{Y,Si} = 600$  W) und für Ytterbium (rechts,  $P_{Yb} = 300$  W,  $P_{Si} = 600$  W)

### Kammerdruck Yttrium

Vorige Abbildung zeigt die normierte Spannung des Yttriumtargets (bezogen auf die Entladespannung ohne Sauerstoff) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss. Beide Hysteresen liefen im metallischen Modus fast deckungsgleich und fielen bei  $\phi_{O_2} = 8,1$  sccm identisch ab. Während die Kurve bei  $\phi_{Ar} = 30$  sccm auf unter 75 % ihres Ausgangswerts abfiel, sank die Spannung bei  $\phi_{Ar} = 50$  sccm nur leicht ab. Bei der anschließenden Rücknahme des  $\phi_{O_2}$  blieb die Spannung bei  $\phi_{Ar} = 30$  sccm zunächst unverändert, bis sie bei  $\phi_{O_2} = 6,5$  sccm wieder ihren Ursprungswert erreichte. Bei  $\phi_{Ar} = 50$  sccm stieg die Spannung bei Rücknahme des Sauerstoffflusses unmittelbar an und erreichte ihr ursprüngliches Niveau früher. Die Lage des ersten kritischen Punktes war also unabhängig von  $p_{Ar}$ , der relative Spannungsabfall zum Oxid-Modus fiel bei höherem  $p_{Ar}$  aber deutlich geringer aus; auch die Hysterese war hier etwas schmaler als bei niedrigen  $p_{Ar}$ .

### Kammerdruck Ytterbium

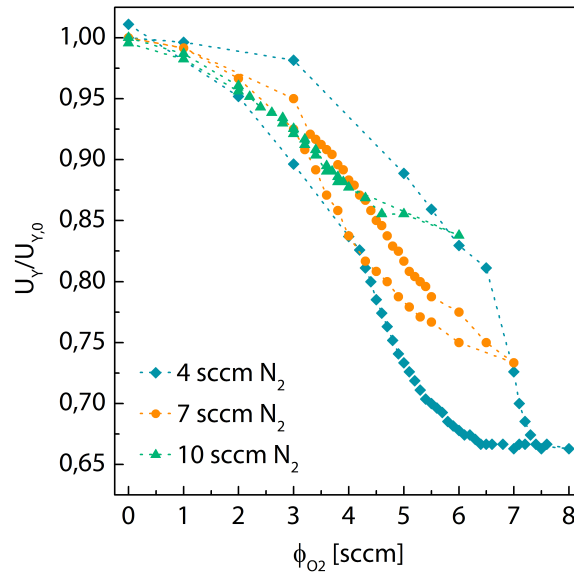
In Abbildung 48 – rechts – ist die gemessene Hysterese beim dualen Betrieb von Ytterbium mit Silizium in Abhängigkeit des  $p_{Ar}$  zu sehen. Es wurden drei Kurven bei  $\phi_{Ar} = 30$  sccm und  $\phi_{Ar} = 50$  sccm sowie zusätzlich bei  $\phi_{Ar} = 40$  sccm aufgenommen. Alle drei Kurven fielen auf etwa 50 % ihrer Ursprungswerte ab, nur bei  $\phi_{Ar} = 50$  sccm lag der Wert minimal darüber. Auch die Umkehrkurve verlief bei allen Werten identisch.

Die Variation des Argonflusses führte bei konstanter Pumpleistung zu einem erhöhten Prozessdruck. Dieser ist bekanntermaßen ein einflussreicher Parameter beim Sputtern, da er die mittlere freie Weglänge der zerstäubten Teilchen bestimmt, wie in Kapitel 6.1 gezeigt wurde.

### Einfluss von Stickstoff als zweitem Reaktivgas auf die Hysterese

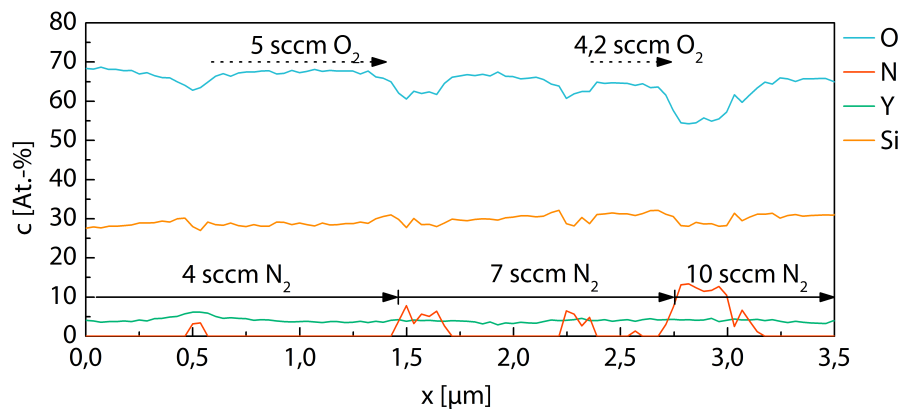
Zur Abschätzung geeigneter Stickstoffflüsse  $\phi_{N_2}$  wurde für den  $\phi_{O_2}$  ein Wert genutzt, der nah am ersten kritischen Punkt lag. Dieser lag nach den in Kapitel 6.2.1 – erster Abschnitt – beschriebenen Untersuchungen zur Hysterese beim dualen Betrieb von Yttrium und Silizium in der Z400 bei je 600 W Targetleistung bei einem  $\phi_{O_2}$  von etwa 7 sccm. Daher wurden Werte für  $\phi_{N_2}$  von 4 sccm, 7 sccm und 10 sccm gewählt.

Für diese Werte wurde jeweils eine Hysterese aufgezeichnet, die in Abbildung 49 zu sehen sind. Gut erkennbar ist die graduelle Elimination der Hysterese bei gleichzeitig zunehmender, minimaler Entladespannung. Bei 4 sccm  $\phi_{N_2}$  war die Hysterese noch deutlich ausgeprägt und die Entladespannung im vergifteten Zustand fiel auf fast 65 % ab. Zudem war der Bereich zwischen dem ersten und dem zweiten kritischen Punkt noch nicht vollständig stabil, bei Werten oberhalb von 6,5 sccm  $\phi_{O_2}$  fiel die Spannung abrupt ab. Bei 7 sccm  $\phi_{N_2}$ , also einem Verhältnis der Reaktivgase von eins-zu-eins, war die Hysterese schon deutlich verschmälert, zudem war jeder Punkt entlang der Prozesskurve stabil. Die minimale Entladespannung betrug 73 % der Ausgangsspannung. Eine Erhöhung des  $\phi_{N_2}$  auf 10 sccm bewirkte schließlich die vollständige Elimination der Hysterese, das Minimum der Entladespannung lag bei 84 % der Ausgangsspannung.



**Abbildung 49** Abhängigkeit der Hysterese von der Konzentration des sekundären Reaktivgases Stickstoff ( $\phi_{Ar}$ : 21 sccm,  $P_{Y,Si}$  = 600 W)

Im Anschluss an jede Hysterese wurde der  $\phi_{O_2}$  für 15 Minuten konstant bei einem ausgewählten Wert gehalten. Der zugehörige EDX-Linescan (Abbildung 50) offenbarte einen Einbau des Stickstoffs ausschließlich dann, wenn der Sauerstoff während der Hysterese komplett zurückgenommen wurde. Dann jedoch umso stärker, je höher der  $\phi_{N_2}$  war. War die Versorgung mit Sauerstoff also ausreichend hoch, fand sich Stickstoff nicht in der Schicht wider. Der Sauerstoffanteil in der Schicht war bei beiden Arbeitspunkten, also bei  $\phi_{O_2} = 5$  sccm und  $\phi_{O_2} = 4,2$  sccm, mit über gemessenen 65 At.-% im Bereich der vollständigen Sättigung. Der Siliziumanteil war durchweg unverändert und lag bei beiden Arbeitspunkten bei knapp unter 30 At.-%. Der Yttriumanteil in der abgeschiedenen Schicht wurde durch den Stickstofffluss stark verändert und lag bei etwa 5 At.-%, also deutlich niedriger als bei den Versuchen ohne Stickstoff. Die Schichtraten ließen sich mit Hilfe des Linescans nur grob abschätzen. Bei  $\phi_{O_2} = 5$  sccm und  $\phi_{N_2} = 4$  sccm lag diese bei circa 4  $\mu\text{m}/\text{h}$ , bei  $\phi_{O_2} = 4,2$  sccm und  $\phi_{N_2} = 7$  sccm nur noch bei etwa 2  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

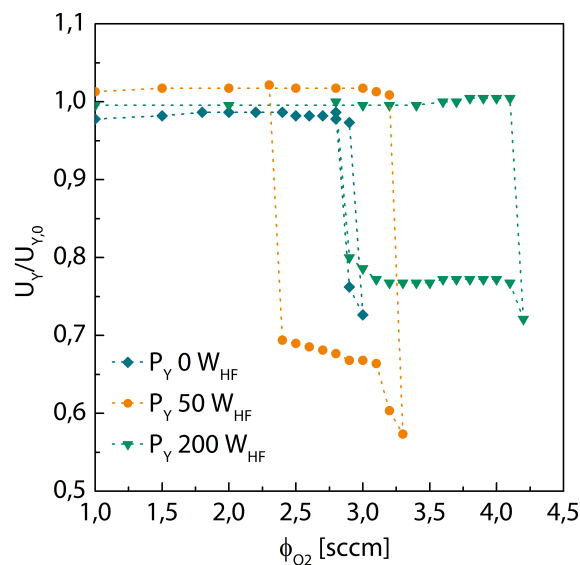


**Abbildung 50** EDX Linescan an Schichten der Hysteresen bei  $\phi_{N_2} = 4, 7$  und  $10$  sccm und der jeweils angeschlossenen 15-minütigen Beschichtung bei konstanten Verhältnissen (gestrichelte Pfeile). Die Messung bei  $\phi_{N_2} = 10$  sccm war auf Grund der Nähe zu Einbettmittel nicht quantitativ verwertbar.

## Einfluss einer HF-Energieversorgung am Y-Target auf die Hysterese

Beim reaktiven Sputtern vom metallischen Target genügt im metallischen Modus eine DC-Energieversorgung, die es jedoch nicht ohne weiteres erlaubt, im Übergangsmodus oder im Oxid-Modus bei hohen Schichtraten zu arbeiten. Durch die HF-Versorgung könnte die Entladung der vergifteten Targetoberflächen durch die Polaritätsumkehr dafür sorgen, dass die Zerstäubungsausbeute der Oxide durch eine Abschirmung auf Grund lokaler Raumladungen nicht mehr unterdrückt wird. Die Überlegung war hier, dass durch den parallelen HF-DC-Betrieb am Yttriumtarget die Zerstäubungsausbeute des Oxids erhöht wird, wodurch der Prozess im Übergangsmodus stabilisiert werden könnte.

Für die Untersuchungen des Einflusses der HF-Leistung auf die Prozesskurve wurde eine konstante DC-Energieversorgung für beide Kathoden von 200 W gewählt. Es wurden drei Prozesskurven mit unterschiedlicher, zusätzlicher HF-Energieversorgung am Yttriumtarget aufgenommen (Tabelle 15 – *DC+HF-Versorgung*). In Abbildung 51 ist die Entladespannung des Yttriumtargets bei verschiedenen Leistungen in Abhängigkeit vom  $\phi_{O_2}$  aufgetragen. Gut sichtbar ist die Verschiebung des ersten kritischen Punkts mit zunehmender Gesamtleistung. Ohne zusätzliche HF-Versorgung lag er bei 3 sccm, bei +50 W HF Leistung leicht darüber und bei +200 W HF bei 4,1 sccm. Nimmt man an, dass auf Grund von Wechselverlusten nur 50 % der nominellen HF-Leistung zur Zerstäubung beitragen, lässt sich der Verbrauch von Sauerstoff (in sccm) in Bezug auf die Erosionsrate  $R$  abschätzen. Die Erosionsrate ergibt sich aus der Targetleistung multipliziert mit der elementspezifischen Zerstäubungsausbeute (Gleichung 17, Kapitel 6.2.2). Dieser Verbrauch betrug für die drei kritischen Punkte (in  $10^{-3}$  sccm/W) 7,74, 7,73 und 8,3. Während also die geringe zusätzliche HF-Leistung zu keinem Anstieg des effektiven Sauerstoffverbrauchs führte, bewirkten die zusätzlichen +200W HF einen messbaren Anstieg.



**Abbildung 51** Abhängigkeit der Hysterese bei paralleler DC-HF-Versorgung des Yttriumtargets bei konstantem  $P_{Si} = 200$  W

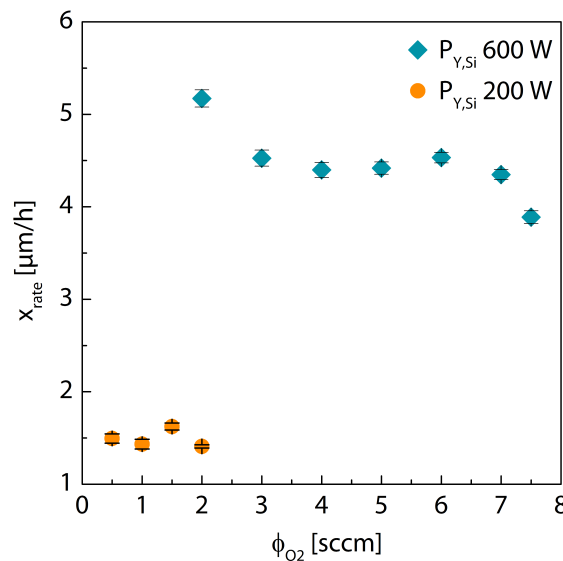
Was sich ebenfalls beobachten ließ, war ein klarer Trend zur Verbreiterung der Hysterese mit zunehmender Gesamtleistung. Bei je 200 W DC Targetleistung führte eine Rücknahme von nur 0,1 sccm Sauerstoff zur Wiederherstellung der Ausgangsspannung. Die Hysterese war damit, verglichen mit höheren Leistungen am Yttriumtarget in vorangehenden Abschnitten, sehr viel schmaler (Abbildung 46). Bei +50 W HF wurde eine größere Rücknahme des  $\phi_{O_2}$  benötigt. Die zusätzlichen 200W HF bewirkten eine weitere Verbreiterung der Hysterese.

## 6.2.2 Prozessfenster zur reaktiven Abscheidung von RE-Si-O-Schichten

Für YDS und YMS sowie YbDS und YbMS wurden in diesem Kapitel Prozessfenster hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung (Kationenverhältnis und Sauerstoffsättigung) und der Schichtrate für die Z400 gesucht. Für die Auslegung von reaktiven Co-Sputtering Prozessen wurden vereinfachende Modelle entwickelt, die die künftige Auslegung und Skalierung der Prozesse erleichtern sollen.

### Prozessfenster für Yttriumdisilikat

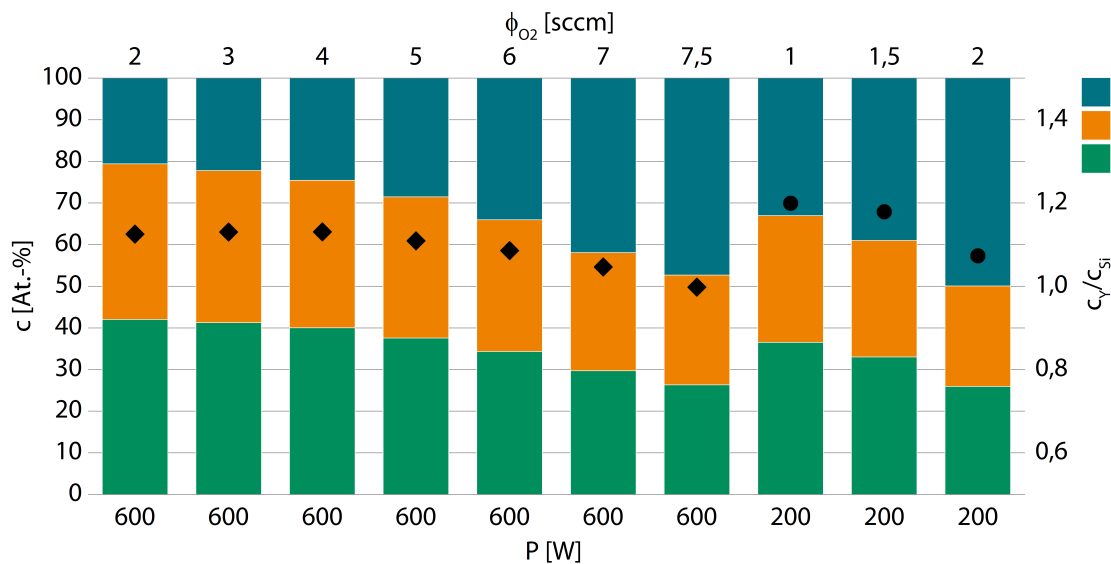
Da das Entwicklungsziel unter Anderem in der Abscheidung dicker YDS Schichten mit maximalem Sauerstoffanteil besteht, wurde der Einfluss des Sauerstoffflusses auf die Sauerstoffsättigung der Schicht, das Kationenverhältnis und die Schichtrate untersucht. Die Zerstäubungsausbeute von Yttrium durch Argonionen liegt nur leicht über der von Silizium (Tabelle 3). Zusätzlich wird angenommen, dass das Yttriumtarget primär vergiftet, wodurch dessen Zerstäubungsausbeute mit steigendem Sauerstofffluss weiter abnimmt. Daher wurden die Targetleistungen für Yttrium und Silizium jeweils identisch gewählt (je 200 W und 600 W); entsprechend einer Flächenleistung pro Target von 2,76 bzw. 8,29 W/cm<sup>2</sup>.



**Abbildung 52** Einfluss von  $P_{Y,Si}$  und  $\phi_{O_2}$  bei der reaktiven Abscheidung von Y-Si-O auf die Schichtrate

In Abbildung 52 ist die Schichtrate für beide Leistungspaare über dem  $\phi_{O_2}$  aufgetragen. Für alle Werte für  $\phi_{O_2}$  lag der Prozessbereich im metallischen Modus, da ein Betrieb im Übergangsmodus in dieser Konfiguration (Abbildung 46) unmöglich war. Vergleicht man die durchschnittliche Schichtrate beider Leistungspaare miteinander, ergab sich für 600 W mit 4,5  $\mu\text{m/h}$  eine dreifach höhere Schichtrate gegenüber der auf ein Drittel der Leistung reduzierten Schichtabscheidung. Bei  $P_{Y,Si} = 600 \text{ W}$  hatte die Schichtrate beim niedrigsten  $\phi_{O_2}$  mit 5,2  $\mu\text{m/h}$  ihr Maximum, gefolgt von einem Intervall mit konstanter Schichtrate um 4,5  $\mu\text{m/h}$ . Bei einem  $\phi_{O_2}$  nah am ersten kritischen Punkt fiel sie deutlich ab. Bei  $P_{Y,Si} = 200 \text{ W}$  wichen die Schichtraten in Abhängigkeit vom  $\phi_{O_2}$  weniger stark voneinander ab und lagen um 1,5  $\mu\text{m/h}$ .

Für beide Leistungspaare wurde für unterschiedliche  $\phi_{O_2}$  mittels EDX-Analyse die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Lagen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 abgebildet. Bei je 600 W Targetleistung nahm der Sauerstoffanteil der Schicht zunächst langsam zu, die Sauerstoffaufnahme der Schicht beschleunigte sich dann. Nah am ersten kritischen Punkt nahm der Sauerstoffanteil überproportional zu, hier wurden 47 At.-% in die Schicht eingebaut. Die bei dieser Leistung maximal erzielbare Sauerstoffsättigung der Schicht lag somit bei etwa 70 % für YDS (angenommene Sättigung YDS im EDX: 67 At.-% - Kapitel 4.4.2), die abgeschiedene Schicht war also substöchiometrisch oxidiert. Das Kationenverhältnis  $c_Y/c_{Si}$  verhielt sich analog zur Sauerstoffkonzentration ( $c_{O_2}$ ) deutlich nichtlinear, es verschob sich mit zunehmendem Sauerstofffluss von 1,12 zu 1,00.



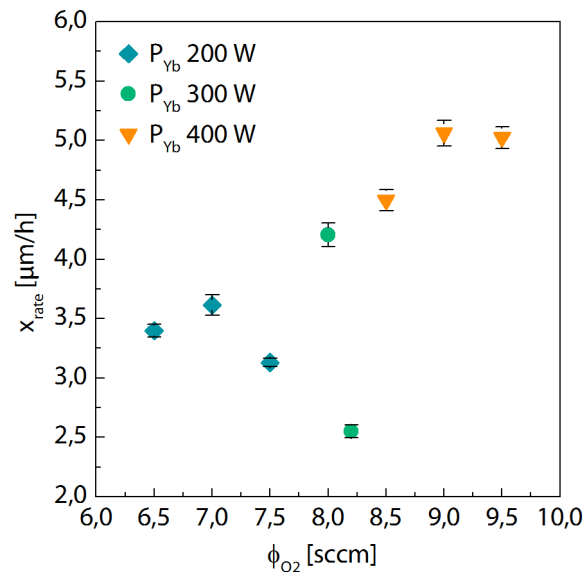
**Abbildung 53** Chemische Zusammensetzung und Kationenverhältnisse der Y-Si-O-Lagen in Abhängigkeit von  $P_{Y,Si}$  und  $\phi_{O_2}$  (ideale Zusammensetzung: Abbildung 55); Raute: 600 W und Kreis: 200 W

Für je 200 W Targetleistung verhielt es sich mit der chemischen Zusammensetzung ähnlich. Auch hier nahm der Sauerstoffanteil in der Schicht bei steigendem  $\phi_{O_2}$  zu. Er lag aber schon bei einem geringen Verhältnis des  $\phi_{O_2}/P = 0,005 \text{ sccm/W}$  bereits bei 33 At.-%. Ein ähnlich hoher Sauerstoffanteil wurde bei 600 W erst bei einem Verhältnis  $\phi_{O_2}/P = 0,01 \text{ sccm/W}$  erreicht. Auch das Kationenverhältnis lag mit 1,2 über dem Wert für einen vergleichbaren Sauerstoffanteil bei

größerer Leistung (1,1). Bei je 200 W konnten 50 At.-% Sauerstoff in die Schicht eingebaut werden. Die maximal erzielbare Sauerstoffsättigung lag mit 74 % also etwas über dem maximalen Wert bei je 600 W. Das Kationenverhältnis sank auch bei geringerer Targetleistung mit steigendem  $\phi_{O_2}$  deutlich ab. Mit 1,07 lag dieser Wert oberhalb der Stöchiometrie für YDS.

### Prozessfenster für Ytterbiumdisilikat und Ytterbiummonosilikat

Das Ziel war Parameter für die Abscheidung von YbMS und YbDS zu finden (Tabelle 15 – *Prozessfenster Ytterbium*). Die Flächenleistungen am Ytterbium waren entsprechend: 2,8 W/cm<sup>2</sup> (200 W), 4,1 W/cm<sup>2</sup> (300 W) und 5,5 W/cm<sup>2</sup> (400 W). In Abbildung 54 ist die Schichtrate für alle drei Leistungspaare über dem  $\phi_{O_2}$  aufgetragen.



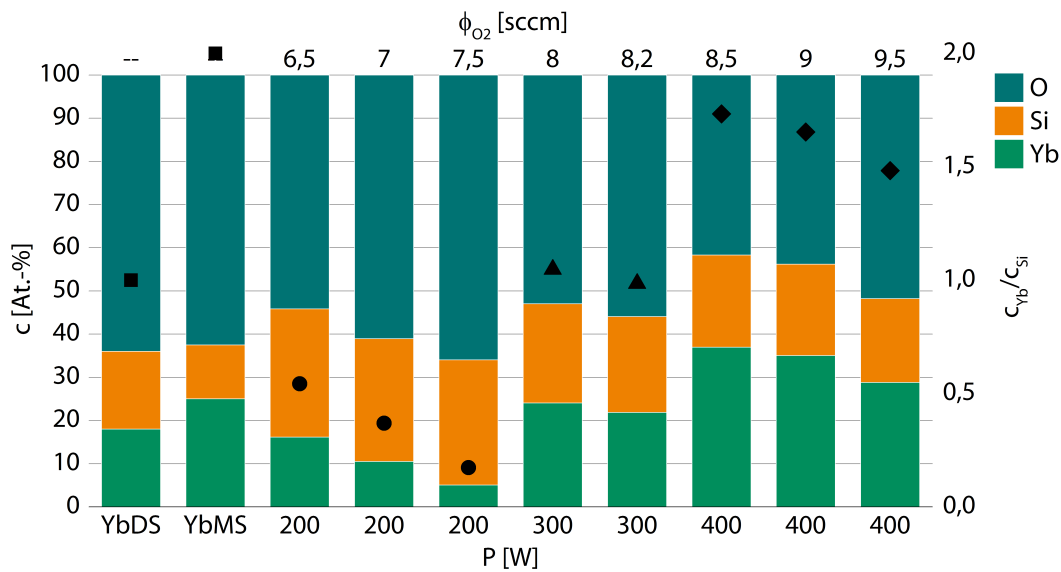
**Abbildung 54** Einfluss  $P_{Yb}$  und  $\phi_{O_2}$  bei der reaktiven Abscheidung von Yb-Si-O auf die Schichtrate bei konstantem  $P_{Si} = 700$  W

Für  $P_{Yb} = 200$  W lagen die Werte für  $\phi_{O_2}$  im Übergangsmodus, für die beiden übrigen Werte lag der Prozessbereich im metallischen Modus, da ein Betrieb im Übergangsmodus in dieser Konfiguration bei höheren Targetleistungen unmöglich war (Abbildung 47). Bei  $P_{Yb} = 200$  W lag die Schichtrate bei  $\phi_{O_2} = 6,5$  bei knapp unter 3,5 µm/h, dann folgte zuerst eine leichte Erhöhung, bevor sie abfiel. Für  $P_{Yb} = 300$  W wurden mit  $\phi_{O_2} = 8$  sccm und 8,2 sccm zwei Werte gewählt, die sehr nah am ersten kritischen Punkt der Hysterese lagen. Die Schichtrate bei 8 sccm  $\phi_{O_2}$  lag mit 4,25 µm/h oberhalb der Werte von  $P_{Yb} = 200$  W. Bei 8,2 sccm  $\phi_{O_2}$  fiel die Schichtrate erheblich ab. Die Schichtrate bei einer  $P_{Yb} = 400$  W lag für einen  $\phi_{O_2}$  nahe dem ersten kritischen Punkt bei 5 µm/h. Dies entspricht einer Zunahme der Schichtrate gegenüber  $P_{Yb} = 300$  W um den Faktor 1,18. Bei nur leicht verringerten  $\phi_{O_2}$  lag die Schichtrate noch deutlich unterhalb dieses Wertes.

Insgesamt nahmen die Schichtraten für vergleichbare Arbeitspunkte linear mit der Yb-Targetleistung zu. Ab überschreiten eines gewissen Wertes für den Sauerstofffluss nahmen sie jedoch teils erheblich ab und hingen nichtlinear von der Ytterbiumleistung ab.



Für die drei Leistungspaare wurde für variierte  $\phi_{O_2}$  mittels EDX-Analyse die chemische Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 55 dargestellt.



**Abbildung 55** Chemische Zusammensetzung und Kationenverhältnisse der reaktiv abgeschiedenen Yb-Si-O-Lagen (YbDS und YbMS indizieren die ideale Zusammensetzung) in Abhängigkeit von  $P_{Yb}$  und  $\phi_{O_2}$ ; Raute: 200 W, Kreis: 300 W und Dreieck: 400 W

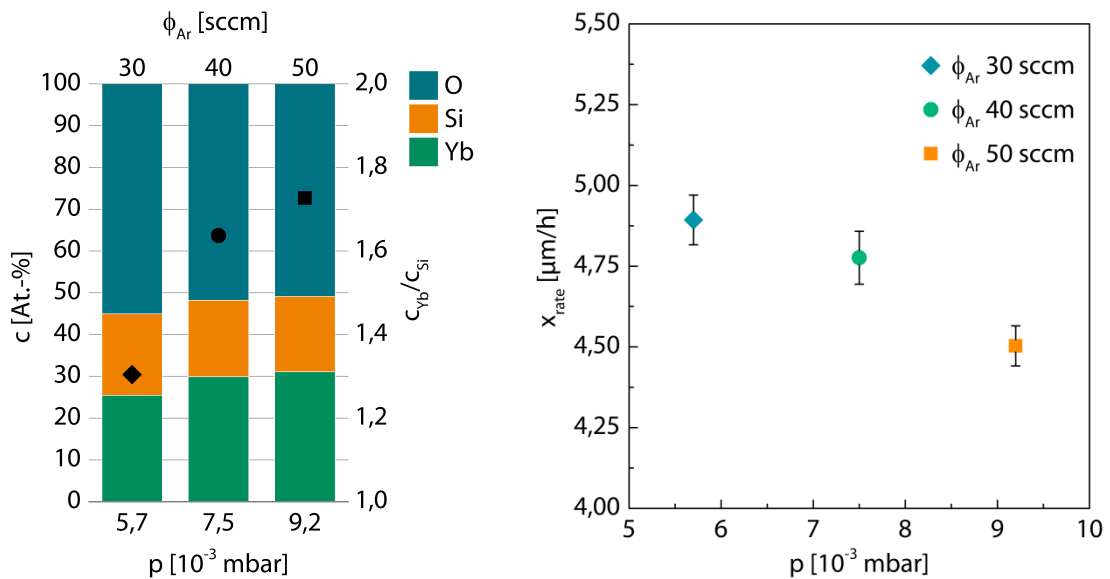
Für  $P_{Yb} = 200$  W nahm der Sauerstoffanteil der Schicht mit steigendem  $\phi_{O_2}$  annähernd linear von 54 At.-% auf 66 At.-% zu. Das entspricht einer Erhöhung von etwa 6 At.-% Sauerstoff pro 1 sccm  $\phi_{O_2}$ . Alle drei Werte lagen im Übergangsbereich der Hysterese, doch erst nah am zweiten kritischen Punkt war die Schicht schließlich mit Sauerstoff gesättigt. Das Kationenverhältnis verhielt sich analog zur Sauerstoffkonzentration linear, es verschob sich von 0,54 auf 0,17.

Bei  $P_{Yb} = 300$  W gab es keinen stabilen Arbeitspunkt im Übergangsmodus der Entladekurve. Der Sauerstoffanteil lag maximal bei 56 At.-%. Die Sauerstoffsättigung der abgeschiedenen Schicht entsprach somit 88 % der stöchiometrischen Sättigung von YbDS. Das Kationenverhältnis lag bei für YbDS günstigen Werten von 1,05, bzw. 0,99.

Bei  $P_{Yb} = 400$  W war der Abfall der Entladekurve noch steiler als bei 300 W, so dass Arbeitspunkte nah am ersten kritischen Punkt noch instabiler waren. Bei geringen Fluktuationen im Prozess wurde dieser Punkt folglich leicht überschritten. Der Sauerstoffanteil nahm auch hier mit steigendem  $\phi_{O_2}$  sukzessive zu, bis er bei 52 At.-% sein Maximum erreichte. Die maximale Sauerstoffsättigung betrug also 82 % von YbDS. Die Schrittweite der Sauerstoffzunahme in Abhängigkeit von der Erhöhung des  $\phi_{O_2}$  war, verglichen mit den Beobachtungen bei niedrigeren Targetleistungen, nichtlinear. Führt die Erhöhung von  $\phi_{O_2} = 8,5$  sccm auf 9 sccm nur zu einem marginal erhöhten Sauerstoffanteil um 2 At.-%, so fiel die Erhöhung bei 9,5 sccm  $\phi_{O_2}$  mit 8 At.-% ungleich höher aus. Das Kationenverhältnis verhielt sich ähnlich zur Sauerstoffsättigung der Schicht: Der Ytterbiumanteil verringerte sich erst wenig, dann deutlich stärker.

## Einfluss des Drucks auf die Schichtabscheidung von Yb-Si-O

Für die duale reaktive Abscheidung von Ytterbium und Silizium wurde der Einfluss des  $p_{Ar}$  bei konstantem  $\phi_{O_2}$  auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht sowie die Schichtrate untersucht. Hier wurde exemplarisch das System Yb-Si gewählt, da bei diesem der Einfluss des Drucks auf die Hysterese geringer ist als bei Y-Si. Somit kann der Einfluss des Drucks auf die zuvor genannten Eigenschaften isoliert betrachtet werden. Abbildung 56 – links – zeigt die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht bei  $\phi_{Ar} = 30, 40$  und  $50$  sccm und konstantem  $\phi_{O_2} = 7,8$  sccm. Dieser Wert lag knapp vor der dem ersten kritischen Punkt. Die korrespondierenden Prozessdrücke lagen bei  $0,57$  Pa,  $0,75$  Pa und  $0,92$  Pa.



**Abbildung 56** Einfluss des Prozessdrucks bei der reaktiven Abscheidung von Yb-Si-O mit konstantem  $\phi_{O_2} = 7,8$  sccm auf die Chemie (links) und auf die Schichtrate (rechts)

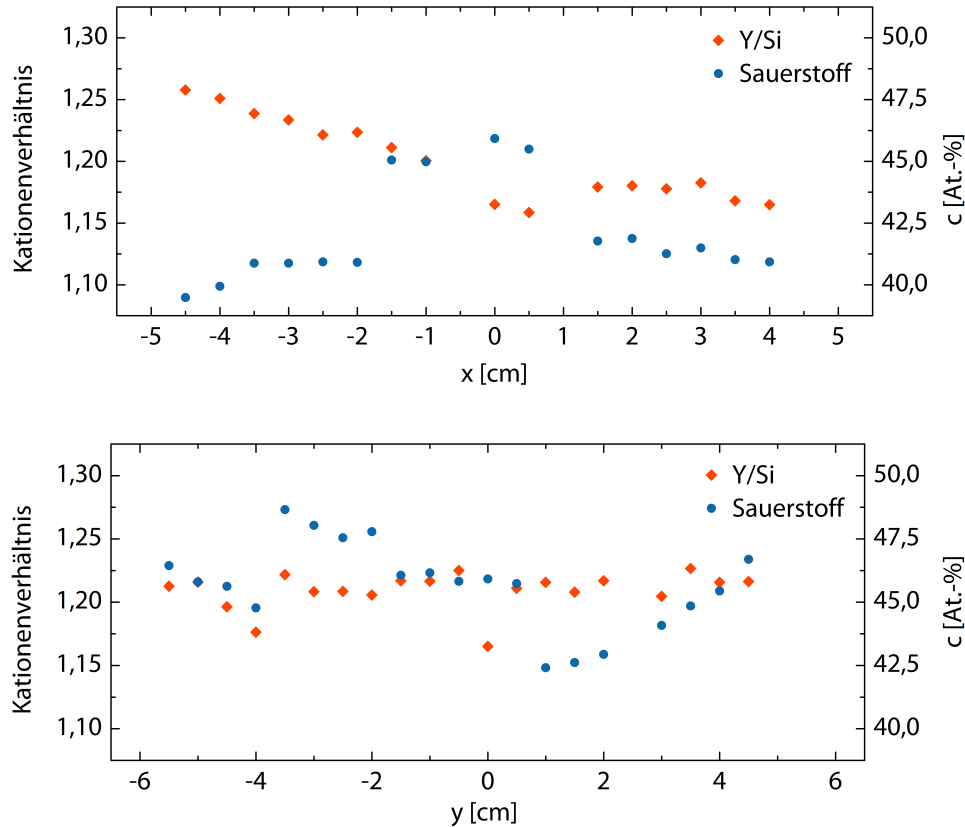
Der Sauerstoffgehalt der Schicht war beim geringsten  $p_{Ar}$  maximal und nahm mit steigendem  $p_{Ar}$  stetig ab. Umgekehrt verhielt es sich mit dem Ytterbiumanteil in der Schicht, der Siliziumanteil blieb unverändert. Das Kationenverhältnis verschob sich mit zunehmendem  $p_{Ar}$  in Richtung der Zusammensetzung von YbMS.

Die dazugehörigen Schichtraten in Abhängigkeit vom  $p_{Ar}$  sind in Abbildung 56 – rechts – abgebildet. Die höchste Schichtrate von  $4,9 \mu\text{m/h}$  wurde beim geringsten Druck erzielt. Mit steigenden  $p_{Ar}$  fiel sie nichtlinear erst leicht, dann schneller auf bis zu  $4,5 \mu\text{m/h}$  ab.

### 6.2.3 Ortsabhängigkeit der Schichteigenschaften

Für die Untersuchung der Ortsabhängigkeit von Kationenverhältnis, Sauerstoffanteil und Schichtdicke entlang der x- und y-Achsen wurde die Anlage Z400 genutzt. Die x-Achse verläuft horizontal auf dem Probenhalter. Hier wird eine stärkere Ortsabhängigkeit erwartet, da der Substrat-Target-Abstand während der Vorbeifahrt an den Kathoden kleiner ist, je weiter außen die Proben platziert wurden. Die y-Achse entspricht der Rotationsachse des Halters.

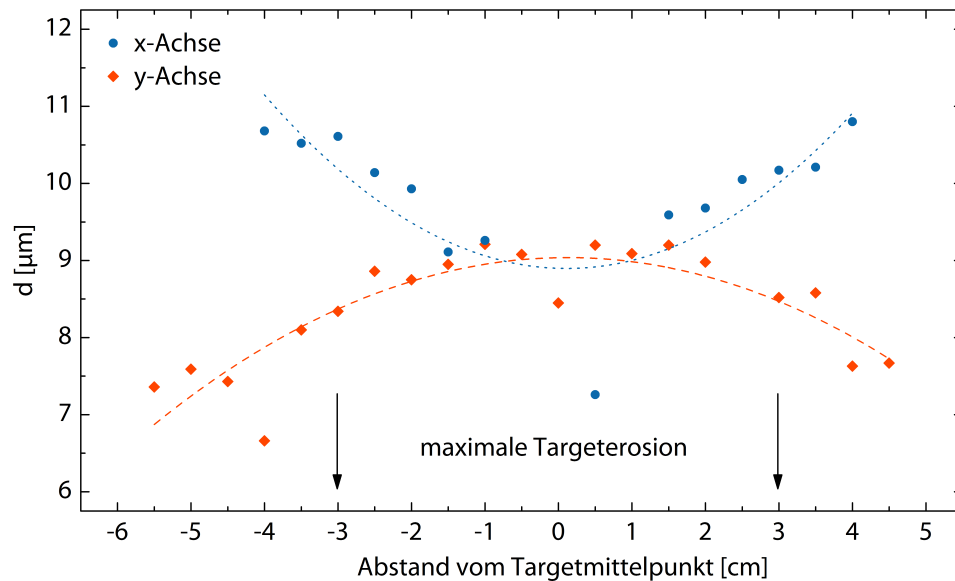
Die Proben wurden entlang beider Achsen angebracht und mit den Beschichtungsparametern aus Tabelle 15 – *Stöchiometrie Ortsabhängigkeit* beschichtet. Im Abstand von fünf Millimetern wurde die chemischen Zusammensetzungen in der Draufsicht mittels EDX-Analyse (Abbildung 57) gemessen.



**Abbildung 57** Ortsabhängigkeit der Stöchiometrie und des Sauerstoffanteils in der abgeschiedenen Schicht entlang der x- und y-Achsen

Entlang der x-Achse gab es einen annähernd linearen Abfall des Y/Si-Verhältnisses von links nach rechts. Das Kationenverhältnis lag bei  $x = -4,5$  cm bei etwa 1,25 und nahm bis  $x = 4$  cm auf fast 1,15 ab. Der Sauerstoffanteil in der Schicht stieg umgekehrt leicht von circa 39 At.-% auf 41 At.-% an, unterbrochen von einem abrupten Anstieg um den Rotationsmittelpunkt auf 45 At.-%. Entlang der y-Achse schwankte das Kationenverhältnis über die gesamte Länge leicht um etwa 1,2. Der Sauerstoffanteil lag bei etwa  $45 \pm 2,5$  At.-% durchweg etwas höher als entlang der x-Achse. Auffällig war noch, dass er innerhalb einer Teilprobe homogen verlief, es zwischen den Teilproben jedoch sprunghafte Veränderungen, aber keine systematische Abhängigkeit gab.

Im Abstand von fünf Millimetern wurden die Schichtdicken mittels Kalottenschliff (Abbildung 58) gemessen. Entlang der x-Achse nahm die Schichtdicke, vom Mittelpunkt ausgehend, in beide Richtungen in etwa gleich stark von  $9 \mu\text{m}$  auf bis zu  $10,5 \mu\text{m}$  zu. Entlang der y-Achse war der gegenteilige Effekt zu beobachten: Hier nahm die Schichtdicke vom Mittelpunkt ausgehend gleichmäßig auf bis zu  $7,5 \mu\text{m}$  ab.

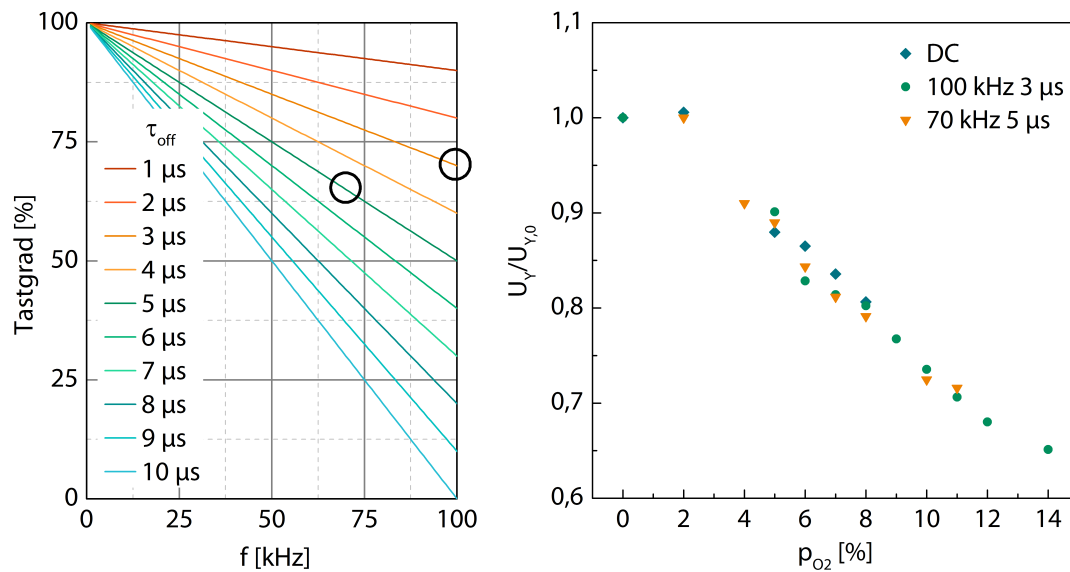


**Abbildung 58** Schichtdickenverteilung entlang der x-Achse und der y-Achse um den Mittelpunkt nach zweistündiger Beschichtungsdauer

## 6.2.4 Transfer der Prozesstechnik auf eine Industrieanlage

Für die Erstellung eines Prozessfensters für die reaktive Abscheidung sauerstoffgesättigter Yttriumsilikat-Schichten in der *IMPAX* ist die Kenntnis über den Einfluss der veränderlichen Stellgrößen auf die Prozessstabilität und die Schichtchemie unverzichtbar. Untersucht wurden der Einfluss des *pulsed*-DC-Betriebs und der Targetleistung auf die Entladekurve, um stabile Arbeitspunkte zu identifizieren (Tabelle 16 – *Prozesskurve mit pulsed-DC*). Entscheidend für die Zerstäubungsausbeute mit *pulsed-DC*-Versorgung ist der Tastgrad, der hier bei 65 % und 70 % lag. Die entsprechenden Zusammenhänge sind in Abbildung 59 – links – abgebildet. Über die Wahl eines vergleichbaren Tastgrads sollte ein möglicher Einfluss der Frequenz auf die Entladekurve überprüft werden. Die gewählten Frequenzen lagen bei 70 kHz (5 µs) und 100 kHz (3 µs). Außerdem wurde zum Vergleich eine Entladekurve für den reinen DC-Betrieb aufgenommen. Die drei Entladekurven sind in Abbildung 59 – rechts – zu sehen. Alle drei Kurven waren deckungsgleich, es ließen sich alle  $p_{O_2}$  stabil anfahren. Der erste kritische Punkt lag zwischen  $p_{O_2} = 2 \%$  und  $4 \%$ . Der Spannungsabfall verlief annähernd linear zum  $p_{O_2}$  und die niedrigste Spannung wurde bei 14 % erreicht. Dort lag die Entladespannung bei etwa 65 % der Ausgangsspannung. Ob dies das Minimum der Prozesskurve ist, wurde nicht untersucht, da der Oxid-Modus auf Grund sehr geringer Schichtraten nicht von Relevanz ist.

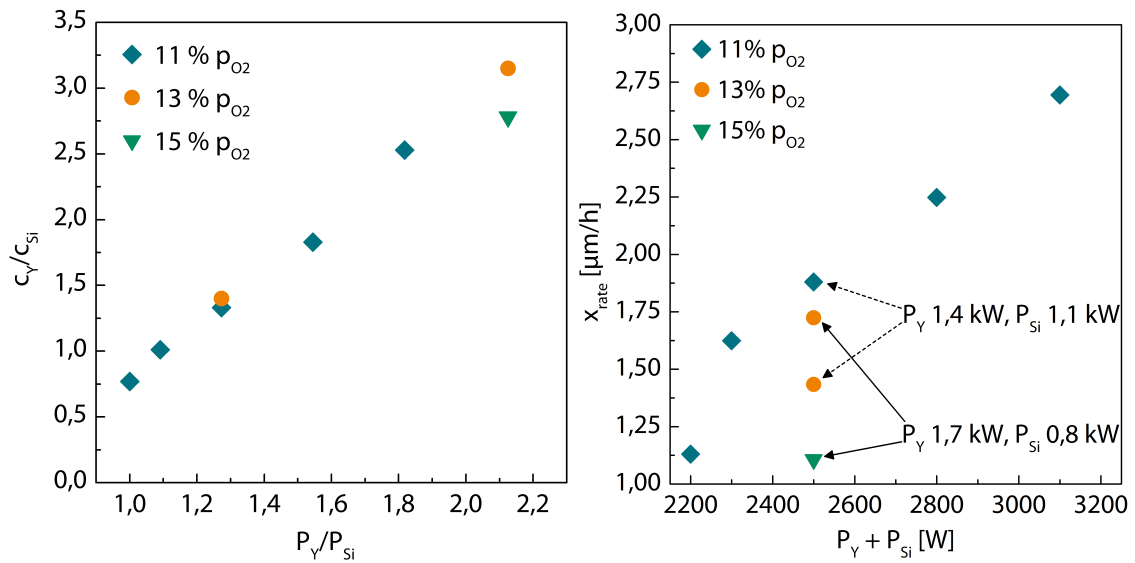
Da entlang der Prozesskurve alle Arbeitspunkte stabil waren und die Pulsparameter auf diese keinen Einfluss hatten, wurde für alle weiteren Experimente die Pulsfrequenz auf 70 kHz ( $\tau_{off} = 5 \mu s$ ) festgelegt. Die *pulsed*-DC-Versorgung unterdrückt Arcs und kann bei Auftreten lokaler Vergiftung die Oxide präferentiell zerstäuben, was im Hinblick auf lange Beschichtungsprozesse vorteilhaft ist. Deshalb wurde die *pulsed*-DC- gegenüber der DC-Versorgung gewählt. Da mit höherer Frequenz die tatsächliche Leistung sinkt, wurde die niedrige beider Frequenzen genutzt.



**Abbildung 59** Links: Tastgrad in Abh. von Pulsfrequenz  $f$  und Ausschaltzeit  $\tau_{off}$ ; rechts: relative Entladespannung des Yttriumtargets in Abh. vom  $p_{O_2}$  und den Puls-Parametern

Für verschiedene Paarungen der Targetleistungen (Tabelle 16 – *Chemie als Funktion diverser Parameter*) wurde die resultierende Schichtchemie und Schichtrate bei unterschiedlichen  $p_{O_2}$  ermittelt. Die EDX-Analysen und die Messung der Schichtraten wurden an Querschliffen der konsekutiv abgeschiedenen Lagen durchgeführt. Für alle Parameter wurden sauerstoffgesättigte Schichten (EDX-Analyse:  $c_{O_2} = 67$  At.-%) abgeschieden, die zudem alle einen Argongehalt um 0,3 At.-% hatten. Die Kationenverhältnisse in Abhängigkeit der Leistungsverhältnisse bei drei verschiedenen  $p_{O_2}$  sind in Abbildung 60 – links – aufgetragen. Das Kationenverhältnis nahm mit zunehmendem  $P_Y/P_{Si}$  für  $p_{O_2} = 11$  % annähernd linear von 0,75 auf 2,5 zu. Die Werte bei  $p_{O_2} = 13$  % lagen fast deckungsgleich auf dieser Gerade. Bei gleichem  $P_Y/P_{Si}$ , und nochmals erhöhtem  $p_{O_2} = 15$  % verringerte sich  $c_Y/c_{Si}$  um 12 %. Der Gesamtdruck war bei allen  $p_{O_2}$  konstant.

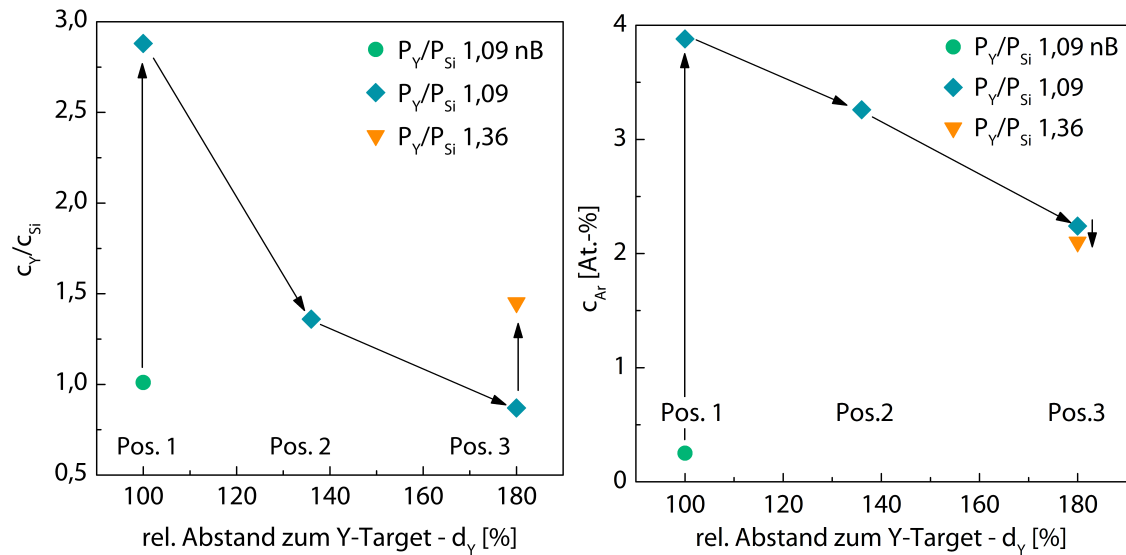
Wie die Schichtrate von der Summe der Targetleistungen  $P_Y + P_{Si}$  abhing und wie sie durch den  $p_{O_2}$  beeinflusst wurde, ist in Abbildung 60 – rechts – dargestellt. Bei konstantem  $p_{O_2} = 11 \%$  stieg die Schichtrate annähernd linear von  $1,1 \mu\text{m/h}$  auf circa  $2,7 \mu\text{m/h}$  an. Für  $P_Y + P_{Si} = 2500 \text{ W}$  konnten vier verschiedene Schichtraten gemessen werden. Bei konstanter Leistung beider Targets ( $P_Y = 1,4 \text{ kW}$  und  $P_{Si} = 1,1 \text{ kW}$ ) und einem auf  $13 \%$  erhöhten  $p_{O_2}$  (oranger Kreis) kam es zu einem deutlichen Abfall der Schichtrate. Bei gleichem  $p_{O_2} = 13 \%$ , aber einer höheren Leistung am Yttriumtarget ( $P_Y = 1,7 \text{ kW}$  und  $P_{Si} = 0,8 \text{ kW}$ ) konnte die Schichtrate erhöht werden. Eine Erhöhung des  $p_{O_2}$  auf  $15 \%$  führte in dieser Konstellation (grünes Dreieck) jedoch zu einem noch deutlicheren Abfall als zuvor. Abbildung 59 – rechts – verrät, dass der Wert für  $p_{O_2} = 15 \%$  sehr weit in Richtung Oxid-Modus lag.



**Abbildung 60** Links: Kationenverhältnis als Funktion vom Leistungsverhältnis –  $P_Y = 1,4$  kW und  $P_{Si} = 1,1$  kW  $\rightarrow P_Y/P_{Si} = 1,27$  und  $P_Y = 1,7$  kW und  $P_{Si} = 0,8$  kW  $\rightarrow P_Y/P_{Si} = 2,125$ ; rechts: Schichtrate als Funktion der Gesamtleistung

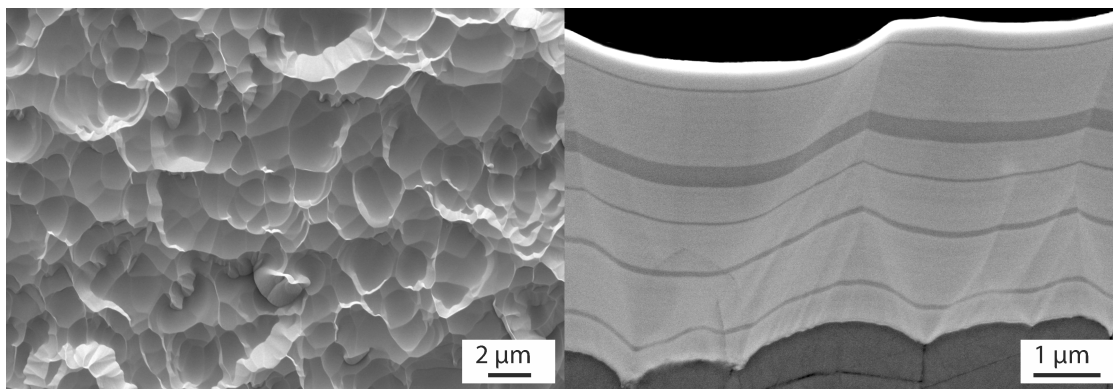
### Schichtabscheidung mit erhöhter Plasmaionisierung und Substrat-BIAS

Im vorangegangenen Kapitel wurde für YDS ein Arbeitspunkt gefunden ( $P_Y/P_{Si} = 1,09$  und  $p_{O_2} = 11\%$ ), bei dem im *pulsed*-DC-Betrieb ohne BIAS und *Booster* Schichten hergestellt werden können. Darauf basierend wurden vier Beschichtungen mit *Booster* und Substrat-BIAS hergestellt (Tabelle 17). Der Ionenstrom am Substrat lag bei etwa  $I_{BIAS} = 1$  A um den Faktor drei höher als ohne BIAS. Mit Hilfe von Abbildung 61 – links – lässt sich der Einfluss der zusätzlichen Ionisation auf das Kationenverhältnis verdeutlichen. Das Zuschalten vom *Booster* und das BIAS führten zu einer deutlichen Verschiebung des Kationenverhältnisses von  $c_Y/c_{Si} = 1,01$  (grüner Kreis) zu  $c_Y/c_{Si} = 2,88$  (blauer Diamant, links). Zeitgleich erhöhte sich der Anteil implantierter Argonatome von etwa 0,25 At.-% (grüner Kreis) auf rund 3,9 At.-% (blauer Diamant, links), wie Abbildung 61 – rechts – zu entnehmen ist. Wurde der relative Abstand zum Yttriumtarget um 36 % verlängert (entspricht Abbildung 14 – links – Position 2), kam es zu einem starken Abfall des Kationenverhältnisses (blauer Diamant, mittig). Parallel nahm der Argonanteil ab (Abbildung 61 – rechts – blauer Diamant, mittig). Bei einer zusätzlichen Verlängerung des Yttriumtarget-Substrat-Abstands auf 180 % (entspricht Abbildung 14 – links – Position 3) verringerte sich das Kationenverhältnis nochmals um 36 % auf  $c_Y/c_{Si} = 0,87$  (Abbildung 61 – links – blauer Diamant, rechts). Analog nahm auch der Argonanteil um circa 31 % (Abbildung 61 – rechts – blauer Diamant, rechts) ab. Anschließend wurde bei Position 3 die Leistung des Yttriumtargets erhöht, so dass das Leistungsverhältnis  $P_Y/P_{Si} = 1,36$  betrug. Diese Erhöhung resultierte in einem überproportional gestiegenen Kationenverhältnis um 67 % (Abbildung 61 – links), zeitgleich blieb der Argonanteil in etwa konstant (beide oranges Dreieck).



**Abbildung 61** Links: Abh. des Kationenverhältnisses  $c_Y/c_{Si}$  vom relativen Abstand zum Y-Target sowie dem Verhältnis der Targetleistungen; rechts:  $c_{Ar}$  in Abh. von  $c_Y/c_{Si}$  sowie dem relativen Abstand zum Y-Target; (nB: kein Booster)

Die primäre Motivation für die Verwendung von BIAS-Spannung in Kombination mit dem *Booster* war die mikrostrukturelle Modifikation der Schicht, so dass diese dicht und ohne kolumnare Zwischenräume aufwächst. Üblicherweise war in der *IMPAX* (und in der *Z400*) in der Draufsicht ein kolumnares Schichtwachstum mit Blumenkohl-Struktur zu erkennen



**Abbildung 62** REM-Aufnahme der mit *Booster* abgeschiedenen Schicht (Tabelle 17 – Run 2) in Draufsicht und Querschliff; die dunklen Bereiche sind siliziumreich, dort war der *Booster* temporär ausgefallen.

In Abbildung 62 ist beispielhaft eine mit aktiviertem *Booster* und BIAS hergestellte Yttriumsilikat-Beschichtung auf einem Si-BC (Variante S1) dargestellt. Die Aufnahmen in der Draufsicht (links) und im Querschliff (rechts) zeigen die Schicht im AC-Zustand. In der Draufsicht war die konkave Struktur ohne Zwischenräume gut zu erkennen. Diese konkave Strukturierung der Oberfläche offenbarte sich auch im Querschliff. Zudem waren hier auch keine Stängelzwischenräume auszumachen. Die Schichtdicke lag bei 4,52 µm, was einer Schichtrate von 1,13 µm entspricht. Sie lag damit circa 30 % unterhalb der Schichtrate bei vergleichbaren Parametern ohne zusätzliche Ionisierung des Plasmas und ohne Substrat-BIAS.

Neben der Mikrostruktur war noch ein weiteres Phänomen zu erkennen: die horizontalen, dunkleren Streifen konnten mittels EDX-Analyse als  $\text{SiO}_2$ -reiche Bereiche identifiziert werden. Ihr Auftreten korreliert mit dem wiederkehrenden, temporären Ausfall des Boosters durch Überhitzen. Es verdeutlicht den Effekt der Ionisation auf die Stöchiometrie in anschaulicher Weise. Dieses Problem wurde später behoben, indem die Kühlung der Energieversorgung für die Magnetspulen verbessert wurde.

### 6.3 Diskussion zur reaktiven Abscheidung von RE-Si-O-Schichten

Eingangs konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung mittels HF-Magnetronsputtern vom keramischen YMS-Target stabil, aber die Schichtrate deutlich zu gering ist. Aus den Untersuchungen zum Hystereseverhalten und der Abhängigkeit der Schichteigenschaften von unterschiedlichen Parametern werden in diesem Abschnitt die gewonnen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt und diskutiert. Hierzu werden die Einzelergebnisse zur Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses und dessen Eignung als Beschichtungsverfahren für relativ dicke, sauerstoffgesättigte Seltenerdensilikatschichten bewertet. Anschließend werden aus den gewonnen Erkenntnissen Konzepte zur Vorhersagbarkeit der Schichteigenschaften (Schichtrate und Schichtchemie) entwickelt.

#### 6.3.1 Manipulation der Hysterese beim reaktiven Co-Sputtern

Untersuchungen zum Prozessverhalten vom reaktiven Co-Sputtern von zwei Kathoden mit Seltenerdenelementen sind in der Literatur unbekannt. Bekannt ist, dass es beim reaktiven Co-Sputtern nur eine Gesamthysterese gibt, deren Form vom reaktiveren Element abhängt. Hier sind das die Seltenerdenmetalle. Für Yttrium zeigt Abbildung 8 eine Entladungskurve – alle drei hier genutzten Elemente zeigen eine ähnlich verlaufende Kurve mit einem Spannungsabfall im vergifteten Zustand. Dieses Verhalten wurde in der Z400 für beide Materialpaarungen gleichfalls beobachtet, wobei stets die Spannung des Seltenerdenelements zuerst abfiel. Dieser Befund stimmt mit bisherigen Forschungsergebnissen gut überein [162]. Wie sich dies im Detail für die hier untersuchten Systeme Y-Si und Yb-Si darstellt, wird in diesem Kapitel diskutiert.

#### Elementpaar Y-Si

In der Z400 wurde für das Elementpaar Y-Si gezeigt, dass die Form der Hysterese unabhängig von der Leistung des Si-Targets war, die Lage des ersten kritischen Punktes jedoch zu höherem  $\phi_{\text{O}_2}$  verschoben wurde (Abbildung 46). Dies deckt sich mit der Annahme, dass im metallischen Modus nur der maximale Sauerstoffverbrauch (Gettering) mit zunehmender Targetleistung erhöht wird (Abbildung 9 – rechts), die Vergiftung aber beim reaktiveren Element zuerst einsetzt. Ähnliche Zusammenhänge wurden 2005 von Berg et al. [160] theoretisch betrachtet. Allerdings wurde dort eine Veränderung der Gesamthysterese beschrieben, bei der gegenüber den einzelnen Hysteresen die Gesamtleistung konstant gehalten wurde. Dies zieht jedoch zwei Einflussgrößen gleichzeitig in Betracht. Besser geeignet erscheint es die Hysterese eines reaktiven Elements ohne und mit einem weiteren, weniger reaktivem Element bei konstanter Leistung



zu untersuchen. Dies wurde im Rahmen dieser Experimente getan und führte zu dem eingangs genannten Resultat. Die Hysterese verschmälerte sich bei einer Leistungsverringerung von je 600 W DC auf je 200 W DC (ohne zusätzliche HF-Versorgung), verschwand aber nicht vollständig (Abbildung 51). Da aber eine möglichst hohe Schichtrate erwünscht ist, war dies für die Prozessstauglichkeit ungünstig. Ferner wird in der Literatur angeführt, dass die Targetleistung einen maßgeblichen Einfluss auf die Hysteresenbreite hat und sich bei höherer Gesamtleistung verbreitert [160]. Die Untersuchungen beim Elementpaar Y-Si bei je 200 W DC und 600 W DC bestätigten dies für das reaktive Co-Sputtern. Geringe Targetleistungen verringerten zwar die Hysteresenbreite, ließen sie jedoch nicht verschwinden.

Insgesamt zeigte Y-Si eine stark ausgeprägte Hysterese, die einen stabilen Betrieb im Übergangsmodus ohne weitere prozessuale Modifikation unmöglich machte. Um vollständig oxidierte Y-Silikate abscheiden zu können – dies entspricht einer Prozessführung nah am ersten kritischen Punkt, bzw. im Übergangsbereich – werden andere technologische Maßnahmen benötigt. Dabei können zum Beispiel ein Massenspektrometer zur Messung des  $p_{O_2}$ , eine höhere Pumpleistung oder veränderte geometrische Verhältnisse im Rezipienten helfen.

### **Elementpaar Y-Si – Einfluss der Beschichtungsanlage auf die Hysterese**

Verglichen mit der Z400 zeigte sich an der IMPAX mit dem Elementpaar Y-Si ein gänzlich anderes Verhalten. In der IMPAX ließen sich mit *pulsed*-DC, unabhängig von der Targetleistung, alle Punkte entlang der Entladekurve im Übergangsmodus stabil anfahren (Abbildung 59). Der Pulsparameter 70 kHz / 5  $\mu$ s bietet einen guten Kompromiss zwischen Zerstäubungsausbeute, Arc-Unterdrückung und präferentiellem Sputtern des auf dem Target gebildeten Oxids.

Der Transfer auf die IMPAX erlaubte den Einfluss von nicht veränderlichen Parametern wie Rezipientengröße, Targetgröße, Target-Target-Abstand, Target-Substrat-Abstand auf die Hysterese sichtbar zu machen. Zudem verfügt die Anlage mit einer gepulsten Energieversorgung, einer sehr hohen Pumpleistung und einer Sauerstoffregelung nach  $p_{O_2}$  über potenziell geeignete Mittel, den reaktiven Sputterprozess im Übergangsmodus zu stabilisieren. Da sich bereits im DC-Modus alle Arbeitspunkte entlang der Entladekurve stabil anfahren ließen, führten allein die unveränderlichen Unterschiede bei den Anlagendimensionen dazu, die Hysterese zu eliminieren. Die Relevanz der einzelnen Parameter ist dabei anhand der von Berg et al. [160] genannten Kriterien wie folgt einzuschätzen:

- Sehr hohe Pumpgeschwindigkeit: positiv, sehr signifikante Relevanz
- Größere Targetfläche: negativ, geringe Relevanz da Leistungsdichte vergleichbar gering
- Längerer Target-Target-Abstand: positiv, Relevanz nicht abzuschätzen
- Längerer Target-Substrat-Abstand: positiv, Relevanz nicht abzuschätzen
- Größere Kammerwand: positiv, vermutlich von Relevanz

In der Literatur finden sich zu den genannten Parametern nur für die Pumpgeschwindigkeit und die Targetfläche quantitative Abschätzungen dazu, wie sie die Hysterese beeinflussen können. Der Unterschied in der Targetfläche war mit einem Faktor von 2,54 zwar deutlich, jedoch

konnten *Berg et al.* [193] (S. 143) theoretisch zeigen, dass sich die Hysterese nur bei sehr kleinen Targetflächen (dort 3 cm<sup>2</sup>) eliminieren lässt. Ab einer gewissen Größe ändert sich die Hysterese nur noch in einem verschwindend geringen Umfang, so dass dieser Effekt hier als nicht relevant eingestuft werden kann. Anders gestaltet es sich beim Einfluss der Pumpgeschwindigkeit. Auch hier haben *Berg et al.* [193] (S. 142) theoretisch zeigen können, dass eine ausreichend hohe Pumpgeschwindigkeit zur Elimination der Hysterese führen kann. Das Verhältnis der Pumpleistungen von *IMPAX* zu *Z400* liegt bei 3100 l/s zu 270 l/s (Tabelle 8). Dieser Umstand führte primär zur Prozessstabilisierung in der *IMPAX*. Ein weiterer Aspekt ist die Regelung des Sauerstoffflusses nach dem Sauerstoffpartialdruck. Diese Regelung bietet zwei große Vorteile: Erstens ließen sich alle Arbeitspunkte zwischen dem ersten und dem zweiten kritischen Punkt stabil anfahren (Abbildung 9), zweitens konnte der Sauerstoffgehalt reproduzierbar und für variierende Targetleistungen eingestellt werden. Dies kann insbesondere hinsichtlich der Skalierbarkeit bis zur industriellen Anwendung von großer Bedeutung sein. Mit dieser Regelung ließen sich für alle untersuchten Puls-Parameter beliebige Sauerstoffpartialdrücke ansteuern, die resultierende Entladespannung an der Yttriumkathode nahm mit steigendem Sauerstoffpartialdruck nahezu linear ab. Um den Einfluss dieser Regelung abschätzen zu können, hilft ein Blick auf die korrespondierenden Sauerstoffflüsse. Wäre der Sputterprozess in der *IMPAX* im Übergangsmodus sensitiv dafür, so müsste sich dies während der Abfahrt der Hysterese durch Schwankungen des Sauerstoffflusses bemerkbar machen. Die während der Messung protokollierten Messdaten legen dies jedoch nicht nahe. Bei Sauerstoffflüssen zwischen 10-25 sccm lagen die Schwankungen in der Größenordnung von  $\pm 0,1$  sccm. Literaturdaten über übliche Größenordnungen der bei dieser Regelung auftretenden Schwankungen sind nicht verfügbar.

### **Elementpaar Y-Si – Einfluss einer zusätzlichen HF-Energieversorgung**

In der Literatur finden sich Arbeiten, bei denen sauerstoffgesättigte Zirkonoxidschichten [167] und auch andere keramische Schichten reaktiv mittels HF-Energieversorgung abgeschieden werden. Grundsätzlich könnte der HF-Betriebsmodus einen stabilen, Arc-freien Prozess im vergifteten Modus gewährleisten, interessant ist aber der Betrieb im Übergangsbereich der Hysterese. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies unter der Beteiligung von reaktiven Elementen unmöglich ist. Die zusätzliche HF-Versorgung am Y-Target eliminierte die Hysterese nicht (Abbildung 51). Stattdessen verbreiterte sie sich, ähnlich wie es bei der Erhöhung der reinen DC-Leistung der Fall war (Abbildung 46). Zwar führt die HF-Versorgung zu einem Abbau der Raumladung durch Elektronen, für die relevante Entfernung von Ionen auf der Oberfläche des Targets ist sie jedoch zu schnell; diese können der Polaritätsumkehr nicht folgen. Eine Untersuchung des HF-Hystereseverhaltens wurde von *Berg et al.* [194] im Jahr 1989 durchgeführt. Diese kam für reines Titan zu einem ähnlichen Ergebnis, welches hier für reaktives Co-Sputtering von Seltenerdensilikaten bestätigt werden konnte. Da die zusätzliche HF-Energieversorgung keinen Vorteil hinsichtlich der Prozessstabilisierung liefert, ist dessen Nutzung für die Abscheidung von RE-Si-O-Schichten nicht sinnvoll.

### Elementpaar Y-Si – Einfluss von Stickstoff als sekundärem Reaktivgas

Unter Verwendung von Stickstoff als sekundärem Reaktivgas verschwand die Hysterese beim dualen Betrieb von Y-Si graduell bis  $\phi_{N_2} = 10$  sccm (Abbildung 49). Jedoch erlaubten auch geringere  $\phi_{N_2}$  Werte den Betrieb bei Arbeitspunkten im Übergangsbereich der Hysterese. Hier spielten zwei Effekte eine wichtige Rolle. Beide betreffen die unterschiedlich starke Wärmeenthalpie bei der Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff mit den Metallatomen auf der Targetoberfläche oder mit kondensierten Metallatomen. Die Metall-Stickstoff Verbindungen sind schwächer als die Metall-Sauerstoff Verbindungen und können dementsprechend durch Sauerstoffatome aufgebrochen und in Oxidverbindungen umgewandelt werden. Dieser Effekt wurde erstmals 2006 von *Severin et al.* [174] theoretisch und experimentell für die Abscheidung von Zirkonoxid beschrieben. Dieser erste Effekt bewirkte, dass der erste kritische Punkt zu geringeren  $p_{O_2}$  verschoben wurde. Ein zweiter Effekt war entscheidend für das Verschwinden der Hysterese: Die Gestalt der Hysterese hängt vor allem mit den unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten von Metall und Verbindung zusammen. Die Ausbeute der Nitride ist wegen ihrer deutlich geringeren Bindungsenergie höher als die der Oxide. Die Zerstäubungsausbeute der Stickstoffverbindungen, vermutlich Yttriumnitrid (YN), ist also hoch genug um die Hysterese zu eliminieren. Bei einer ausreichend großen, konstanten Verfügbarkeit von Stickstoff verschwindet daher die Hysterese. Da Yttrium das für die Hysterese dominierende Element war und angenommen wird, dass es sich ähnlich dem bereits erforschten Zirkon verhielt, wurde ein analoges Verhalten erwartet und mit den Experimenten bestätigt. *Berg et al.* [193] (S. 146) beschrieben zudem einen *trapping* genannten Effekt. Hierbei führt bei bestimmten Sekundärgasflüssen eine Rücknahme des Primärgases nicht zur Rückführung in den metallischen Modus. Dieser Effekt trat hier bei keiner Einstellung auf und  $U_{Y,0}$  wurde immer erreicht.

Besonders bei den hier erzielten Ergebnissen ist, dass alle Arbeitspunkte im Übergangsmodus stabil waren, obwohl sich die Hysterese erst bei  $\phi_{N_2} = 10$  sccm vollständig auflöste. Dies wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Ein möglicher Grund ist, dass YN eine metallische elektrische Leitfähigkeit hat, wodurch der Sputterprozess aufrechterhalten wird [195] (S. 1109). Aus prozesstechnischer Sicht kann die Nutzung eines zweiten Reaktivgases also sinnvoll sein, wobei Stickstoff erheblich besser geeignet ist als eine Anhebung des Argonpartialdrucks (s.u.).

### Elementpaar Yb-Si – Einfluss der Zerstäubungsausbeute des RE-Elements

Laut Theorie ist die Ausprägung der Hysterese umso stärker, je mehr sich die Zerstäubungsausbeuten von Metall und Verbindung unterscheiden ([193] S. 142). Die Ausbeuten der Oxide (auch Seltenerdenoxide) sind oft unbekannt, liegen in der Regel aber ein bis zwei Größenordnungen unterhalb jener der Metalle. Dies bedeutet, dass Ytterbium bei gleicher Targetleistung eine erheblich stärker ausgeprägte Hysterese als Yttrium zeigen sollte (vergleiche Zerstäubungsausbeuten Tabelle 3). Die Untersuchungen am Elementpaar Yb-Si zeigten die Abhängigkeit der Entladekurve von der Targetleistung des RE-Elements (Abbildung 48). Ihre Form veränderte sich in Abhängigkeit von der Leistung des Yb-Targets. Bei 200 W war die Kurve flach und ein Betrieb im Übergangsmodus möglich. Die Differenz zwischen erstem und zweitem kritischem

Punkt lag bei  $\Delta\phi_{O_2} = 5$  sccm. Bei höherer Leistung wurde der Spannungsabfall zunehmend schärfer und ein Betrieb war nur noch vor dem ersten kritischen Punkt möglich.

Vergleicht man hiermit die Hysterese von Yttrium (Abbildung 51) bei 200 W, dann lag dort die Breite bei nur  $\Delta\phi_{O_2} = 0,1$  sccm. Dafür war hier kein Betrieb im Übergangsmodus möglich. Die hier gemachten Beobachtungen stimmen also nur teilweise mit der Theorie überein. Die Verbreiterung der Entladekurve mit steigender Differenz der Zerstäubungsausbeuten von Metall zu Oxid wurde beobachtet. Im Gegensatz zum Yttrium ließ sich aber beim Ytterbium jeder Arbeitspunkt stabil anfahren. Da für die Schichtherstellung weniger die Breite der Hysterese, sondern mehr der Verlauf der Entladekurve (je flacher desto besser) entscheidend ist, ist Ytterbium für die reaktive Abscheidung besser geeignet als Yttrium.

### **Einfluss des Prozessdrucks auf die Hysterese**

Der Argonpartialdruck beeinflusst grundsätzlich den Einfluss von Chemisorption (der Anlage von Sauerstoff auf Oberflächen) auf die Vergiftung der Targetoberfläche. Je nach Material lässt sich die Hysterese durch eine signifikante Erhöhung des Argonpartialdrucks unterdrücken. Bereits *Särhammar et al.* [161] fanden für Yttrium heraus, dass sich dessen Hysterese durch eine Erhöhung des Argonpartialdrucks unterdrücken lässt. Dieses Ergebnis konnte hier für Co-Sputtering von Y-Si teilweise bestätigt werden, für Yb-Si aber nicht.

Für das Elementpaar Y-Si zeigte sich ein Effekt bei einer  $p_{Ar}$  Erhöhung, die Hysterese konnte jedoch nicht vollständig unterdrückt werden (Abbildung 48 – links). Bei weiterer Erhöhung des Ar-Flusses könnte die Hysterese u.U. unterdrückt werden, bei  $\phi_{Ar} = 50$  sccm liegt aber das Maximum der Anlage. Zudem wird ein hoher Druck mit einer extrem geringen Schichtrate erkauft (vgl. analog Abbildung 45). Die Chemisorption ist bei Yttrium demnach nicht der einzige Vergiftungsmechanismus, auch die Implantation von Sauerstoffionen unterhalb der obersten Atomlagen des Targets hat einen Einfluss.

Das Elementpaar Yb-Si zeigte hingegen fast keinen Effekt von  $p_{Ar}$ , also war Chemisorption allein für die Vergiftung verantwortlich. Ytterbium hat mit einer Elektronegativität (EN) von 1,1 eine höhere Sauerstoffaffinität als Yttrium (1,22). Auf Grund der höheren EN von Yttrium ist hier der Effekt der Ionenimplantation größer als bei Ytterbium. Bei beiden Elementen dominiert aber die Chemisorption ( $Yb > Y$ ), demnach haben beide einen hohen Haftungskoeffizienten für Sauerstoff. Der Druck sollte also nicht zu hoch gewählt werden, da sich daraus keine Vorteile für das reaktive Sputtern ergeben, aber die Schichtrate abnimmt.

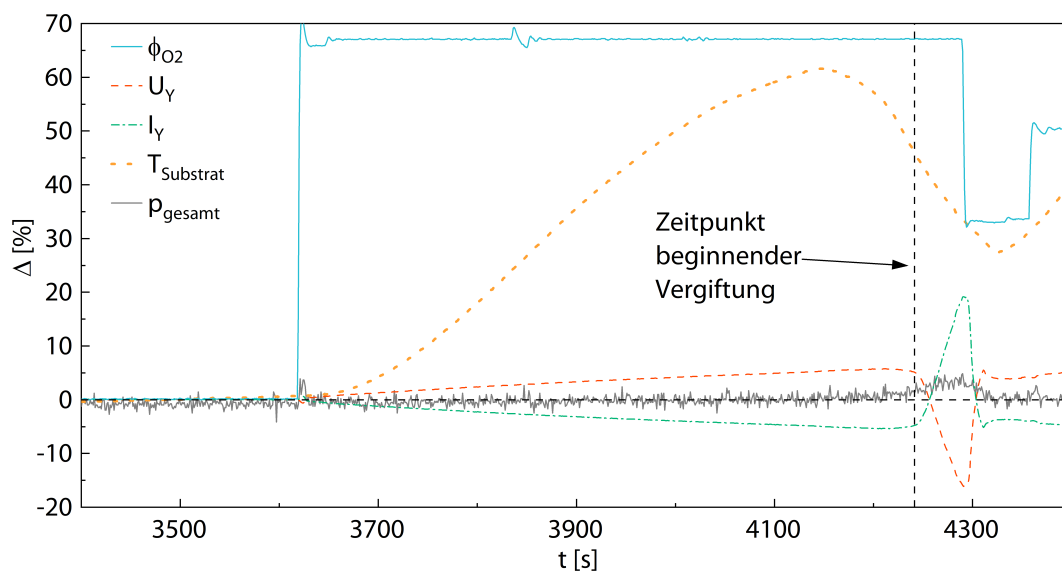
### **6.3.2 Indikatoren für die Prozessstabilität beim reaktiven Sputtern**

Wie stabil reaktive Sputterprozesse in einem der drei Modi (Metall, Übergang, Oxid) laufen, bzw. in welchem Modus sie sich befinden, lässt sich primär anhand der Entladespannung des RE-Targets ablesen. Bekannt ist, dass es beim Parallelbetrieb von zwei Targets mit je eigenen Entladespannungen nur eine Gesamthysterese gibt, die vom Vergiftungsgrad des reaktiveren Elements abhängt. Erst wenn dieses vergiftet und dort die Entladespannung abfällt, wird auch

die Entladespannung des edleren Elements verändert. Die reaktiveren Elemente sind hier die RE-Elemente, in Kapitel 2.5.2 (Abbildung 8) ist ein typischer Verlauf der Entladekurve mit steigendem  $\phi_{O_2}$  für Yttrium gezeigt. Zur Untersuchung des Hystereseverlaufs ist die Entladespannung sicherlich die maßgebliche Kenngröße. Zum Monitoring eines auf Dauerbetrieb ausgelegten, stabilen Prozessverlaufs dient sie jedoch nicht. Kommt es zu einem Spannungsabfall, liegt eine Targetvergiftung bereits vor. Die Detektion eines Spannungsabfalls hat daher keinen präventiven Charakter, um einer inhomogenen Schichtabscheidung entgegenzuwirken (Kapitel 6.2.1). Besser funktioniert dies mit der Messung des Sauerstoffpartialdrucks in der Kammer, nach der der Sauerstofffluss geregelt wird – bei partiell einsetzender Vergiftung steigt der  $p_{O_2}$  an und der Sauerstofffluss wird reduziert. Bei einem Absinken des  $p_{O_2}$  wird er entsprechend angehoben. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 9 erläutert.

Da die Anlage (Z400) zur Untersuchung der Hysteresen über keine gepulste Spannungsversorgung verfügt, ist der Prozess besonders anfällig für Targetvergiftung. Zudem kann der Sauerstofffluss den  $p_{O_2}$  nicht über eine PID-Steuerung mit angeschlossenem Massenspektrometer regeln, da diese ebenfalls nicht verbaut und in die Regeltechnik der Anlagensteuerung implementiert ist. Wie die Experimente zur Untersuchung der Hysterese bzw. für Betrieb im Übergangsbereich ergeben haben, können in diesem Setup daher keine stöchiometrisch oxidierten RE-Silikate abgeschieden werden. Um dennoch einen möglichst hohen Oxidationsgrad zu realisieren, wird der Sauerstofffluss bei der Beschichtung so gewählt, dass die Entladespannung beim Abfahren einer Hysterese nicht abfällt, aber nah am ersten kritischen Punkt liegt.

Diese Situation ist in Abbildung 63 mit nur dem Y-Target abgebildet (Prozessparameter siehe Tabelle 15 – *Indikator Temperatur*). Der Punkt in diesem Setup wurde vorab durch Voruntersuchungen bestimmt.



**Abbildung 63** Relative Änderung der Prozessparameter vom stationären Zustand zum Betriebspunkt nahe am ersten kritischen Punkt als Funktion der Zeit

Zunächst lag der  $p_{O_2}$  weit genug vom ersten kritischen Punkt entfernt. Im stationären Betrieb lagen die Entladespannung und der Entladestrom konstant auf einem Wert, die Substrattemperatur ebenfalls bei ca. 150°C. Wurde dann der  $p_{O_2}$  durch eine Erhöhung des  $\phi_{O_2}$  so weit angehoben, dass dieser nah vor dem ersten kritischen Punkt der Hysterese lag (Anstieg der hellblauen Linie für  $\phi_{O_2}$ ), kam es zu einem leichten, linearen Anstieg der Entladespannung, während der Entladestrom entgegengesetzt abnahm. Dies ist plausibel, da eine konstante Targetleistung als Regelung eingestellt ist, die bei einsetzender Belegung des Targets mit Oxid den Strom so anpasst, dass er der sich verändernden Entladespannung entgegenwirkt. In der Literatur wird bei Experimenten zum Hystereseverhalten stets nach Strom geregelt und dieser Spannungsanstieg vor der Vergiftung nicht beobachtet. Deutlich steiler war der Anstieg der Substrattemperatur auf etwa 240°C – der Prozess lief bis zum Erreichen vom Temperaturmaximum scheinbar stabil. Noch bevor die Entladespannung abfiel und der Prozess in den vergifteten Modus wechselte, fiel die zuvor gestiegene Temperatur rapide ab. Somit ist die Substrattemperatur ein hervorragender Indikator für eine drohende vollständige Targetvergiftung.

Es gibt mehrere Prozesse, die zu einer Erwärmung des Substrats während des Sputterprozesses führen. Beim reaktiven Sputtern gibt es, neben den eigentlichen Stoß- und Kondensationsprozessen zusätzliche freigesetzte Wärme durch die Reaktion von Sauerstoff mit Metallatomen, da diese exotherm ist, also Energie freigesetzt wird. Je mehr Sauerstoff verbraucht wird, desto mehr Wärme wird freigesetzt. Befindet sich der Prozess in einem Modus, bei dem es ein Ungleichgewicht zwischen Zerstäubungsrate und der Verfügbarkeit von Sauerstoff gibt, so könnte dieser zunehmend am Target und an den kondensierenden Atomen verbraucht werden und dort ein Oxid bilden bzw. den Sauerstoffanteil in der Schicht erhöhen. Durch den erhöhten Sauerstoffverbrauch bei der exothermen Reaktion käme es zunächst zu einem starken Temperaturanstieg, bis nicht mehr genügend zerstäubte und freie Metallatome auf der Targetoberfläche für die Reaktion zur Verfügung stünden. In diesem Zustand wäre noch nicht die gesamte Targetoberfläche vergiftet, der Zerstäubungsprozess bliebe aufrechterhalten. Die Anzahl der zerstäubten und kondensierenden Atome würde jedoch abnehmen. Infolge der ausbleibenden Wärmefreisetzung würde es zu einem raschen Temperaturabfall kommen. Erst danach käme es zu einem Druckanstieg, da fast kein Sauerstoff mehr verbraucht würde, sowie zu einem Abfall der Entladespannung, da nun die gesamte Targetoberfläche mit Oxid belegt wäre und der Zerstäubungsprozess quasi zum Erliegen käme.

Inwieweit die Chemie der abgeschiedenen Schicht bereits während des Temperaturanstiegs verändert wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft. Geht man von einem dualen Betrieb mit Silizium aus, würde etwa der RE-Gehalt in der abgeschiedenen Schicht gegenüber stationären Bedingungen verringert werden. Zudem könnte der Sauerstoffanteil erhöht sein.

Die Ergebnisse zur Untersuchung des Temperaturverlaufs während länger wählender Beschichtungsprozesse, die nah am ersten kritischen Punkt scheinbar stabil sind, haben gezeigt, dass die aus Hysteresen ermittelten kritischen Punkte für lange Beschichtungen im DC-Betrieb zu hoch gewählt sein könnten. Daher sollte der Sauerstofffluss etwas geringer gewählt werden. Ein Regelkreis an den Anlagen zwischen Substrattemperatur und Sauerstofffluss wäre künftig sinn-

voll. Für die stabile, homogene und reproduzierbare Schichtabscheidung bedeutet dies zweierlei: Zum einen sollte der Sauerstofffluss im DC-Betriebsmodus und ohne PID-Regelung nach  $p_{O_2}$  nicht zu nah am ersten kritischen Punkt betrieben werden, auch wenn der Hystereseverlauf dies nahelegt; zum anderen wurde mit der Substrattemperatur ein Parameter gefunden, der sensibel auf Instabilitäten im Prozess hindeuten kann, lange bevor es zu einer Targetvergiftung kommt.

Noch unklar ist, inwieweit dieser Indikator auf andere Materialien und andere Beschichtungsanlagen übertragbar ist. Zudem fehlt es für die Regelung des Sauerstoffflusses nach der Prozesstemperatur an Regelmechanismen an den Anlagen, die sich aber nachrüsten ließen.

### 6.3.3 Einfluss von Prozessparametern auf die Schichtrate

Die Beobachtungen von der Variation der Schichtrate in Abhängigkeit von Targetleistung und Sauerstofffluss bzw. Sauerstoffpartialdruck müssen differenziert betrachtet werden. Für die Z400 (Abbildung 46) ergab sich bei konstanter Targetleistung und zunehmendem Sauerstofffluss ein Verlauf, der sich in drei Bereiche unterteilen lässt, besonders gut erkennbar bei je 600 W Targetleistung. Die Schichtrate verhielt sich proportional zur gesamten Targetleistung und lag bei einer Verdreifachung der Gesamtleistung von je 200 W auf je 600 W dreimal so hoch (Abbildung 52), dort war sie mit 4,5  $\mu\text{m}/\text{h}$  maximal. Die Untersuchungen zur Schichtabscheidung von Yb-Silikaten in der Z400 ergaben ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Schichtrate (Abbildung 54) vom  $\phi_{O_2}$ . War er zu gering, war die Zerstäubungsausbeute höher (geringere Vergiftung), doch wurde auch weniger Sauerstoff in die Schicht eingebaut. Überschreitet die Sauerstoffzufuhr einen kritischen Wert (näher am ersten kritischen Punkt), fiel die Schichtrate deutlich ab. Die Schichtrate verhielt sich proportional zur Targetleistung, nahm bei einer Erhöhung dieser aber unterproportional zu. Die Verwendung von Stickstoff führte ab einem  $\phi_{N_2} = 7$  sccm zu einer Halbierung der Schichtrate, was auf die zunehmende Nitridbelegung der Targetoberflächen zurückzuführen ist. Am Beispiel von Yb-Si wurde exemplarisch der Einfluss des Argonflusses und damit des Kammerdrucks auf die Schichteigenschaften untersucht (Abbildung 56). Die Schichtrate war analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.1, stark druckabhängig. Bei geringeren  $p_{Ar}$  war diese, auch durch einen höheren  $O_2$ -Gehalt in der Schicht, höher.

Bei den Experimenten in der IMPAX-Anlage wurde der Sauerstoffpartialdruck für unterschiedliche Leistungspaare konstant gehalten. Dabei kam heraus, dass die Schichtrate proportional zur gesamten Targetleistung verlief, wie es für einen Sputterprozess im Bereich der anomalen Glimmentladung erwartet würde. Zudem konnte der Sauerstoffpartialdruck erhöht und dessen Einfluss auf die Schichtrate ermittelt werden. Die Schichtrate zeigte ein zum Kationenverhältnis analoges Verhalten (Abbildung 60 – rechts). Sie hing nahezu linear von der normierten Flächenleistung ab, lediglich bei  $p_{O_2} = 15$  % fiel die Schichtrate stark ab. Dies spricht für eine zunehmende Vergiftung des Yttriumtargets, ohne dass der Prozess instabil wurde. Im Vergleich zur Z400 waren die Schichtraten um den Faktor zwei bis drei verringert, was sich mit dem größeren Target-Substrat-Abstand begründen lässt. Das volle Potenzial der IMPAX wurde jedoch erst zu circa 50 % ausgeschöpft. Nicht berücksichtigt ist die vollständige Bestückung der Anlage mit

vier anstelle von zwei Targets. Inwieweit dies den Prozess destabilisieren würde (Verhältnis von Pumpleistung zur Zerstäubung verringert sich), war nicht das Ziel dieser Untersuchungen und sollte in weiterführenden Arbeiten vertieft werden. Der *Booster* bewirkte eine Verdichtung der Schicht, durch das Ionenbombardement war die Oberfläche konkav strukturiert (Abbildung 62). Die Schichtrate war durch einen geringen *Re-Sputtering*-Effekt leicht verringert.

### Vereinfachte Beschreibung für die Schichtrate beim reaktiven Co-Sputtern

Bereits 2005 wurde von Berg et al. [160] ein komplexes Modell (u.a. für die Schichtrate) entworfen. Für die praktische Anwendbarkeit ist es jedoch ungeeignet, weshalb hier eine vereinfachte Beschreibung der Zusammenhänge beim reaktiven Co-Sputtern entwickelt wurde.

Angenommen wird, dass die Erosionsrate  $R$  ausschließlich von der Targetleistung  $P_i$  und der materialspezifischen Zerstäubungsausbeute  $Y_i$  abhängig ist. Die Leistung bestimmt die Anzahl und Energie der eintreffenden Argonionen zu jedem Zeitpunkt und die materialabhängige Zerstäubungsausbeute bestimmt, wie viele Metallatome pro eintreffendem Argonion herausgeschlagen werden. Summiert man deren Produkt über jedes Target  $n$ , ergibt sich:

$$R = \sum_{i=1}^n P_i Y_i = R_{RE} + R_{Si} \quad (17)$$

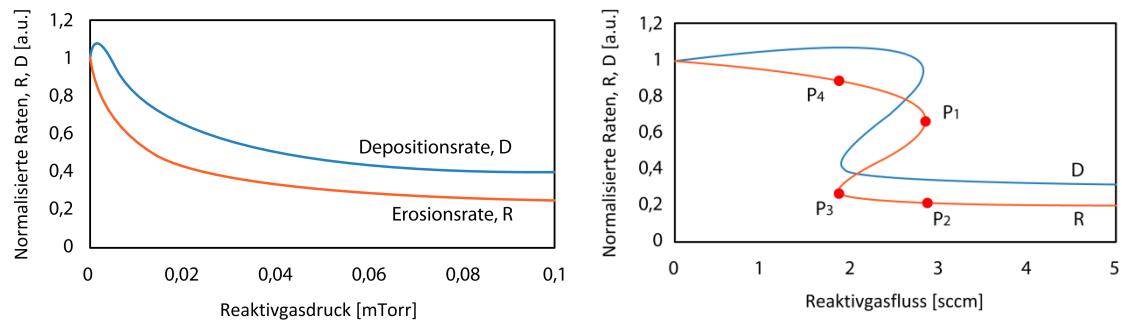
Die Zerstäubungsausbeute des Metalls übersteigt die des Oxids deutlich ( $Y_M \gg Y_C$ ). Deshalb gilt in Näherung die Randbedingung, dass  $R$  bei vollständiger Targetvergiftung gleich Null ist.

Angenommen der Ausgangszustand sei der Prozess ohne Sauerstoff, die Proben rotieren zwischen zwei Targets mit der Erosionsrate  $R$ , der Target-Substrat-Abstand  $d$  sei konstant. Der Druck wird als konstant angenommen und fließt deswegen an dieser Stelle nicht in diese Betrachtung ein (vergleiche Druckabhängigkeit der Schichtrate bei Yb-Si, Abbildung 47). Da hier die Substrate zwischen zwei Targets rotieren, wird die Schichtrate im Vergleich zur Beschichtung mit stehendem Substrat um den Faktor  $\pi/2$  reduziert. Dieser Korrekturfaktor kann entfallen, wenn ausschließlich Prozesse mit Einfachrotation miteinander verglichen werden. Die Schichtrate  $D$  auf der Substratoberfläche ist zudem abstands- ( $d$ ) und winkelabhängig ( $\alpha$ ) und wird daher von der relativen Substratposition zur Targetnormalen mitbestimmt. Die Winkelabhängigkeit beim Sputtern ist allgemein bekannt, hängt von vielen Parametern ab und wird durch den Term  $\cos^n$  beschrieben. Die resultierende Schichtrate folgt der Abhängigkeit:

$$D \sim \frac{R \cos^n \alpha}{\frac{\pi}{2} d^2} \quad (18)$$

Explizit wurde die Winkelabhängigkeit etwa von Ono et al. [193] (S. 21 ff.) beschrieben. Aus dieser Abhängigkeit und dem verlängerten Target-Substrat-Abstand erklärt sich die verringerte Schichtrate in der *IMPAX* Anlage (bei gleichzeitig höherer  $R$ ), bei der eine Auslenkung der Probenanordnung von der Targetnormalen um  $30^\circ$  vorliegt.





**Abbildung 64** Verlauf der berechneten Erosions- und Schichtraten nach Berg et al. [160] als Funktion von Sauerstofffluss und Sauerstoffpartialdruck

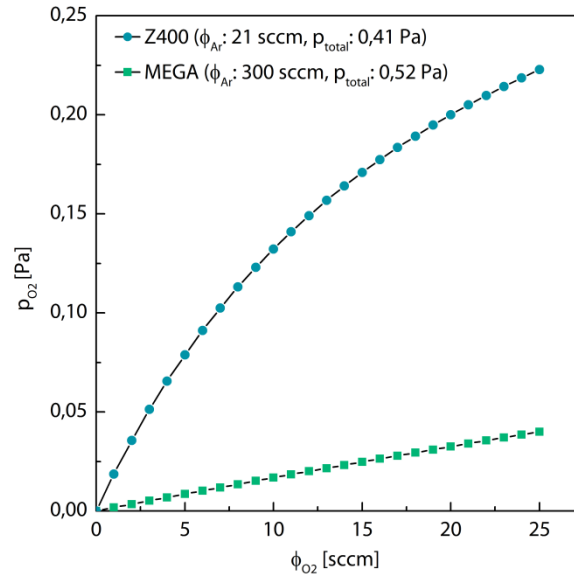
In dieser Abschätzung zur Schichtrate fehlt der Sauerstoffpartialdruck. Dieser beeinflusst die Schichtrate aber maßgeblich. Berg et al. [160] haben etwa theoretisch zeigen können, dass sich bei einem nach dem Sauerstofffluss geregelten reaktiven Prozess für die Erosions- wie auch die Schichtrate Hysteresen einstellen (Abbildung 64). Die Hysterese der Schichtrate zeigt dabei eine Besonderheit: bevor die Hysterese den ersten kritischen Punkt ( $P_1$ ) erreicht, steigt sie zunächst an, obwohl die Erosionsrate bereits abfällt. Zudem liegt die Schichtrate oberhalb der Erosionsrate, da neben den Metallatomen zusätzlich Sauerstoff in die Schicht mit eingebaut wird.

Die für die Z400 beobachteten Ergebnisse für Y-Si können mit einem Blick auf den Verlauf der Schichtrate bei Regelung nach Sauerstofffluss erklärt werden (Abbildung 52). Der erste Bereich bei geringem Sauerstofffluss stellt die beobachtete Erhöhung durch die geringe Vergiftung des Targets bei gleichzeitigem Einbau von Sauerstoffatomen in die Schicht dar. Auch der dritte Bereich erscheint plausibel, deckt er sich mit dem erwarteten Abfall der Schichtrate bei zunehmendem Sauerstofffluss. Hier spielen also zwei entgegengesetzt wirkende Effekte eine Rolle: Targetvergiftung einerseits und Sauerstoffeinbau in die Schicht andererseits. Der Übergangsbereich bei der Schichtrate lässt sich mit den theoretischen Beschreibungen hingegen nur unzureichend erklären. Beobachtet wurde ein Plateau, das in dieser Form nirgends beschrieben ist. Eine Erklärung bietet die chemische Zusammensetzung der Schicht bei den jeweiligen Sauerstoffflüssen (Abbildung 53). Zu erkennen ist zunächst ein sich beschleunigender Abfall des Anteils der Yttriumkationen, der durch einen höheren Anteil an großen Sauerstoffanionen ausgeglichen wird. Der Anteil der Siliziumkationen verändert sich fast nicht, erst bei den höchsten Sauerstoffpartialdrücken fällt auch deren Anteil ab. Dies ist der Punkt, an dem auch die Schichtrate abfällt. Es kann also festgehalten werden, dass für reaktives Co-Sputtering ohne Partialdruckregelung (Z400) ein bisher unbeschriebener Effekt bei der Schichtrate (Bereich konstanter Schichtrate bei variierendem Sauerstofffluss) gefunden wurde.

Um den Effekt der Targetvergiftung besser zu verstehen, hilft die modellhafte Vorstellung einer relativen Targetfläche  $\theta_T$ . Diese wird als konstant angenommen und setzt sich im reaktiven Sputterprozess aus den Anteilen der freien Metalloberfläche  $\theta_M$  und der mit Oxid belegten Oberfläche  $\theta_C$  zusammen. Dies wurde bereits 1989 und in den Folgejahren in detaillierter Weise von Berg et al. [194] beschrieben.

$$\theta_T = \text{const.} = 1 = \theta_M + \theta_C \Leftrightarrow \theta_M = 1 - \theta_C \quad (19)$$

Mit steigendem  $p_{O_2}$ , also dem Anteil an freiem Sauerstoff im Rezipienten, erhöht sich der Anteil der vergifteten Targetoberfläche zunehmend. Diese anteilige Oxidbelegung ist nichtlinear und steigt asymptotisch mit zunehmendem  $p_{O_2}$  an; ihre theoretische Form wurde 2005 von Berg et al. [160] berechnet. Auf Grund der asymptotischen Oxidbelegung der Targets wird hier eine Reduktion der Zerstäubungsrate um  $1/p_{O_2}$  angenommen. Der  $p_{O_2}$  in beiden Anlagen unterscheidet sich in Abhängigkeit vom  $\phi_{O_2}$  signifikant voneinander (Abbildung 65). Legt man die realen Maximalwerte aus den Experimenten des  $\phi_{O_2}$  zu Grunde, ergeben sich für den  $p_{O_2}$  folgende Werte: In der Z400 bei  $\phi_{O_2} = 10$  sccm von 0,13 Pa, und in der IMPAX bei  $\phi_{O_2} = 25$  sccm von 0,0325 Pa. Für die Oxidbelegung auf der Targetoberfläche  $\theta_C$  bedeutet dies, dass sie in der Z400 bei gleichem Sauerstofffluss auf Grund des viel höheren  $p_{O_2}$  deutlich größer ist als in der IMPAX. Die resultierende Zerstäubungsrate sollte sich in der Z400 bei zunehmendem  $p_{O_2}$  also deutlich sensibler verhalten und stärker abnehmen.



**Abbildung 65** Abhängigkeit des berechneten  $p_{O_2}$  vom  $\phi_{O_2}$  für beide Anlagen beim jeweils üblichen Druck (siehe Vermerk in Legende) ohne Sauerstoffverbrauch durch Reaktionen an Oberflächen

Die korrespondierende vergiftete Targetoberfläche  $\theta_C$  kann dann vereinfacht wie folgt beschrieben werden:

$$\theta_C \sim \frac{\phi_{O_2}}{\phi_{Ar} + \phi_{O_2}} * p_{gesamt} = p_{O_2} \quad (20)$$

Somit sollte die Erosionsrate beim reaktiven Sputtern  $R_R$ , ohne Maßnahmen zur Abwendung oder Reduktion von  $\theta_C$ , folgendermaßen korrelieren:

$$R_R \sim R_0(1 - \theta_C) \quad (21)$$

Da beim reaktiven Co-Sputtern im metallischen Modus nur das reaktivere Target mit  $\theta_C$  belegt ist, fällt nur die Erosionsrate  $R_R$  des reaktiven Targets mit steigendem  $p_{O_2}$  ab. Setzt man Gleichung 21 in Gleichung 18 ein, erhält man einen vereinfachenden Ausdruck für die Schichtrate beim reaktiven Sputtern.

$$D_R = (R_{RE,0}(1 - \theta_C) + R_{Si,0}) \frac{\cos^n \alpha}{\frac{\pi}{2} d^2} \quad (22)$$

Es lässt sich erkennen, dass sich nach der Berechnung mit diesem Modell keine konkrete Schichtrate in  $\mu\text{m/h}$  ergibt. Stattdessen gibt es einen Hinweis darauf, wie sich die Schichtrate bei variierenden Parametern (Targetleistungen und Gasflüsse) verändert.

In der IMPAX können die oxidierten Teilflächen durch die *pulsed*-DC-Energieversorgung durch präferentielles Zerstäuben abgetragen werden. Daher vergrößert sich  $\theta_C$  dort bei steigendem  $p_{O_2}$  nicht oder nur gering. Betrachtet man zunächst die Entwicklung der Schichtrate bei konstantem  $p_{O_2} = 11\%$ , so konnte mit steigender  $P_Y + P_{Si}$  eine linear ansteigende Schichtrate beobachtet werden (Abbildung 60). Zu beachten ist hierbei folgendes: Durch die Regelung nach  $p_{O_2}$  mit Hilfe des Massenspektrometers wurde der erhöhte Sauerstoffverbrauch mitberücksichtigt. Hierdurch ergibt sich bei gleichem  $p_{O_2}$  ein höherer  $\phi_{O_2}$ . Mit dieser Art der Prozesssteuerung lässt sich also die Schichtrate linear skalieren, was für einen industriellen Prozess bei dem beispielsweise noch weitere Kathoden eingesetzt werden, vorteilhaft ist. Erhöht man bei gleichbleibender Zerstäubungsausbeute den  $p_{O_2}$ , so würde man sich theoretisch auf der in Abbildung 64 gezeigten Kurve der Depositionsrates als Funktion vom  $p_{O_2}$  nach rechts bewegen. Je nachdem, ob man sich zuvor links oder rechts des Maximums befand, erhöht bzw. verringert sich die Schichtrate bei steigendem  $p_{O_2}$ . Eine Erhöhung des  $p_{O_2}$  von 11 % auf 13 % bewirkte keinerlei messbaren Unterschied in der Schichtrate. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Steigung vor dem Maximum in diesem System sehr gering ausfällt, so dass der Zugewinn an Schichtrate marginal ist, da die abgeschiedenen Schichten bereits bei  $p_{O_2} = 11\%$  (fast) vollständig mit Sauerstoff gesättigt waren. Eine weitere Erhöhung des  $p_{O_2}$  würde also keinen zusätzlichen Einbau von Sauerstoff in die Schicht bewirken. Eine weitere mögliche Ursache ist, dass die beiden Werte jeweils links und rechts des Maximums und auf annähernd dem gleichen Niveau lagen. Deutlich sichtbar wurde der Einfluss des zunehmenden  $p_{O_2}$  bei 15 %. Dies lässt den Schluss zu, dass dieser Wert den Arbeitspunkt so weit nach rechts verschoben hatte, dass ein Abfall der Schichtrate hervorgerufen wurde. Gleichzeitig bedeutet dies, dass der *pulsed*-DC-Betrieb kein probates Mittel ist, die Targetvergiftung bei sehr hohen  $p_{O_2}$  vollständig zu unterdrücken.

Bisher wurde der Einfluss des Gesamtdrucks auf die Schichtrate außer Acht gelassen. Für das Elementpaar Yb-Si (Abbildung 54) wurde dieser für die Schichtrate wichtige Parameter ebenso untersucht wie für die Abscheidung vom keramischen YMS-Target (Abbildung 45). Der Druck beeinflusst die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , weshalb ein niedrigerer Druck potenziell förderlich für eine hohe Schichtrate ist. Den entsprechenden Zusammenhang stellten Lutusan et al. [196] auf:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_{\text{Teilchen}}^2 p} \quad (23)$$

mit Boltzmannkonstante  $k_B$ , Wirkungsquerschnitt der Teilchen  $d_{\text{Teilchen}}$ , Druck  $p$  und Temperatur  $T$ . Dem steht entgegen, dass ein gewisser Druck erreicht werden muss, damit die maximale Zerstäubungsrate bei gegebener Leistung erreicht werden kann. Gut zu erkennen ist dieser Zusammenhang bei den Ergebnissen zur Untersuchung der Schichtraten beim HF-Magnetronspütern vom keramischen YMS (Abbildung 45). Bei zu geringem Druck ist die Schichtrate minimal, erreicht bei 0,5 Pa ihr Maximum von 1,5  $\mu\text{m/h}$  und fällt danach asymptotisch mit  $1/p$  ab. Dieser Zusammenhang folgt dem bisher Bekannten aus der Literatur ebenso wie die Abstandsabhängigkeit der Schichtrate. Die Fläche auf der die zerstäubten Teilchen kondensieren vergrößert sich quadratisch mit zunehmendem Target-Abstand. Dieser steht in Gleichung 22 mit  $d^2$  im Nenner und sollte zu einer deutlichen Abnahme der Schichtrate mit zunehmendem Abstand führen. In der Tat konnte für eine Verlängerung des Target-Substrat-Abstands um 42 % eine Reduktion der Schichtrate um circa 79 % beobachtet werden. Dies gilt in besonderer Weise für die keramischen YMS-Cluster bei der HF-Abscheidung vom keramischen Target. Diese haben auf Grund ihrer hohen Masse eine sehr geringe kinetische Energie und werden durch Kollisionen mit Argon stärker abgebremst. Dies ist ein weiterer Nachteil der Abscheidung vom keramischen Target.

Verglichen mit der HF-Abscheidung vom keramischen Target lag die Schichtrate bei der reaktiven Abscheidung von Yb-Si-O-Schichten (Abbildung 56) mit maximal 4,9  $\mu\text{m/h}$  um den Faktor drei darüber; der Target-Substrat-Abstand lag ebenfalls bei 85 mm. Hinzu kommt durch die Rotation zwischen zwei Kathoden eine Reduktion der theoretisch maximalen Schichtrate um den Faktor  $\pi/2$ . Dies verdeutlicht den Vorteil des reaktiven Sputterns eindrucksvoll. Ungeachtet dessen zeigt auch die reaktive Abscheidung den asymptotischen Abfall der Schichtrate bei steigendem Gesamtdruck. Hieraus ergibt sich, dass die maximale Schichtrate in der Z400 zwischen 0,4 - 0,5 Pa Gesamtdruck liegt. Für eine möglichst hohe Schichtrate sind eine hohe Targetleistung (bzw.  $R$ ), ein  $\phi_{O_2}$  nah am ersten kritischen Punkt und ein geringer  $d$  günstig.

### 6.3.4 Einfluss von Prozessparametern auf den Sauerstoffgehalt

Bei der Schichtchemie gibt es einerseits das Kriterium der Sauerstoffsättigung und andererseits das des Kationenverhältnisses. Die Sauerstoffsättigung hängt theoretisch primär von der Verfügbarkeit an Sauerstoffmolekülen oder -atomen im Rezipienten und der Kondensationsrate von Metallatomen auf den Oberflächen sowie deren Reaktivität mit Sauerstoff ab. Das Kationenverhältnis wiederum wird bei konstantem Druck über das Verhältnis der einzelnen Erosionsraten beider Kathoden festgelegt. Die Erosionsrate ist allerdings stark abhängig von der Oxidbelegung der Targetoberfläche und damit vom Sauerstoffpartialdruck. Beide Kriterien bedingen sich also teilweise gegenseitig.

Für das Elementpaar Y-Si zeigte sich in der Z400 eine ausgeprägte Nichtlinearität zwischen Sauerstofffluss und Sauerstoffanteil in der Schicht (Abbildung 53). Eine Reduzierung der Tar-

getleistung (je 200 W statt je 600 W) führte zu einer gering höheren Sauerstoffsättigung der Schicht. Der Grund hierfür liegt in der verringerten Schichtrate, wodurch der verfügbare Sauerstoff mehr Zeit hat mit den kondensierenden Metallatomen zu reagieren, bevor diese von der nächsten kondensierenden Lage verdeckt werden. In der *IMPAX* ließen sich für Y-Si mit und ohne BIAS-Spannung für alle Bedingungen sauerstoffgesättigte Schichten abscheiden.

Die Verwendung von Stickstoff als zweitem Reaktivgas führte in der *Z400* zu sauerstoffgesättigten Schichten (Abbildung 50). Auch ohne die Hysterese vollständig zu eliminieren (Abbildung 50), genügte bereits ein Stickstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis von vier zu fünf sccm, um eine vollständige Sättigung zu erzielen. Der zur Sättigung notwendige  $\phi_{O_2}$  lag bei gleicher Targetleistung deutlich niedriger als bei einem Betrieb ohne Stickstoff (vergleiche Abbildung 53: 25 At.-%  $O_2$ ). Da kein Stickstoff in der Schicht detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass die Umwandlung von Yttrium- und Siliziumnitriden in Oxide aus energetischer Sicht eine hinreichend große Triebkraft hat. Dies galt selbst für größere Gasmengenverhältnisse mit deutlich höherem Stickstoffanteil in der Kammer. Dies wurde so von *Särhammer et al.* [173] theoretisch vorhergesagt und konnte hier bestätigt werden. Betrachtet man die Sauerstoffsättigung der Schichten allein, kann die Verwendung von Stickstoff also ein probates Mittel für die Abscheidung stöchiometrisch oxidiert RE-Silikate sein. Nicht untersucht wurde, wo das untere Limit des notwendigen Stickstoff-zu-Sauerstoff Verhältnisses liegt. Da es materialspezifisch ist, müsste es künftig für jede Materialkombination und Zerstäubungsrate optimiert werden.

Die Untersuchungen an Yb-Si ergaben ebenfalls eine starke Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts vom  $\phi_{O_2}$  (Abbildung 55). Bei 200 W und 300 W Leistung am Yb-Target gab es einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen  $\phi_{O_2}$  und  $c_{O_2}$  in der Schicht. Bei 400 W nahm der Sauerstoffanteil mit zunehmendem  $\phi_{O_2}$  analog zu Y-Si nichtlinear zu.

Der Einfluss des Prozessdrucks auf die Sauerstoffkonzentration in der Schicht wurde für Yb-Si untersucht. Hier zeigte sich eine Verringerung von  $c_{O_2}$  mit steigendem Druck. Eine Erklärung hierfür kann die etwas geringere Targetvergiftung bei höheren Drücken bieten (vergleiche Abbildung 48). Hierdurch wird die Zerstäubungsrate des Ytterbiums leicht erhöht, wodurch die Schichtrate ebenfalls leicht erhöht wird. Wie bereits zuvor beschrieben, kann damit die Sauerstoffkonzentration in der abgeschiedenen Schicht verringert werden. Für die Prozessauslegung bedeutet dies, dass ein geringerer Druck für eine höhere Sauerstoffkonzentration förderlich ist. Nicht überprüft wurde, inwieweit sich die Sättigung durch eine zusätzliche Druckreduktion weiter steigern ließe.

### **Modell für die Sauerstoffsättigung der Schicht beim reaktiven Co-Sputtern**

Für ein besseres Verständnis und die Vorhersage der Sauerstoffsättigung der beim reaktiven Co-Sputtern abgeschiedenen Schichten existiert kein Modell, weshalb es hier entwickelt wird.

In der *IMPAX* waren alle abgeschiedenen Schichten, unabhängig vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck, vollständig sauerstoffgesättigt. Da die Schichtrate  $D$  (Gleichung 18) auch von der

Erosionsrate (Gleichung 17) abhängt, soll diese hier dazu genutzt werden, die Sauerstoffsättigung in der Schicht abzuschätzen.

Anhand des Verhältnisses von eingeleiteter Sauerstoffmenge  $\phi_{O_2}$  zu  $R$ , kann der potenzielle Sauerstoffverbrauch in der Schicht abgeschätzt werden. Unter Vernachlässigung der Unterschiede bei Kammergröße (*collecting area*  $A_C \rightarrow$  Verbrauch von Sauerstoff an den Wänden) und der Pumpgeschwindigkeit sowie der Annahme, dass  $R$  in erster Linie von  $P$  abhängt, wurde aus diesem Zusammenhang Gleichung 24 aufgestellt. Der Sauerstoffverbrauch soll hier als *Consumption*  $C$  bezeichnet werden. Sie stellt den verfügbaren Sauerstoff in Relation zur Erosionsrate, also der potenziell verfügbaren Anzahl an Reaktionspartnern. Die Sauerstoffmenge kann durch den  $\phi_{O_2}$  repräsentiert werden, da der einer Stoffmenge äquivalent ist. Die resultierende Sauerstoffkonzentration  $c_{O_2}$  in der Schicht ist dann proportional zum Verhältnis von  $\phi_{O_2}$  und  $R$ :

$$C = \frac{\phi_{O_2}}{P_1 * Y_1 + P_2 * Y_2} = \frac{\phi_{O_2}}{R} \sim c_{O_2} \quad (24)$$

In nachstehender Tabelle sind für die reaktive Abscheidung von Yttriumsilikaten in beiden genutzten Anlagen für die jeweils minimale und maximale Erosionsrate die zugehörigen  $\phi_{O_2}$  und der sich daraus berechnete Wert für  $C$  aufgelistet. Zudem sind der berechnete  $p_{O_2}$  (nach Gleichung 20) und die mit EDX gemessenen Sauerstoffkonzentration  $c_{O_2}$  angegeben.

**Tabelle 30** Zusammenhang zwischen  $\phi_{O_2}$ ,  $C$ ,  $p_{O_2}$  und  $c_{O_2}$  in der Schicht bei jeweils minimaler und maximaler  $R$  in *IMPAX* und *Z400*; die Werte entstammen den Versuchen von Kapitel 6.2

Anlage	$R$ [kW]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	$C$ [sccm/kW]	$p_{O_2}$ [Pa]	$c_{O_2}$ [At.%]
IMPAX-min.	2,13	19,3	9,06	0,031	67
IMPAX-max.	3,09	26,1	8,45	0,042	67
Z400-min.	0,39	2	5,17	0,036	49
Z400-max.	1,24	7,5	6,47	0,108	47

Es lässt sich leicht erkennen, dass das Verhältnis der verfügbaren Stoffmenge an Sauerstoff zur Zerstäubungssumme in der *IMPAX* gegenüber der *Z400* signifikant erhöht ist. Die *Consumption* liegt in der *IMPAX* zwischen Faktor 1,3 - 1,75 höher. Dies trägt sicherlich zur besseren Sauerstoffsättigung der Schichten bei und erklärt auch, weshalb auch bei *Z400-min* keine Sauerstoffsättigung erreicht wurde, auch wenn der  $p_{O_2}$  fast gleich war (Abbildung 65). Bei *Z400-max* überstieg der  $p_{O_2}$  die übrigen Werte um den Faktor drei. Die Sauerstoffsättigung wurde dennoch bei Weitem nicht erreicht und lag in der gleichen Größenordnung wie jene bei *Z400-min*. Es lässt sich also festhalten, dass der Sauerstoffpartialdruck nicht entscheidend für die Sauerstoffsättigung der abgeschiedenen Schichten ist.

Neben dem Verhältnis zwischen Verfügbarkeit an Sauerstoffmolekülen und der Anzahl der zerstäubten Atome gibt es auch eine starke Abhängigkeit der Sauerstoffsättigung von der Kondensationsrate. Am Substrat muss der Sauerstoffzufluss hoch genug sein, sodass alle kondensierenden Metallatome mit Sauerstoffatomen reagieren können, bevor die nächste Lage an Metalla-

tomen kondensiert und damit die zuvor kondensierten Atome verdeckt. Die Modellvorstellungen dieser Stoffflüsse wurden vor allem um Berg et al. ([193], S. 133 ff.) entwickelt. Die Anzahl der kondensierenden Metallatome hängt vereinfacht von  $R$  und dem Target-Substrat-Abstand ab. Bei *IMPAX-max* ist  $R = 3,09$  kW, während er bei *Z400-max* bei  $R = 1,24$  kW liegt. Die Schichtrate in der *IMPAX* Anlage wird jedoch auf Grund des um 140 mm (Faktor 2,65) verlängerten Target-Substrat-Abstands, der bei Gleichung 22 mit  $d^2$  im Nenner steht, erheblich verringert. Zum Vergleich: Die Schichtrate bei *IMPAX-max* liegt bei  $x_{rate} = 2,7 \mu\text{m/h}$ , bei *Z400-max* bei  $x_{rate} = 4,5 \mu\text{m/h}$ . Bedenkt man, dass die Sauerstoffsättigung bei *Z400-max* noch nicht erreicht wurde, verringert sich in der *Z400* das Verhältnis aus Sauerstoffzufluss und Metallatomkondensation zusätzlich. Setzt man die verfügbare Menge an Sauerstoff in Relation zur Schichtrate – äquivalent für die verfügbare Reaktionszeit zwischen Metall und Sauerstoff – erhält man folgende Abhängigkeit:

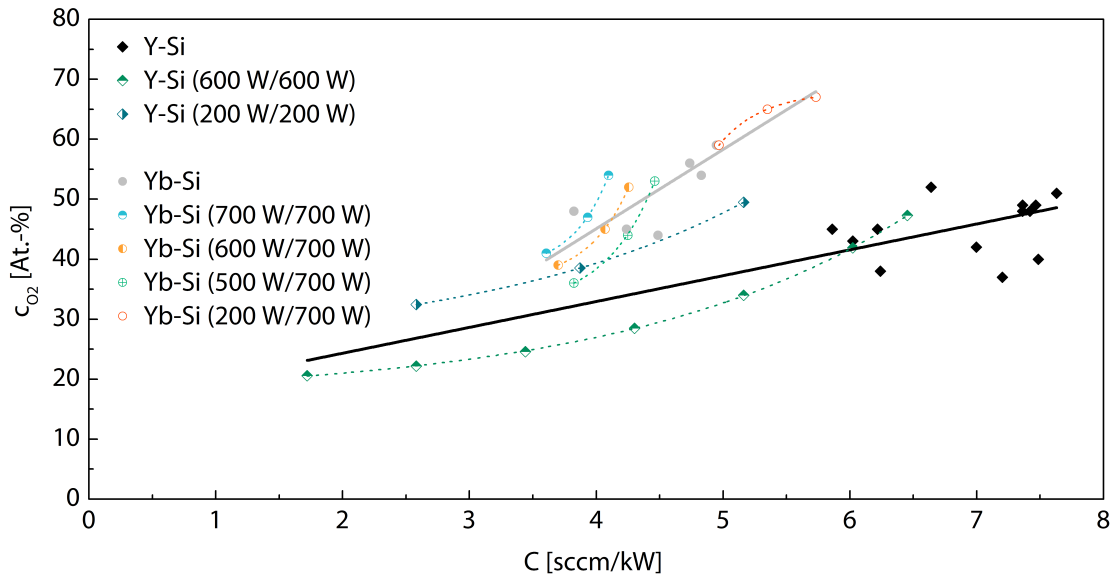
$$c_{O_2} \sim \frac{\phi_{O_2}}{x_{rate}} \quad (25)$$

Für *IMPAX-max* liegt dieser Wert bei 17,55 sccm·h/ $\mu\text{m}$ , für *Z400-max* nur bei 1,7 sccm·h/ $\mu\text{m}$ . Wie viel Sauerstoff (in sccm) für welche Schichtrate vonnöten sind, um gesättigte Seltenerd-silikate abzuscheiden, wurde nicht gezielt untersucht. Denkbar wäre eine Untersuchung des Sauerstoffgehalts bei schrittweiser Erhöhung des Target-Substrat-Abstands.

Bei den substöchiometrisch oxidierten Schichten gab es große Unterschiede in der Sauerstoffkonzentration. Dies gilt sowohl innerhalb eines Elementpaares für verschiedene Targetleistungen, als auch zwischen Y-Si und Yb-Si. Für die Untersuchungen zur Beeinflussbarkeit des Sauerstoffgehalts durch verschiedene Targetleistungen und Sauerstoffflüsse wurde der Target-Substrat-Abstand in der *Z400* konstant bei 85 mm gehalten (Abbildung 53 und Abbildung 55). Somit sollte die  $c_{O_2}$  primär vom  $\phi_{O_2}$  und der Erosionsrate abhängen. Für beide Elementpaare bei verschiedenen Erosionswerten ist die gemessene Sauerstoffkonzentration als Funktion der *Consumption* in Abbildung 66 dargestellt. Liegen drei oder mehr Messwerte für eine Zerstäubungssumme vor, so sind diese entsprechend markiert. Um eine größere Anzahl an Datenpunkten zu haben, flossen auch im Rahmen von eigenen Vorversuchen gemessene Werte in diese Darstellung ein, weshalb sie teilweise im Kapitel 6.2.1 nicht aufgeführt sind. Die vollen Rauten bzw. Punkte sind Messwerte aus diesen Vorversuchen.

Anhand dieser Darstellung lassen sich mehrere Aspekte beschreiben: Für beide Elementpaare lässt sich im Mittel ein linearer Zusammenhang zwischen  $c_{O_2}$  und  $C$  festhalten. Der in dieser Arbeit neu eingeführte Zusammenhang für  $C$  (Gleichung 24) beschreibt die Abhängigkeit zwischen Sauerstofffluss, Erosionsrate und resultierender Sauerstoffkonzentration in der Schicht demnach gut. Des Weiteren lässt sich allgemein eine Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Erosion beobachten: Je geringer die Erosionsrate, desto höhere Sauerstoffsättigungen lassen sich erzielen. Dies passt zum genannten positiven Einfluss niedriger Erosion, da parallel die Schichtrate sinkt. Für mehr Leistungspaare bei denen aber die Leistung des Si-Targets konstant bei 700 W gehalten wurde, liegen beim Elementpaar Yb-Si Messwerte vor. Auch hier stiegen die

maximalen  $c_{O_2}$  mit abnehmender Erosionsrate an. Ein Erklärungsansatz für diesen Trend ist der gleiche wie bei der *IMPAX*: Die geringere Schichtrate sorgt dafür, dass ein höherer Anteil kondensierender Metallatome oxidiert wird, bevor die nächste Atomlage sie verdeckt.



**Abbildung 66** Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der *Consumption* für die Elementpaare Y-Si und Yb-Si für unterschiedliche Zerstäubungssummen; Elementpaare ohne angegebene Zerstäubungssumme entstammen Vorversuchen

Um die Vorhersagbarkeit von Sauerstoffsättigungen noch zu verbessern, müsste Gleichung 24 um einen Faktor für die Schichtrate ergänzt werden. Dies könnte beispielsweise über den Target-Substrat-Abstand gelingen, wobei dieser bei einer asymmetrischen Positionierung des Substrats zwischen zwei Kathoden uneinheitlich ist. Eine Möglichkeit, die künftig noch überprüft werden sollte.

Gleichung 24 und damit die bisherige Diskussion, vernachlässigt, dass die Erosionsrate nichtlinear vom Sauerstofffluss (und  $p_{O_2}$ ) abhängig ist. Der in die Schicht eingebaute Anteil an Sauerstoff sollte demnach ebenfalls nichtlinear verlaufen. Wie bereits im vorigen Kapitel 6.3.3 erörtert, verringert sich  $\theta_M$  aber mit zunehmendem  $p_{O_2}$  (Gleichung 19). Hieraus ergibt sich eine deutliche Nichtlinearität des Sauerstoffgehalts in der Schicht, der reziprok zur Targetvergiftung verläuft. Durch die sich verringende Erosionsrate am RE-Target (dieses vergiftet zuerst), verringert sich die Schichtrate, wodurch die abgeschiedenen Atomlagen länger offenliegen und mit Sauerstoff reagieren können. Dieser Effekt kann für gleiche Leistungspaare beider Elementpaare eindeutig beobachtet werden. Bei fast allen Leistungspaaren – mit Ausnahme von Yb-Si (200 W/700 W) – nahm der Sauerstoffanteil in der Schicht mit steigendem Sauerstofffluss exponentiell zu (Abbildung 53 und Abbildung 55). Besonders anschaulich ist dies bei Y-Si (600 W/600 W), da mit steigender Targetleistung auch die Hysterese breiter wurde. Für die Findung des geeigneten Prozessfensters hat dies ebenfalls Konsequenzen. Um im metallischen Modus eine hohe Sauerstoffsättigung zu erzielen, muss möglichst nah am ersten kritischen Punkt (P1) gearbeitet werden. Dort ist die Sauerstoffkonzentration aber besonders sensitiv



gegenüber einem veränderten Sauerstofffluss. Für eine bessere Reproduzierbarkeit sollte also ein Arbeitspunkt gewählt werden, der nicht unmittelbar vor P1 liegt. Ein Grenzfall liegt bei Yb-Si (200 W/700 W) vor. Ein Blick auf Abbildung 47 offenbart, dass dort jeder Arbeitspunkt im Übergangsbereich angefahren werden konnte. Daher kam es auch zu einem Abflachen bei der Zunahme der Sauerstoffkonzentration, die stöchiometrische Sauerstoffsättigung wurde erreicht.

Ungeklärt bleibt noch, weshalb die erzielbare Sauerstoffsättigung beim Elementpaar Yb-Si höher war als die bei Y-Si. Vergleicht man Yb-Si (200 W/700 W,  $c_{O_2} = 62$  At.-%) mit Y-Si (200 W/200 W,  $c_{O_2} = 50$  At.-%), dann würde man bei Y-Si eine höhere Sauerstoffsättigung erwarten, da die Erosionsrate und damit die Schichtrate um über 50 % geringer waren. Eine mögliche Ursache kann die etwas höhere Reaktivität von Ytterbium mit Sauerstoff sein. Die abgeschiedenen Atomlagen können schneller mit dem verfügbaren Sauerstoff reagieren. Ob dieser Unterschied allein die Begründung liefert ist nicht abschließend zu klären. Ein möglicher positiver Effekt durch eine höhere relative Leistung des Siliziumtargets relativiert sich, wenn man höhere Leistungspaare miteinander vergleicht. Auch hier lag der Sauerstoffanteil bei Yb-Si durchweg, wenn auch in geringerem Umfang, über dem der Y-Si-O-Schichten. In Bezug auf Schichtrate und Sauerstoffsättigung ist Ytterbium gegenüber Yttrium im Vorteil.

### 6.3.5 Einfluss von Prozessparametern auf das Kationenverhältnis

Für beide Elementpaare Y-Si und Yb-Si zeigte sich in der Z400 ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Sauerstofffluss und Kationenverhältnis in der Schicht (Abbildung 53 und Abbildung 55). Außerdem verschob sich das Kationenverhältnis  $c_Y/c_{Si}$  bei einer Reduzierung der Gesamttargetleistung bei gleichen Leistungsverhältnissen hin zu kleineren Werten. In der IM-PAX verhielt sich das Kationenverhältnis ohne *Booster* und Substrat-BIAS bei 11 % und 13 %  $p_{O_2}$  für verschiedene  $P_Y/P_{Si}$  nahezu linear, was die Einstellung der Stöchiometrie sehr gut reproduzierbar und einstellbar macht (Abbildung 60 – links). Wurde der  $p_{O_2}$  hoch (15 %) gewählt, kam es jedoch zu einer leichten Verschiebung des Kationenverhältnisses in Richtung siliziumreich. Dies bedeutet, dass es hier bereits zur teilweisen Belegung der Y-Targetoberfläche mit Oxid kam und die Erosionsrate absank, obwohl der Prozess noch stabil lief. Bei sonst identischen Parametern erhöhte sich mit *Booster* und Substrat-BIAS der Anteil der schwereren Y-Kationen in der Schicht (Abbildung 61 – links). Dies ist plausibel, da vermehrt schwere Y-Kationen die Schicht bombardierten und damit ein *resputtering* des Siliziums bewirkten. Der Argongehalt in der Schicht war gegenüber dem Betrieb ohne BIAS und *Booster* wegen der erhöhten Plasmaionisation deutlich (Faktor 10 - 20) erhöht. Der Argongehalt hing mit dem Abstand zum Y-Target (stark) sowie dem Kationenanteil des Y (schwächer) zusammen (Abbildung 61 – rechts). Offen ist noch, ob die Polung der Targets einen Einfluss auf die lokale Effektivität des Boosters hat. Yttrium war magnetisch positiv, Silizium negativ gepolt. Die Elektronen wurden verstärkt auf das Yttriumtarget beschleunigt, dort erhöhten sie sowohl die Ionisation des Argons (die Zerstäubungsausbeute erhöht sich), als auch die des Yttriums. Die erzeugten Ionen beider Elemente wurden vom Substrat durch das negative BIAS angezogen. Daher erhöhten sich die Anteile von Yttrium und Argon in der Schicht und der Effekt des Ionenbombardements trat ein. Mit zu-

nehmendem Abstand zum Yttriumtarget (Abbildung 14, Position 1 bis Position 3) verringerte sich der Anteil beider Elemente. Wäre die Ionisation am Siliziumtarget genauso groß, würde der Argongehalt dabei konstant bleiben. Daher hatte der *Booster* am Siliziumtarget keinen positiven Effekt auf die Erosionsrate. Der temporäre Ausfall des Boosters verdeutlichte die starke Abhängigkeit des Yttriumgehalts von der zusätzlichen Ionisierung (Abbildung 62). Eine Lösung könnte darin bestehen, dass auch das Siliziumtarget an einem Pluspol eingebaut würde. Dies sollte in künftigen Experimenten überprüft werden.

Bei Y-Si wurde der Einfluss von Stickstoff auf das Kationenverhältnis untersucht, weil sich in der Literatur bis dato noch keine Erwähnung der Nutzung eines zweiten Reaktivgases für reaktives Co-Sputtering finden. Unter Verwendung von Stickstoff als zweitem Reaktivgas verringerte sich der Yttriumgehalt in der Schicht selbst ohne zusätzlichen Sauerstoff im Rezipienten erheblich, da auch die Zerstäubungsausbeute von Yttriumnitrid weit unterhalb der des metallischen Yttriums liegt. Dies zeigte sich im EDX-Linescan in Abbildung 50 in den Bereichen, wo der Sauerstofffluss noch nicht konstant bei einem Wert gehalten wurde. Arbeiten von *Severin et al.* [174, 197] legen nahe, dass die Erosionsrate von Nitriden deutlich höher ist als die von Oxiden. Ohne Stickstoff lag das  $c_Y/c_{Si}$  bei  $\phi_{O_2} = 5$  sccm und gleicher Targetleistung sonst bei  $>1$ , hier lag es bei etwa 0,167. Der Gesamtpartialdruck der Reaktivgase war hier sehr hoch, weshalb die gesamte Targetoberfläche des Yttriums vergiftet war. Da diese aber neben Oxiden auch aus Nitriden bestand, lag die Erosionsrate des Yttriums höher als bei reiner Oxidbelegung. Die Erosionsraten nehmen folglich von Metall über Nitrid bis zum Oxid stetig ab. Wäre kein Stickstoff verfügbar gewesen, läge der Yttriumanteil noch unterhalb der 5 At.-%. Aus diesem Grund wurde die weitere Erforschung eines geeigneten Prozessfensters mit Stickstoff nicht weitergeführt, da es den bereits sensitiven Prozess um eine weitere Variable erweitern würde. Da das Ergebnis abgesehen davon aber sehr vielversprechend war, sollte dieser Aspekt künftig verstärkt untersucht werden. Da bereits bei dem geringsten Wert für die Stickstoffzufuhr eine vollständige Sauerstoffsättigung und Stabilisierung des Übergangsmodus stattfand, würde vielleicht ein noch weiter verringerter Stickstofffluss ausreichen, so dass die Zerstäubungsausbeute des Yttriums nicht derart stark verringert würde.

Bei Yb-Si wurde der Einfluss des Argonpartialdrucks auf das Kationenverhältnis untersucht, da er ein wesentlicher Parameter hinsichtlich des Kationenverhältnisses ist. Das Kationenverhältnis war eindeutig vom  $p_{Ar}$  abhängig, es lief aber einem Grenzwert mit steigendem Druck entgegen (Abbildung 56). Zwischen 30 - 40 sccm konnte noch ein deutlicher Unterschied in der Zusammensetzung gemessen werden. Der Grund ist das stark unterschiedliche Atomgewicht von Ytterbium und Silizium. Da Ytterbium erheblich schwerer ist als Silizium, verliert es auf dem Weg zum Substrat durch Stöße mit Argon weniger kinetische Energie. Der Unterschied zwischen 40 sccm und 50 sccm hingegen war nur noch marginal. Da Kondensation und vor allem Adatommobilität hauptsächlich von der Energie abhängen, kann die Stöchiometrie der Schicht je nach Druck variieren. Dies kann eine Erklärung für den zunehmenden Ytterbiumanteil mit steigendem Kammerdruck sein. Zudem nahm der Sauerstoffanteil mit steigendem Druck ab, ein Indiz für die geringere Vergiftung des Yb-Targets, die bei konstantem Sauerstofffluss zwangs-

läufig in einer höheren Zerstäubungsausbeute mündet. Die Erosionsrate des Ytterbiums erhöht sich also, die Depositionsrate hingegen sinkt auf Grund der kürzeren mittleren freien Weglänge. Dass sich weniger Sauerstoff in die Schicht einbaut, ist dem sinkenden  $p_{O_2}$  zuzuschreiben. Somit wird das Verhältnis von Ytterbium zu Sauerstoff in Richtung Ytterbium verschoben.

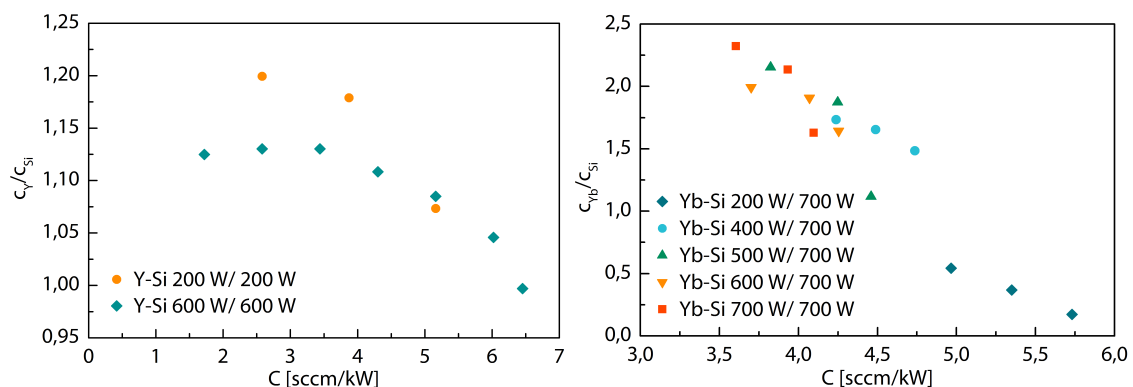
### Modell für das Kationenverhältnis beim reaktiven Co-Sputtern

Beim Co-Sputtering ohne Reaktivgas ist das Kationenverhältnis der abgeschiedenen Schicht von den jeweiligen Targetleistungen, der Zerstäubungsausbeute der Elemente sowie der Atommasse (bestimmend für die Abstandsabhängigkeit der Dampf Wolke) abhängig. Lässt man die Atommasse außen vor und nimmt an, dass Resputtering vernachlässigbar klein ist, dann hängt das Kationenverhältnis proportional vom Verhältnis der Erosionsrate beider Targets ab:

$$\frac{c_{RE}}{c_{Si}} \sim \frac{R_{RE}}{R_{Si}} \quad (26)$$

Dieser Zusammenhang gilt für das reaktive Sputtern nur eingeschränkt, da der Sauerstofffluss und damit die nichtlineare Targetvergiftung als weitere Einflussgröße hinzukommen. Dieser Einfluss auf die Kationenstöchiometrie soll hier diskutiert werden.

Um den Einfluss des wachsenden  $\theta_C$  mit steigendem  $p_{O_2}$  zu verdeutlichen, ist in Abbildung 67 das Kationenverhältnis bei verschiedenen Leistungsverhältnissen als Funktion der *Consumption* aufgetragen. Bei Y-Si wurde das Leistungsverhältnis konstant gehalten, so dass sich bei gleichen Werten für  $C$  ein identisches Kationenverhältnis einstellen müsste. Aus Abbildung 67 lässt sich ableiten: Ist  $C$  hoch, steht mehr Sauerstoff zur Verfügung um das RE-Target zu vergiften. Hierdurch sinkt die Erosionsrate am RE-Target und das Verhältnis von  $c_Y/c_{Si}$  nimmt ab. Die Einführung der *Consumption* eröffnet die Möglichkeit verschiedene Targetleistungen und Leistungs-paare miteinander vergleichen zu können.



**Abbildung 67** Kationenverhältnisse (Y-Si links, Yb-Si rechts) diverser Leistungs-paare als Funktion von  $C$  (berechnet bei  $90^\circ$ ) der in der Z400 abgeschiedenen, substöchiometrisch oxidierten Schichten

Wie jedoch aus der Auftragung hervorgeht, sind die Kationenverhältnisse bei der geringeren Targetleistung tendenziell yttriumreicher als bei höherer Targetleistung. Die materialspezifische Zerstäubungsausbeute  $Y$  (Tabelle 3) ist abhängig vom Prozessgas (Argon), dem Eintreffwinkel

(hier berechnet mit Literaturwerten bei 90°) und der Energie der Argonionen. Bei unterschiedlicher Targetleistung besitzen die Argonionen eine unterschiedlich hohe kinetische Energie. Bei angenommenen 1 keV liegt das Verhältnis von Y von Yttrium zu Silizium bei 1,22, bei 0,5 keV [154] – welche 200 W Leistung entsprechen – liegt dieses Verhältnis bei 1,30. Zieht man die Kationenverhältnisse beider Leistungspaare bei  $C = 2,58$  sccm/kW (Abbildung 67 – links) zu einem Vergleich heran, erkennt man eindeutig den Effekt der veränderten Y-Werte bei verschiedenen Leistungen. Der Faktor zwischen  $c_Y/c_{Si} = 1,125$  zu  $c_Y/c_{Si} = 1,2$  entspricht ziemlich exakt dem gleichen Faktor zwischen beiden Y-Werten von 1,066. Es lässt sich also feststellen, dass die für Metalle geltenden Zerstäubungsausbeuten in naheliegender Weise auch im metallischen Modus beim reaktiven Sputtern gelten. Für die Skalierbarkeit des Prozesses bedeutet dies jedoch, dass die Leistungen nicht einfach proportional angehoben werden können, um die gleiche Schichtchemie zu erhalten. Anhand der vielen Messpunkte bei je 600 W Targetleistung lässt sich ebenfalls gut erkennen, wie die sich vergrößernde Fläche von  $\theta_C$  mit steigendem  $\phi_{O_2}$  nichtlinear zunahm. Analog fiel der Yttriumgehalt ab. Hiermit ist belegt, dass beim reaktiven Co-Sputtering von zwei Targets das reaktivere Target zuerst vergiftet, während das weniger reaktive Target im metallischen Modus bleibt.

Beim Ytterbium wurde anders vorgegangen als beim Yttrium. Da Ytterbium eine sehr hohe theoretische Zerstäubungsausbeute von 3,484 (90°) hat, wurde die Siliziumleistung bei 700 W festgelegt und nur die Ytterbiumleistung variiert. Das berechnete Verhältnis der Erosionsrate bei 1 keV (90°) ist 3,99. Die korrespondierenden Werte der Kationenverhältnisse von Yb zu Si als Funktion der *Consumption* sind in Abbildung 67 – rechts – dargestellt. Zunächst fällt der große Sprung zwischen  $P_{Yb} = 200$  W und den übrigen Targetleistungen auf. Rein rechnerisch hätte diese Targetleistung genügen müssen, um ein Kationenverhältnis im Bereich von 1 zu erhalten. Tatsächlich lag das maximale Verhältnis bei 0,54. Da die Energie der Argonionen an der Ytterbiumkathode noch gering war, kann eine verringerte Zerstäubungsausbeute von 2,453 [154] angenommen werden, womit sich bei diesem Leistungsverhältnis ein theoretisches Kationenverhältnis von 0,8 ergibt. Dies ist näher an dem gemessenen Verhältnis, liegt aber noch darüber. Miteinbezogen werden müssen noch der Arbeitspunkt und damit die präferentielle Vergiftung des Ytterbiumtargets. Wie aus Abbildung 47 hervorgeht, lagen alle gewählten Arbeitspunkte sehr weit im Übergangsmodus. Auch wenn die Zerstäubungsausbeute in diesem Modus im Vergleich zum keramischen Modus hoch ist, liegt sie jedoch schon deutlich unterhalb der des Metalls. Für die Prozessauslegung bedeutet dies, dass der Arbeitspunkt im Übergangsmodus sehr genau eingehalten werden muss, wenn man eine definierte Stöchiometrie erhalten möchte. Auf Grund der präferentiellen Vergiftung des reaktiveren Targets sind große Unterschiede bei der Targetleistung und gleichzeitig bei der Zerstäubungsausbeute kompliziert zu regeln. Bei der höheren Ytterbiumleistung von 400 W ( $P_{Si} = 700$  W) bestätigte sich der Trend von erhöhten Kationenverhältnissen mit zunehmender Ytterbiumleistung (Abbildung 55). Allerdings wurde für auch für diese Kombination zu keinem Punkt die theoretisch erwartete Stöchiometrie von  $c_{Yb}/c_{Si} = 2,29$  erhalten; das Maximum lag bei  $c_{Yb}/c_{Si} = 1,78$ . Ebenso bestätigte sich der erwartete exponentielle Abfall des Ytterbiumgehalts in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Im Vergleich zu Yttrium war dieser Abfall jedoch deutlich steiler und damit sensi-

tiver gegenüber der *Consumption* bzw. Schwankungen im Sauerstofffluss. Der Grund hierfür findet sich in der Abhängigkeit der Hysterese vom Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten von Metall zum zugehörigen Oxid (Kapitel 6.3.1). So vorteilhaft eine hohe Zerstäubungsausbeute für die Abscheidung sein mag, so schwierig gestaltet sich diese beim reaktiven Co-Sputtering für die Erzielung einer konstanten und definierten chemischen Zusammensetzung der Schicht.

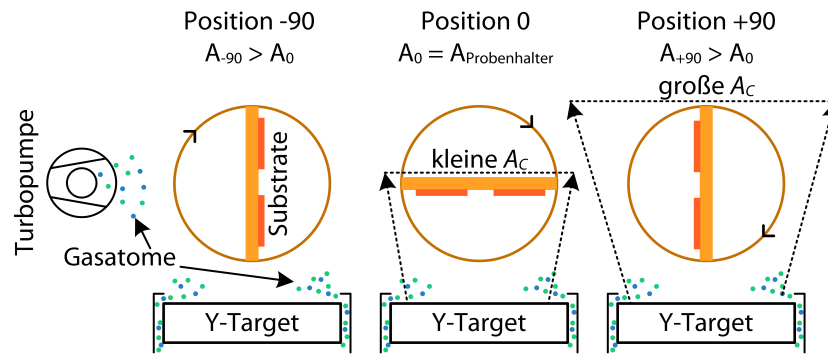
Anders sieht es bei den Kationenverhältnissen der stöchiometrisch mit Sauerstoff gesättigten Schichten aus der IMPAX-Anlage aus (Abbildung 60). Auch im *pulsed*-DC-Modus beeinflusst der Sauerstofffluss die Konstitution der Targetoberfläche und damit das Kationenverhältnis der abgeschiedenen Schicht. Der Sauerstoff kann, wie bewiesen, bevorzugt mit den Seltenerdenelementen auf der Targetoberfläche reagieren und so zu einer teilweisen Vergiftung dieser führen. Dass dies in der IMPAX-Anlage aus Gründen, die im Abschnitt zur Schichtrate aufgeführt wurden, erheblich weniger der Fall ist, spiegelt sich in dem linearen Verlauf der Kationenstöchiometrie wider. Dieser Verlauf würde für Metalle erwartet werden. Auf Grund der höheren Targetleistungen gibt es hier den in der Z400 beobachteten Sprung in der Stöchiometrie, von sehr niedrigen zu hohen Leistungen, nicht. Die Ergebnisse verdeutlichen die gewonnene Toleranz gegenüber Prozessschwankungen auf die Schichteigenschaften und die stabilisierenden Einflüsse von *pulsed*-DC-Betrieb, höherer Pumpleistung, Regelung nach  $p_{O_2}$  und verlängertem Target-Substrat-Abstand. Analog zur Schichtrate fällt der Yttriumanteil bei  $p_{O_2} = 15\%$  etwas ab, was der nicht mehr vollständigen Befreiung der Targetoberfläche von Oxid zuzuschreiben ist.

### **Lokale geometrische Einflüsse auf die Schichtabscheidung**

In der Literatur bekannt (z.B. *Leyens* [198] S. 38 ff.) ist die Ortsabhängigkeit der Schichtraten. Die in der Z400 verwendeten rotationssymmetrischen Targets haben ab Überschreitung eines kritischen Mindestabstands ihre maximale Schichtrate in der Mitte. Die Messstellen entlang der y-Achse (Abbildung 14 – rechts – parallel zur Rotationsachse des Probenhalters) haben den gleichen Target-Substrat-Abstand. Hier ist gut zu erkennen, wie die Schichtdicke von der Mitte ausgehend abfiel (Abbildung 58). Der Target-Substrat-Abstand entlang der x-Achse variierte während der Rotation: Je weiter außen der Messpunkt lag, desto näher kam dieser dem Target. Auf Grund der starken Abstandsabhängigkeit der Schichtrate wird hier eine Zunahme der Schichtdicke erwartet; dies deckte sich mit der Beobachtung. Die hier beobachtete Ortsabhängigkeit der Schichtraten deckt gut mit den bisherigen Erkenntnissen der Literatur.

Um zu verstehen wie die lokalen Unterschiede in der Stöchiometrie sowie dem Sauerstoffgehalt entlang der x-Achse zustande kamen (Abbildung 57), werden die Vorgänge während der Vorbeifahrt am Yttriumtarget diskutiert. Diese geometrische Situation ist in Abbildung 68 dargestellt. Bei Position  $-90^\circ$  ist die dem Target gegenüberstehende Fläche, nach *Berg et al.* [160] als *collecting area*  $A_C$  bezeichnet, am größten. Der Anteil der vergifteten Targetoberfläche  $\theta_C$  ist also minimal. Die Zerstäubungsausbeute von Yttrium ist hier am höchsten und der Sauerstoffanteil am geringsten. Verkleinert sich  $A_C$ , indem der Probenhalter zu Position  $0^\circ$  rotiert, verschmälert sich schlagartig die zugehörige Hysterese [177]. Zusätzlich verschiebt sich der erste kritische Punkt hin zu niedrigeren  $\phi_{O_2}$ . Dies hat zur Folge, dass  $\theta_C$  zunimmt, also die Zerstäubungsaus-

beute des Yttriums abnimmt und sich der Sauerstoffanteil leicht erhöht. Dies geschieht nur in geringem Maße, da die Zerstäubungsausbeute des Oxids sehr niedrig ist. Diese Vergiftung tritt mit leichter Verzögerung ein und wird auch bei weiterer Rotation zur Position  $+90$  nicht augenblicklich aufgehoben. Auf Grund der hohen Rotationsgeschwindigkeit von  $20 \text{ min}^{-1}$  durchfahren die Proben am positiven Rand die Zerstäubungswolke – mit verringerter Anzahl an Yttriumatomen und leicht erhöhter Anzahl an Yttriumoxid-Molekülen – verstärkt.



**Abbildung 68** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Probenpositionen bezüglich der Yttriumkathode während der Probenrotation; Position -90 beschreibt den ersten und Position +90 den letzten Moment bei dem die Probenoberflächen dem Y-Target zugewandt sind, Position 0 liegt parallel zur Targetoberfläche.

Einen weiteren Einfluss kann die Position der Turbopumpe auf die Schichtchemie haben. In Position 0 fällt der  $p_{\text{O}_2}$  auf der pumpennahen Seite geringer aus als auf der pumpenfernen Seite. Dies könnte eine Erklärung für den leicht verringerten Sauerstoffanteil in der Schicht bieten, jedoch nicht für das erhöhte Y/Si Verhältnis. Gegen einen signifikanten Einfluss der Pumpe auf das Kationenverhältnis spricht zudem die Erkenntnis aus Abbildung 58, nämlich dass die Deposition verstärkt während der nahen Vorbeifahrt am Target stattfindet. Um den Einfluss der Pumpenposition genauer bewerten zu können, kann ein Vergleichsversuch mit Rotation in umgekehrter Richtung durchgeführt werden. Dann würde ein umgekehrter Verlauf des Kationenverhältnisses auftreten.

Die Chemie entlang der y-Achse zeigte keine ausgeprägte geometrische Abhängigkeit. Die im Vergleich zum Rand erhöhte Sauerstoffkonzentration ist dem durchschnittlich größeren Target-Substrat-Abstand zuzuschreiben, da hier die niedrigste Schichtrate in x-Richtung gemessen wurde. Um den Sauerstoffanteil in der Schicht zu erhöhen, könnte man demnach einen größeren Beschichtungsabstand wählen. Dagegen spricht jedoch, dass die Schichtrate stark abfällt und der Abstand durch die Dimensionen des Rezipienten begrenzt ist. Der Effekt der variablen *collecting area*  $A_c$  – also der freien Oberfläche, die dem Target gegenübersteht – kann durch eine veränderte Probenanordnung, etwa durch einzelne Proben auf einem Planetengetriebe, minimiert werden. Eine weitere Option bietet die Anordnung nur entlang der y-Achse durch  $x = 0 \text{ cm}$ , da hier der Abstand annähernd konstant bleibt.

Für die Schichtherstellung lässt sich feststellen, dass es bei der gewählten Probenanordnung lokal zu messbaren Unterschieden in der Stöchiometrie, dem Sauerstoffanteil und der Schichtrate kam. Für eine homogene Schichtdicke und eine annähernd gleichbleibende Chemie über alle Proben hinweg, sollten diese daher innerhalb von  $x, y = \pm 3$  cm um den Mittelpunkt angeordnet werden. Zudem sollten die Targetleistungen so gewählt werden, dass das abgeschiedene Kationenverhältnis von Y/Si etwas überstöchiometrisch ausfällt, da es um bis zu 10 % variieren kann.

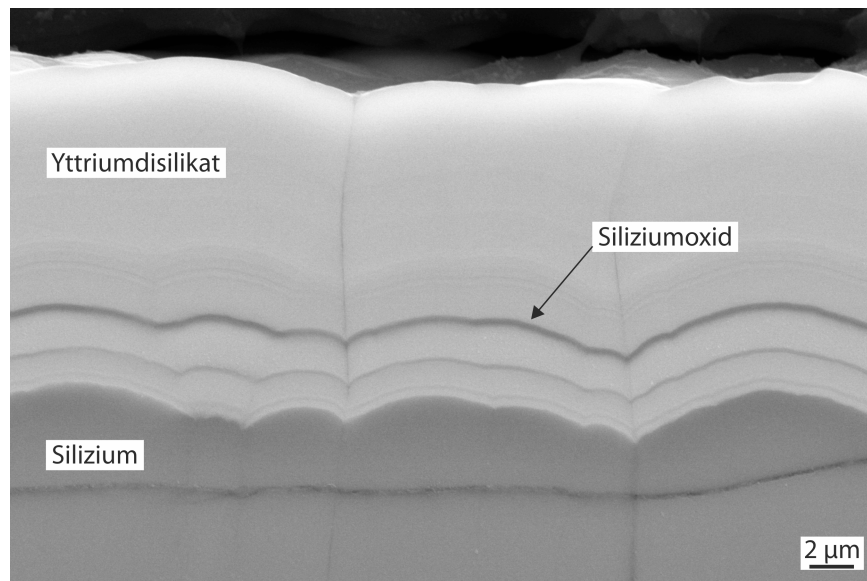
Für die *IMPAX* wurden keine gesonderten Experimente zur Abstands- und Positionsabhängigkeit durchgeführt. Auf Grund des deutlich größeren Abstands (Faktor 2,65) ist der Einfluss hier deutlich kleiner einzuschätzen. Außerdem kann durch eine Zwei- oder Dreifachrotation der Proben eine Homogenisierung der Schichteigenschaften erreicht werden.

### **6.3.6 Ursachen von Schwankungen im Prozess und deren Einfluss auf die Schichtchemie**

Erwartet oder ideal ist, dass bei festgelegten Prozessparametern (Leistung, Sauerstofffluss, Abstand) eine Schicht mit einer gleichbleibenden Chemie abgeschieden wird. Reale Prozesse unterliegen Fluktuationen und temporären Instabilitäten, die bei einer Beschichtung von mehreren Quellen zu ungewollten Schwankungen in der Schichtchemie führen können. Im Fall der hier betrachteten Systeme aus Silizium und einem Seltenerdenmetall hat dies die Ausbildung von Lagen mit verringertem Seltenerdenelementanteil zur Folge. Kurzfristige Schwankungen der Targetleistung und somit der Erosionsrate sind für die Qualität der Seltenerdensilikatschichten als EBCs von großer Bedeutung, da eine stellenweise Verschiebung der Zusammensetzung bei hohen Temperaturen zu Diffusionseffekten und somit zu Porenbildung führen kann, wie in Kapitel 7 gezeigt wird. Dies kann der Fall sein, wenn die automatische Prozesssteuerung nicht fein genug regelt (*IMPAX*: bis 10 % vom Sollwert der Targetleistung).

Neben der unmittelbaren und vollständigen Vergiftung des Targets kann auch der Sauerstoffpartialdruck marginal zu hoch gewählt sein. Dieser Effekt wurde in Kapitel 6.3.2 untersucht und führt zu einer stetig abnehmenden Schichtrate des reaktiveren Elements. Der Zusammenhang zwischen Schichtzusammensetzung und Sauerstoffgehalt in der Schicht und dem Sauerstoffpartialdruck wurde in den Kapiteln 6.3.4 und 6.3.5 betrachtet.

Ein weiterer Effekt ist das Auftreten von Arcing. Hierbei kommt es kurzzeitig zu einer lokalen Vergiftung des Targets, in Folge dessen es zu einem elektrischen Durchschlag kommt. Dies hat einen kurzzeitigen Abfall der Leistung zur Folge, der sich in der Schicht in einer lokal begrenzten Stöchiometrievariation manifestiert. Wegen der höheren Sauerstoffaffinität der RE-Metalle im Vergleich zum Silizium kam es nur bei den RE-Metallen zu diesem Effekt. Tritt Arcing über eine längere Periode auf, kann somit ein größerer Bereich mit verringertem Anteil an Seltenerdnoxid entstehen (Abbildung 69).



**Abbildung 69** Yttriumsilikatbeschichtung auf Silizium ( $P_{Y, Si} = 600 \text{ W}$ ,  $\phi_{O_2} = 7 \text{ sccm}$ ) mit instabilem Prozessverlauf und deutlich sichtbaren Abweichungen in der Chemie in der Z400

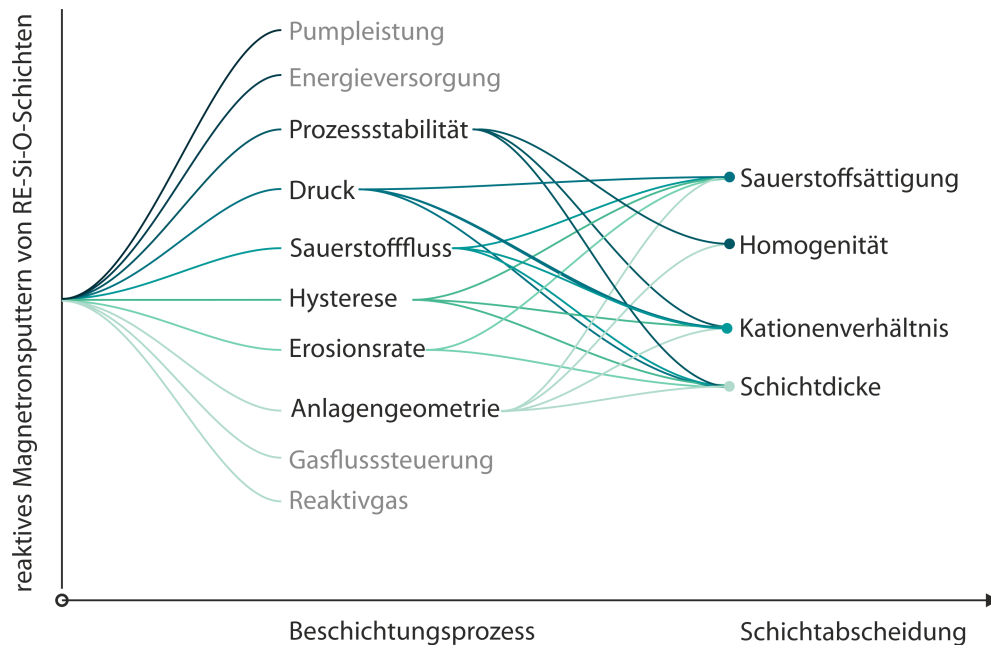
### 6.3.7 Zusammenfassende Bewertung der Parameter auf den Prozess

Die Eignung des reaktiven Sputterns für die Herstellung von Seltenerdensilikaten als Bestandteil von EBC-Systemen ist neben der Prozessstabilität (Hysterese) an vier Kriterien geknüpft: Stöchiometrie, Sauerstoffsättigung der Schicht, Homogenität und Schichtrate. Alle Faktoren werden mehr oder weniger vom Targetleistungsverhältnis, den materialspezifischen Zerstäubungsausbeuten und dem Druck sowie vom Sauerstofffluss bestimmt. Zudem bedingen sich die einzelnen Kriterien teilweise gegenseitig: Eine Erhöhung des Sauerstoffflusses bei konstanter Targetleistung führt zunächst zur Erhöhung der Schichtrate, da zusätzlicher Sauerstoff in die Schicht eingebunden wird. Mit einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffflusses wird die Zerstäubungsausbeute des reaktiveren Elements sukzessive verringert, da die Targetfläche zunehmend vergiftet. Damit verringern sich gleichermaßen die Schichtrate und das Kationenverhältnis von  $c_{RE}/c_{Si}$  und die Sauerstoffsättigung der Schicht nimmt zu. Diese komplexen Abhängigkeiten wurden beispielsweise beim Elementpaar Yb-Si sehr deutlich: Für eine maximale Schichtrate ist eine möglichst hohe Targetleistung günstig (Abbildung 54). Wie aus dem Verlauf der Entladekurve hervorgeht, ist dann aber kein Betrieb im Übergangsmodus möglich, der für eine hohe Sauerstoffkonzentration in der Schicht notwendig ist (Abbildung 47). Die Wahl des Sauerstoffflusses, also des Arbeitspunktes auf der Prozesskurve, beeinflusst wiederum auch das Kationenverhältnis beim reaktiven Co-Sputtering. Dies hat zur Folge, dass die Erosionsraten beider Quellen nichtlinear vom Sauerstofffluss abhängen (Abbildung 55). Um geeignete Prozessfenster für die Abscheidung von Seltenerdensilikaten zu finden, ist also immer ein Kompromiss notwendig.

Alle Prozessparameter bestimmen in komplexer Weise die bei der Schichtabscheidung erhaltenen Schichteigenschaften. Diese Abhängigkeiten sind in Abbildung 70 dargestellt. Die Linien verknüpfen die Haupteinflussgrößen des Beschichtungsprozesses auf die resultierenden Schichteigenschaften. Die Prozessstabilität beeinflusst primär die Homogenität und das Kationenver-



hältnis der abgeschiedenen Schicht. Für den Druck konnte hingegen herausgefunden werden, dass er die Sauerstoffsättigung, ebenfalls das Kationenverhältnis sowie die Schichtdicke stark beeinflusst. In dieser Weise sind die Verknüpfungen der übrigen Parameter mit den Schichteigenschaften zu verstehen. Der Einfluss einiger Parameter (graue Schrift) auf die Schichtabscheidung konnte hier nicht im Einzelnen untersucht werden, darum sind sie nicht weiter verknüpft.



**Abbildung 70** Zusammenhänge zwischen den Parametern beim Beschichtungsprozess auf die Schichtabscheidung beim reaktiven Magnetronsputtern von RE-Si-O-Schichten

Die folgende Tabelle fasst den Einfluss der überprüften Prozessparameter auf die Hysterese, die Schichtrate, die Kationenstöchiometrie und die Sauerstoffkonzentration des reaktiven Sputterprozesses mit zwei Kathoden zusammen. Die Ziele sind eine möglichst flache Hysterese, eine hohe Schichtrate und eine homogene und konstante Schichtchemie mit hohem Sauerstoffanteil.

**Tabelle 31** Allgemeine Bewertung der Einflüsse (positiv, neutral, negativ) untersuchter Stellgrößen auf den reaktiven Sputterprozess und die Schichteigenschaften

Stellgröße	Hysterese	$x_{rate}$	$c_{RE}/c_{Si}$	$c_{O_2}$
Verringerung der Targetleistung	+	--	0	+
Hohe Zerstäubungsausbeute des RE	-	+	0	+
Größerer Target-Substrat-Abstand	+	-	+	+
Höherer Prozessdruck ( $p_{Ar}$ )	0	-	0	-
Zweites Reaktivgas ( $N_2$ )	++	-	--	++
pulsed-DC-Versorgung	+	0	++	0
HF-Versorgung	--	--	0	0
Gasregelung nach Sauerstoffpartialdruck	++	0	++	+
Höhere Pumpleistung	++	0	0	++

Beide verwendeten Anlagen haben Vor- und Nachteile. Die Schichtrate in der Z400 ist sehr hoch, was dann von Interesse sein kann, wenn besonders dicke Schichten  $>>10 \mu m$  hergestellt

werden sollen. Inwieweit es Vor- oder Nachteile hat, dass die *Z400* nicht im Übergangsmodus betrieben werden kann, wird in Kapitel 7 beleuchtet. Da die Schichteigenschaften bei einem Arbeitspunkt nah am ersten kritischen Punkt stark variieren können (Abbildung 52), ist die *IMPAX* im Vorteil, da hier die Hysterese vollständig eliminiert wird und alle Arbeitspunkte sehr stabil angefahren werden können. Zudem verfügt sie über weitere stabilisierend wirkende Mittel wie die Regelung nach Sauerstoffpartialdruck und die gepulste Spannungsversorgung.

Mit Blick auf das komplexe Zusammenspiel zwischen den Stellgrößen und den verschiedenen Schichteigenschaften und dem Beschichtungsprozess selbst, war es Ziel der Untersuchungen dieses Kapitels, erste geeignete Parameter für die Herstellung von REDS- und REMS-Schichten zu finden. Diese stellen nur einen Ausgangspunkt dar und werden im Kapitel 7 genutzt, um die Konditionierung der Schichten zu optimieren. Daraus werden schließlich dreilagige EBC-Systeme entwickelt, die in Kapitel 8 auf ihre Systemeigenschaften unter verschiedenen Testbedingungen hin untersucht werden.

Bei einer Targetleistung von je 600 W ließen sich in der *Z400* bei  $\phi_{O_2} = 7$  sccm substöchiometrisch oxidierte Schichten (66 % Sättigung) mit einem Kationenverhältnis abscheiden, das geeignet ist, YDS-Schichten herzustellen. Anhand der Erkenntnisse aus allen Untersuchungen in Kapitel 6 und den Modellentwicklungen wurden für die Herstellung von YMS geeignete Parameter abgeschätzt, deren Korrektheit in Kapitel 8 überprüft wird.

**Tabelle 32** Prozessparameter für die Abscheidung von YDS und YMS (extrapoliert) in der *Z400*; die Zeit gibt die berechnete Beschichtungszeit für die Herstellung einer 10 µm dicken Schicht an

Schicht	$P_{DC, Si}$ [W]	$P_{DC, Y}$ [W]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	$t$ [h:mm]
Yttriumdisilikat	600	600	7	2:15
Yttriummonosilikat	600	400	6,5	2:30

Bei einer Targetleistung von 300 W (Yb) und 700 W (Si) ließen sich in der *Z400* bei  $\phi_{O_2} = 8$  sccm substöchiometrisch oxidierte Schichten (83 % Sättigung) mit dem Kationenverhältnis von YbDS abscheiden. Für YbMS konnte kein vollständig passendes Prozessfenster ermittelt werden. Bei Targetleistungen von 400 W (Yb) und 700 W (Si) ließen sich bei  $\phi_{O_2} = 8,5$  sccm substöchiometrisch oxidierte Schichten (67 % Sättigung) mit einem Kationenverhältnis von 1,78 abscheiden. Für die Herstellung einer YbMS-Schicht müssen die Werte also extrapoliert werden. Folgende Parameter können für die Herstellung von YbDS- und YbMS-Schichten angegeben werden.

**Tabelle 33** Prozessparameter für die Abscheidung von YbDS und YbMS (extrapoliert) in der *Z400*; die Zeit gibt die berechnete Beschichtungszeit für die Herstellung einer 10 µm dicken Schicht an

Schicht	$P_{DC, Si}$ [W]	$P_{DC, Yb}$ [W]	$\phi_{O_2}$ [sccm]	$t$ [h:mm]
Ytterbiumdisilikat	700	300	8	2:20
Ytterbiummonosilikat	700	440	8,5	2:00

Aus den Ergebnissen von Kapitel 6.2.4 lassen sich für die Herstellung von 10 µm dicken YDS- und YMS-Schichten in der *IMPAX* folgende Prozessparameter ableiten.

**Tabelle 34** Prozessparameter für die Abscheidung von YDS und YMS mit der *IMPAX*; die Zeit gibt die berechnete Beschichtungszeit für die Herstellung einer 10 µm dicken Schicht an

Schicht	$P_{DC, Si}$ [kW]	$P_{DC, Y}$ [kW]	$p_{O_2}$ [%]	$t$ [h:mm]
Yttriumdisilikat	1100	1200	11	6:25
Yttriummonosilikat	1100	1750	11	5:25

Mit *Booster* und Substrat-BIAS konnte in der *IMPAX* auf Position 3 die Stöchiometrie für YDS bei  $P_Y = 1,5$  kW und  $P_{Si} = 1,1$  kW gefunden werden (Abbildung 61 – links). Die Stöchiometrie für YMS liegt extrapoliert bei  $P_Y = 1,85$  kW und damit etwas über der benötigten Leistung ohne *Booster* und auf Position 1, die näher am Yttriumtarget liegt.

## **7 Entwicklung der Konditionierung von RE-Si-O-Schichten für die Verwendung als EBC**

Die magnetrongesputterten RE-Si-O-Schichten lagen unabhängig von der Beschichtungsanlage, den Prozessparametern, den verwendeten Werkstoffen und der Chemie amorph vor. Für die Schichten aus der Z400 kam zudem hinzu, dass sie je nach Material und Kationenstöchiometrie unterschiedlich, aber immer substöchiometrisch oxidiert vorlagen.

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit Temperatur, Zeit und Abfolge der Glühungen die Oxidation, Kristallisation und Phasenbildung sowie die Mikrostruktur beeinflussen, da sie für die Eignung der Schichten als Bestandteil eines EBC als kritisch angesehen werden. Diese Nachbehandlung der Schichten, die teilweise mehrstufig erfolgt und Nachoxidation und Phasenbildung beinhalten kann, wird hier als Konditionierung bezeichnet.

Zunächst wurden DSC-TGA-Messungen (Kapitel 7.1) an Y(b)-Si-O-Pulvern durchgeführt, um Hinweise über Kristallisations- und Oxidationstemperaturen zu erhalten. Diese haben gezeigt, dass Yttrium oder Ytterbium zuerst oxidieren und die Siliziumoxidation nachfolgt. Das Ziel war dann, Glühparameter zu finden, bei denen Oxidation und Kristallisation getrennt voneinander ablaufen, um die Bildung ungünstiger Phasen (z.B. Seltenerdenoxide) zu unterdrücken.

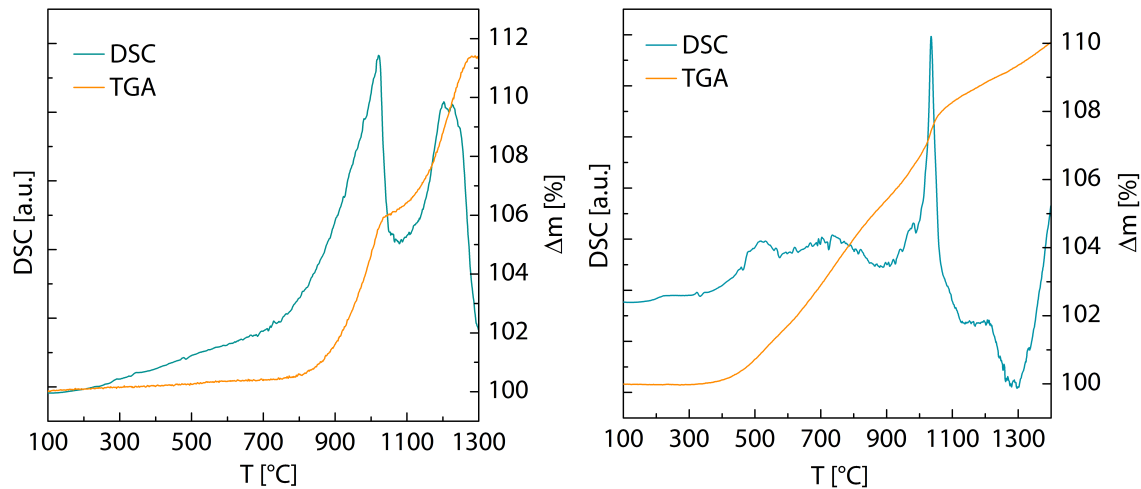
In den folgenden Kapiteln wurde anschließend untersucht, wie die Kristallisation und die Ausbildung der gewünschten Phasen eingestellt werden kann. Dazu wurde das Augenmerk auf den Einfluss der Abfolge der Glühungen bei verschiedenen Temperaturen, der Zeit und der Chemie auf die Phasenbildung und die Mikrostruktur gelegt. Der Fokus lag hier auf YDS-Schichten, da sie im interessierenden Temperaturfeld bis 1350°C theoretisch bis zu vier Polymorphe ausbilden können (Abbildung 5). Diese unterscheiden sich nicht nur in ihrem CTE teils erheblich, sondern auch in ihrer Dichte und Kristallstruktur (Tabelle 1). Das Ziel war, die Bildung des  $\alpha$ -YDS und der Apatitphase zu unterdrücken. Entstehen diese Phasen auch nur temporär, besteht das Risiko, dass wegen der hohen CTE Zug- oder Druckspannungen entstehen. Dadurch können Risse (bei Abkühlung) oder Delamination (beim Aufheizen) hervorgerufen werden.

Abschließend wird in Kapitel 7.4 die Glühbehandlung zur Herstellung von YMS-Schichten mit einer günstigen Mikrostruktur (dicht und wenige Risse) untersucht und schlussendlich Herstellungsrouten für verschiedene Seltenerdensilikate (und Anlagen) abgeleitet.

### **7.1 Oxidationskinetik von substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten**

Da die Schichten aus der Z400 amorph und substöchiometrisch oxidiert sind, können bei anschließender Glühung je nach Temperatur Oxidation und Kristallisation parallel ablaufen. Um beide Vorgänge differenziert voneinander betrachten zu können, wurden an Pulver von Y(b)-Si-

O-Schichten DSC-TGA-Messungen durchgeführt. Die gemessenen Kurven sind in Abbildung 71 zu sehen – beide unterscheiden sich signifikant voneinander.



**Abbildung 71** DSC-TGA-Messungen von Pulver aus substöchiometrisch oxidiertem RE-Si-O mit RE/Si-Verhältnissen von circa 1 für Y/Si und von circa 1,6 für Yb/Si

Die DSC-Messung des Y-Si-O-Pulvers (links) zeigt zwei ausgeprägte Peaks, wobei beim zweiten Peak zwei nah beieinander liegende Maxima auszumachen sind. Der erste Anstieg beginnt bei etwa 710°C und erreicht sein Maximum bei 1021°C. Die Talsohle vor dem zweiten Anstieg liegt bei 1079°C, von wo die Kurve bis auf 1203°C bzw. auf 1226°C ansteigt. Die Gewichtsmessung zeigt ab 790°C eine Massenzunahme, die mit Oxidation assoziiert werden kann und zweistufig zu sein scheint. Bei 1035°C, also kurz hinter dem ersten Maximalwert der DSC-Messung, knickt die TGA-Messung nach sechszwanzigprozentiger Massenzunahme zunächst kurz ab und steigt anschließend exponentiell bis 1280°C an. In Summe kam es beim Y-Si-O-Pulver zu einer Massenzunahme von circa 11,5 %.

Die DSC-Messung des Yb-Si-O-Pulvers (rechts) hat nur einen ausgeprägten Peak bei 1036°C, dem ein undefinierter, leicht schwankender Bereich vorgelagert ist. Die Gewichtskurve beginnt bereits bei 350°C linear anzusteigen und flacht oberhalb des DSC-Peaks etwas ab. Die Gewichtsmessung wurde noch bis 1400°C fortgeführt (hier nicht gezeigt), die Massenzunahme stieg bis zu dieser Temperatur auf 110 % an.

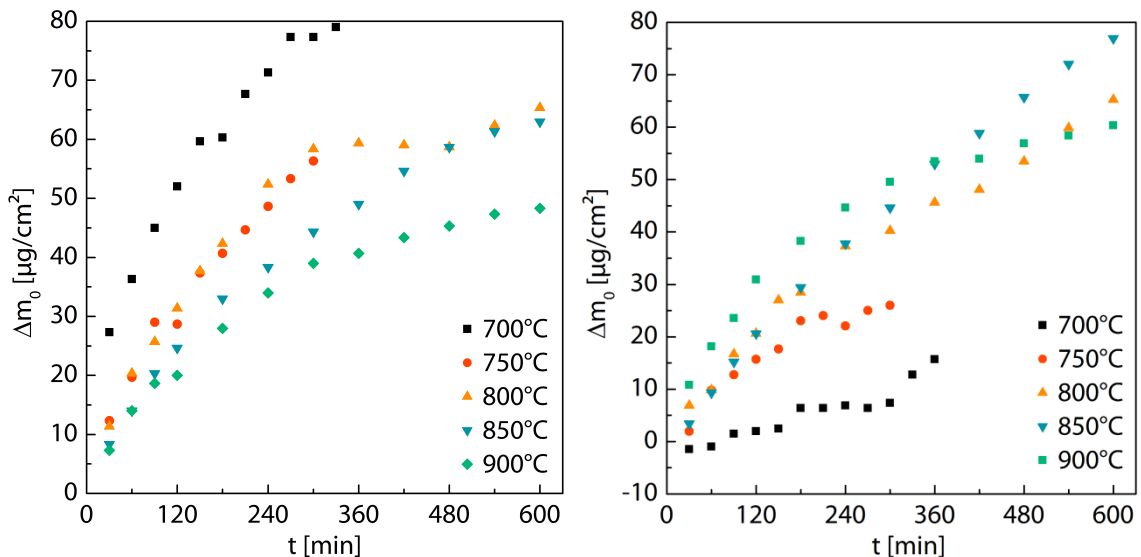
### 7.1.1 Systematische Untersuchung der Oxidationskinetik von substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten

Im vorangegangenen Abschnitt konnten mittels DSC-TGA-Analysen an pulverisierten Schichten verschiedene Temperaturen identifiziert werden, bei denen Oxidation und Kristallisation ablaufen könnten. Um die Gültigkeit für reale Schichten mit veränderten Diffusionswegen zu überprüfen, wurden Gewichtsmessungen an drei verschiedenen Schichten durchgeführt. Untersucht wurden Schichten, die der Zusammensetzung von YDS, YMS und YbDS entsprechen. Die Kationenverhältnisse samt Sauerstoffanteil und Schichtdicke sind Tabelle 35 zu entnehmen.

**Tabelle 35** Chemische Zusammensetzungen und Schichtdicken der Y(b)-Si-O-Schichten für die Oxidationsversuche (Herstellparameter Tabelle 18) (REM/EDX)

Variante	$c_{O_2}$ [At.-%]	$c_{RE}/c_{Si}$	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]
YDS	42	1,02	4,9
YMS	50	2,02	4,1
YbDS	58	0,91	6,4

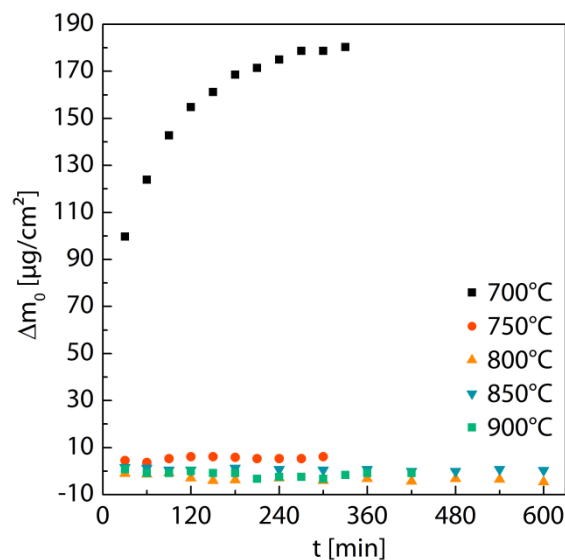
Es werden nur Ergebnisse für die Glühungen zwischen 700°C (Yb: 650°C) bis 900°C gezeigt. Unterhalb 700°C (Yb: 650°C) und zwischen 900°C und 1100°C konnte bei keiner Probe eine weitere Gewichtsänderung gemessen werden. Die relative, auf das Ausgangsgewicht bzw. auf das letzte Gewicht der nächstniedrigeren Temperatur normierte Massenänderung  $\Delta m_0$ , in Abhängigkeit von Temperatur und akkumulierter Glühdauer der Y(b)-Si-O-Schichten der Disilikate, sind in Abbildung 72 dargestellt. YDS (links) zeigte bei allen Temperaturen zwischen 700°C und 900°C eine Massenzunahme. Bei 700°C steigt die Kurve am steilsten an und erreicht nach 10 h ein Plateau. Die darauffolgenden Temperaturerhöhungen zeigen tendenziell einen sich stetig verflachenden Verlauf, wobei die anfängliche Zunahme bei der nächsthöheren Temperatur jeweils steiler ausfiel als zum Ende der vorangegangenen Glühung. Bei 900°C fällt die Kurve sichtbar ab, so dass nach 10 h – im Rahmen der Messungenauigkeit – die Gewichtszunahme endete. Die akkumulierte Massenzunahme lag bei  $\Delta m_0 = 262 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , betrug also circa  $54 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  pro  $1 \mu\text{m}$  Schichtdicke. Die Kurvenverläufe können zu Beginn jeder Temperatur als annähernd linear beschrieben werden, später folgen sie teilweise einem parabolischen Verlauf. Dieser wurde hier aber nicht explizit überprüft.

**Abbildung 72** Normierte Gewichtsänderung von YDS (links) und YbDS (rechts) bei div. Temperaturen

Die YbDS-Schicht wurde schon ab 650°C gegläht, ohne dass dies eine Massenänderung bewirkte. Für das identische Temperaturintervall wie für die Y-Si-O-Schichten sind die Gewichtskurven bei den jeweiligen Temperaturen über der Zeit in Abbildung 72 – rechts aufgetragen. Die  $\Delta m_0$  nahm bei der Yb-Si-O-Schicht – entgegengesetzt zum YDS – mit zunehmender Temperatur

sukzessive zu. Bei 700°C verläuft die Gewichtskurve am flachsten, nach 10 h liegt  $\Delta m_0$  bei circa 15  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Je höher die Temperatur, desto deutlicher kam es zu einer fast linearen Massenzunahme. Diese verlief erst nach circa 5 h bei 900°C an Geschwindigkeit, so dass sie schließlich einen annähernd parabolischen Verlauf nahm. Die akkumulierte Massenzunahme lag bei  $\Delta m_0 = 184 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , also bei circa 29  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  pro 1  $\mu\text{m}$  Schicht. Damit lag die Gewichtszunahme unterhalb beider Y-Si-O-Schichten – sie hatte auch die höchste initiale Sauerstoffkonzentration.

Bei YMS (Abbildung 73) kam es bei 700°C initial zu einer sehr starken Massenzunahme, die nach circa 4 h akkumulierter Glühdauer nachließ und sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung nicht erneut erhöhte. Die Kurve beschreibt einen parabolischen Verlauf, der auch der geringen Schichtdicke zugeschrieben werden kann. Die akkumulierte Massenzunahme lag bei  $\Delta m_0 = 180 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , also 44  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  pro 1  $\mu\text{m}$  Schicht und damit unterhalb der Zunahme der YDS-Schicht. Der initiale Sauerstoffgehalt der YMS-Schicht lag etwas oberhalb der des YDS.



**Abbildung 73** Normierte Gewichtsänderung von YMS bei div. Temperaturen

Die abschließenden chemischen Zusammensetzungen der drei Schichten waren:

**Tabelle 36** Chemische Zusammensetzung der Oxidationsproben nach 10 h Glühung bei 1250°C (EDX)

Variante	CO <sub>2</sub> [At.-%]	c <sub>RE</sub> /c <sub>Si</sub>
YDS	66	1,00
YMS	65	1,92
YbDS	67	0,94

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beide Disilikate langsamer oxidierten als das YMS und bis zu Temperaturen von 900°C an Gewicht gewannen. Oberhalb von 900°C zeigte keine Schicht eine Massenzunahme – entgegen der TGA-Messung – die allerdings auch in deutlich kürzerer Zeit ablief. Die Oxidation der Schichten war also abgeschlossen bevor die Schichten kristallisierten. Beide Y-Si-O-Schichten zeigten bereits bei 700°C einen rapiden Massenzuge-

winn, doch endete die Oxidation des YMS bereits bei dieser Temperatur. Die Sauerstoffaufnahme der YbDS-Schicht war deutlich niedriger als die der Y-Si-O-Schichten, diese hatte jedoch auch die höchste anfängliche Sauerstoffsättigung. Nach der vollständig abgeschlossenen Oxidation lagen alle gemessenen Sauerstoffgehalte (Tabelle 36) etwas über den theoretischen Werten, was der Ungenauigkeit des EDX bei leichten Elementen geschuldet ist.

## 7.2 Kristallisation und Phasenbildung von substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten zur Herstellung von Yttriumdisilikat

Ziel dieser Glühuntersuchungen war es, die  $\alpha$ -YDS-Formation zu unterbinden und einphasige  $\beta$ -YDS-Schichten zu erhalten.  $\beta$ -YDS kann aus  $\gamma$ - oder  $\alpha$ -YDS entstehen (Abbildung 5). Da  $\gamma$ - und  $\alpha$ -YDS nicht ineinander umwandeln und  $\gamma$ -YDS präferierte Eigenschaften hat, wurde eine Formation des  $\beta$ -YDS aus  $\gamma$ -YDS angestrebt. Die exakten Kristallisationstemperaturen beider Phasen sind unbekannt und wurden in diesem Kapitel untersucht. Zusätzlich können Y-Si-O-Gemische eine Apatitphase (Tabelle 1) formen. Apatit hat ungünstige Eigenschaften und kann auftreten, wenn die Siliziumoxidation unvollständig ist oder ein Yttriumüberschuss vorliegt.

Zunächst wurde untersucht, welche Phasen sich in Schichten ausbilden, die aus thermodynamischen Gesichtspunkten primär YDS als RE-Silikatphase bilden sollten. Hierzu wurden drei Schichten (Parameter in Tabelle 19) mit folgender chemischer Zusammensetzung hergestellt:

**Tabelle 37** Chemische Zusammensetzung der YDS-Varianten aus Tabelle 19 im AC-Zustand (EDX)

Variante	$c_{O_2}$ [At.-%]	$c_Y/c_{Si}$
YDS-K1	44	0,84
YDS-K2	46	0,93
YDS-K3	43	1,17

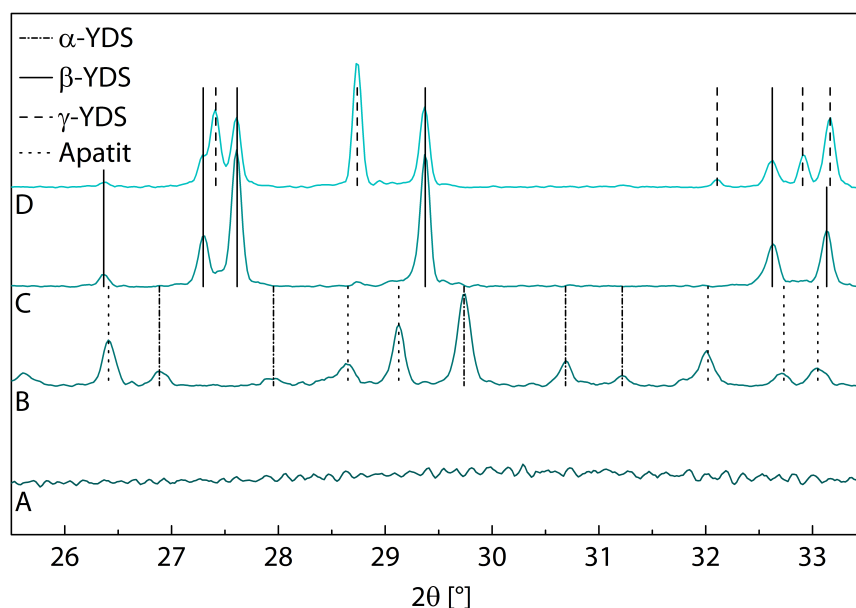
Anschließend wurden die drei Varianten auf teils verschiedene Weisen geglüht, röntgenographisch und metallographisch untersucht. Die untersuchten Zustände waren:

**Tabelle 38** Glühbehandlungen der YDS-Varianten für die Untersuchungen zu Kristallisationsvorgängen und Phasenumwandlungen; ist bei den Heizraten „Ox.“ vermerkt, gilt sie für Temperaturen bis 900°C, „Kr.“ entsprechend für Temperaturen oberhalb 900°C

Teilprobe	Glühung	Heizrate (K/min)
YDS-K1-A	as-coated	-
YDS-K1-B	700°C (10 h) + 1150°C (2 h)	3
YDS-K1-C	700°C (10 h) + 1150°C (2 h) + 1250°C (10 h)	3
YDS-K1-D	700°C (10 h) + 1150°C (2 h) + 1350°C (10 h)	3
YDS-K2-A	as-coated	-
YDS-K2-B	900°C (15 h) + 1250°C (10 h)	5
YDS-K2-C	750°C (5 h) + 800°C (10 h) + 900°C (15 h) + 1250°C (10 h)	5
YDS-K2-D	750°C (5 h) + 800°C (10 h) + 900°C (15 h) + 1250°C (10 h)	5 (Ox.), 1000 (Kr.)
YDS-K2-E	750°C (5 h) + 800°C (10 h) + 900°C (15 h) + 1250°C (2 h)	5 (Ox.), 1000 (Kr.)
YDS-K3	750°C (5 h) + 800°C (10 h) + 900°C (15 h) + 1250°C (2 h)	10 (Ox.), 1000 (Kr.)

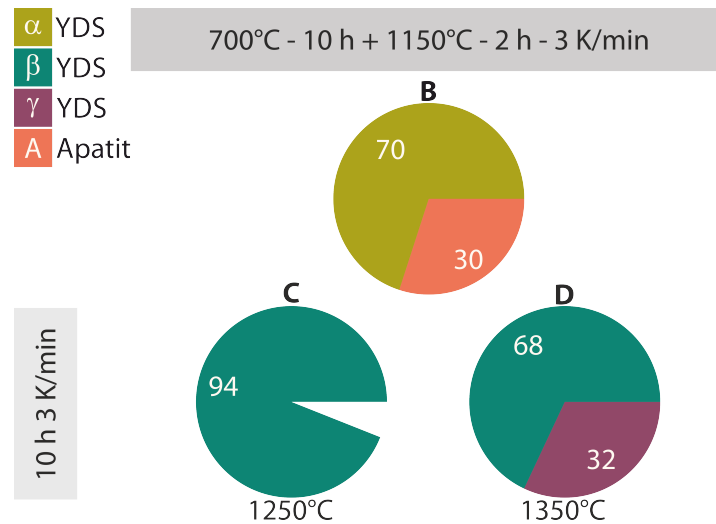


Abbildung 74 zeigt die Diffraktogramme der XRD-Messungen aller vier Zustände von Probe YDS-K1. Im *as-coated* Zustand (A) war die Schicht noch amorph, ebenso wie alle Proben nach Glühungen bis zu einer Temperatur von 900°C. Variante B war nach einer zehnstündigen Glühung bei 700°C, gefolgt von einer zweistündigen Glühung bei 1150°C, kristallin. Die gefundenen Peaks sind der metastabilen Apatitphase und  $\alpha$ -YDS zuzuordnen. Weitere Glühungen für 10 h bei 1250°C (C) bzw. bei 1350°C (D) führten zu unterschiedlichen Phasentransformationen. Variante C zeigte ausschließlich Peaks, die  $\beta$ -YDS zugeordnet werden können. Diese fanden sich auch bei Variante D, jedoch fanden sich dort auch Peaks der  $\gamma$ -YDS-Phase. Es ist anzunehmen, dass sich die  $\beta$ -Phase während des langsamen Aufheizens bei 3 K/min bildete und nach 10 h Glühung bei 1350°C noch nicht vollständig in die  $\gamma$ -Phase umgewandelt wurde, weil hierfür die Kinetik sehr langsam ist.

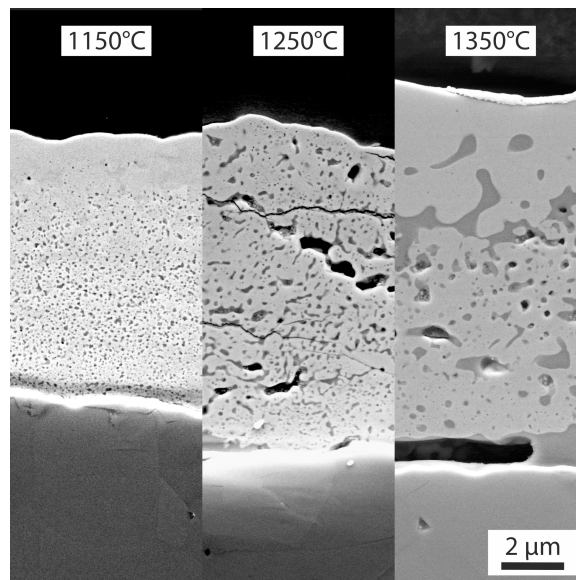


**Abbildung 74** XRD-Diffraktogramme der in Tabelle 38 aufgeführten Varianten YDS-K1-A bis -D im Bereich von 25,5° - 33,5° 2θ

Die mittels *Rietveld*-Methode berechneten Phasenanteile (in Vol.-%) sind in Abbildung 75 dargestellt. Hier bestätigte sich das Bild aus den Diffraktogrammen: Die zehnstündige Glühung bei 700°C vor der Kristallisationsglühung bei 1150°C führte trotz eines deutlichen Silizium-Überschusses nicht dazu, dass Siliziumoxid in ausreichendem Maße für die YDS-Bildung zur Verfügung stand. Im Zustand B bestand das Gefüge zu 70 Vol.-% aus  $\alpha$ -YDS und zu 30 Vol.-% aus Apatit – ein möglicher Anteil an freiem Siliziumoxid konnte nicht quantifiziert werden. Bei Variante C bildete sich bei 1250°C ein reines  $\beta$ -YDS-Gefüge, wobei ein restlicher Volumenanteil von 6 % nicht eindeutig bestimmt werden konnte – mutmaßlich handelt es sich um  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe. Variante D bestand zu großen Teilen (68 Vol.-%) ebenfalls aus  $\beta$ -YDS-Gefüge, die übrigen 32 Vol.-% konnten  $\gamma$ -YDS zugeordnet werden.



**Abbildung 75** Aus XRD-Analysen berechnete Volumenanteile der Phasen von Variante YDS-K1 (Tabelle 38)



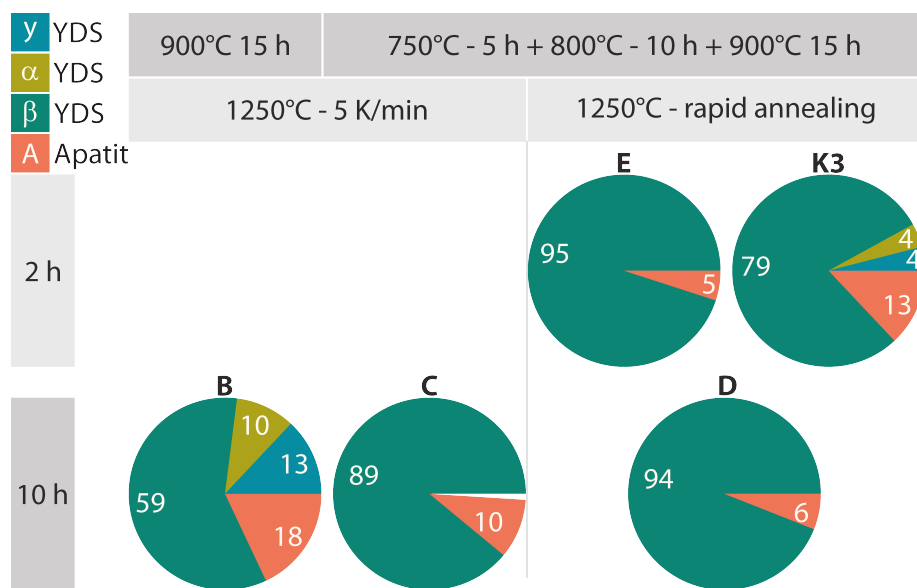
**Abbildung 76** REM-Aufnahmen der Probenvarianten YDS-K1-B bis -D (v. l. n. r.) auf  $\alpha$ -SiC-Substrat

Die dazugehörigen Mikrostrukturen der drei Glühstufen YDS-K1-B bis -D sind in Abbildung 76 gezeigt. Variante YDS-K1-B hatte eine Schichtdicke von  $8,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$  und eine fein verteilte Porosität. Im oberen Viertel erschien die Schicht dagegen porenfrei. Außerhalb des hier sichtbaren Bereichs zeigten sich in gleichmäßigen Abständen vertikale Risse über die gesamte Schichtdicke, von der Oberfläche bis zur Substratoberfläche. Große  $\text{SiO}_2$ -Taschen waren nicht auszumachen. Falls vorhanden, muss  $\text{SiO}_2$  also fein verteilt vorgelegt haben. Bei Variante YDS-K1-C nahm die Schichtdicke auf  $10 \pm 1,1 \mu\text{m}$  zu, war also inhomogener als vorher. Die Gesamtporosität nahm zu und es kam zu Porenvereinigung. Stellenweise befand sich in diesen Poren überschüssiges  $\text{SiO}_2$ . Zudem kam es großflächig zu horizontalen Rissen und stellenweise zu Delamination innerhalb der Schicht. Im Vergleich hierzu kam es bei Variante D zu einer größeren Schichtdickenzunahme auf  $11,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Die Schicht war homogen und frei von vertikalen und

horizontalen Rissen sowie von Delamination. Die bei 1250°C noch kleineren Poren waren – wie die SiO<sub>2</sub>-Ausscheidungen – agglomeriert. Auffällig war die Spaltbildung zwischen Schicht und Substrat, wo lokal Reste von SiO<sub>2</sub> vorlagen. Partiiell kam es zu horizontaler Porenkettenbildung.

Da sich neben den YDS-Phasen auch die unerwünschte Apatit-Phase bildete, wurde anschließend untersucht, ob dessen Formation durch eine verlängerte, dreistufige Oxidation unterbunden werden kann, ohne dass es zu verfrühter Kristallisation kommt. Das Ziel war herauszufinden, inwieweit die dreistufige Oxidation einen Einfluss auf die Unterdrückung der Apatitphase und auf die Mikrostruktur haben kann. Zudem wurde das Kationenverhältnis in Richtung mehr Yttrium verschoben (0,93 und 1,17, Tabelle 37), da ein Siliziumüberschuss zu SiO<sub>2</sub>-Ausscheidungen mit ungünstigen (thermo-)mechanischen Eigenschaften führen kann. Die Glühungen der beiden Probenvarianten YDS-K2 und YDS-K3 sind in Tabelle 38 aufgelistet.

XRD-Untersuchungen an den YDS-Schichten nach der Oxidationsglühung bis 900°C belegen, dass diese weiterhin amorph vorlagen, jedoch vollständig oxidiert waren, wie aus zusätzlichen EDX-Analysen hervorging (Tabelle 37).



**Abbildung 77** Aus XRD-Analysen berechnete Volumenanteile der Phasen der Varianten YDS-K2 und YDS-K3, Tabelle 38; von den Proben YDS-K2-B und YDS-K3 wurden REM-Aufnahmen angefertigt

Auf die Darstellung der sehr komplexen Röntgendiffraktogramme wurde der Übersicht halber an dieser Stelle verzichtet. Dafür werden die Ergebnisse der mit *Rietveld* berechneten Volumenanteile der gemessenen Y-Si-O-Phasen in Abbildung 77 gezeigt. Die Grafik unterteilt zum einen vertikal die langsame Kristallisationsglühung bei 1250°C mit einer Heizrate von 5 K/min und die sehr schnelle Kristallisationsglühung mit einer Heizrate von circa 1000 K/min – hier *rapid annealing* (RA) genannt; zum anderen unterteilt die Grafik die Kristallisation horizontal in zwei- und zehnstündige Glühungen. Die Überlegung hinter dem RA war, durch eine sehr schnelle Heizrate die Bildung der ungewünschten α-YDS-Phase zu unterdrücken, damit die

hierdurch auftretenden Spannungen nicht entstehen. Die langsame Glühung bei 5 K/min unterteilte sich nochmals in eine ein- und eine dreistufige Nachoxidation der Schichten.

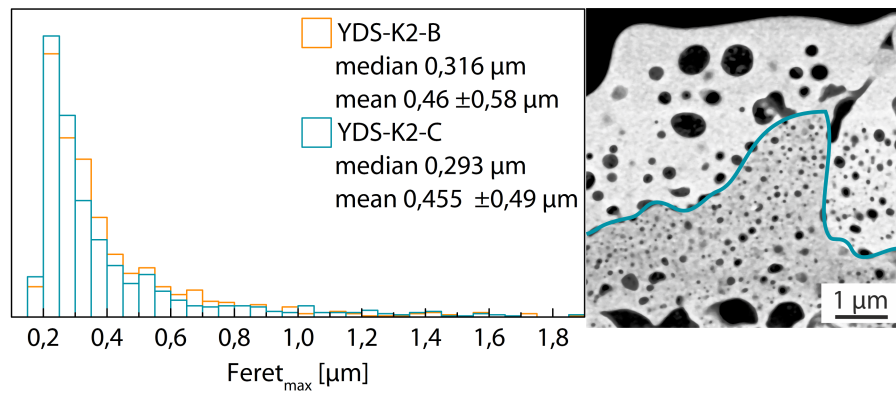
Der Vergleich der zwei langsam kristallisierten Varianten YDS-K2-B und -C offenbart einen erheblichen Einfluss der Nachoxidation auf die resultierende Phasenzusammensetzung nach angeschlossener Kristallisation: Beide Varianten hatten trotz eines Siliziumüberschusses Anteile an Apatit. Bei Variante B bildete sich zu etwa gleichen Teilen zusätzlich das  $\gamma$ - und  $\alpha$ -YDS. Hier war die Nachoxidation kürzer als bei Variante C, bei der sich nur etwa halb so viel Apatit bildete. In beiden Varianten fand sich freies, amorphes Siliziumoxid als Ausscheidungen in den REM-Aufnahmen wieder. Neben Apatit hatte Variante C nur  $\beta$ -YDS als einziges Polymorph. Als finale Phasenmischung nach der Konditionierung war sie damit Variante B überlegen. Vergleicht man nun Variante YDS-K2-C mit Variante -D, also bei quasi identischen Glühungen, aber mit einer um den Faktor 200 schnelleren Aufheizzeit bei der Kristallisationsglühung, konnte fast kein Unterschied in der finalen Phasenzusammensetzung gemessen werden. Wie schnell diese Zusammensetzung entstand, darüber gab auch Variante YDS-K2-E keine Auskünfte. Nach 2 h Glühung bei 1250°C hatte sich die endgültige Zusammensetzung bereits eingestellt.

Die Glühung der Variante YDS-K2-E mit 2 h RA schien hinsichtlich der Ausbildung von  $\beta$ -YDS vielversprechend zu sein. Daher wurde an Variante YDS-K3 – bei identischer Glühbehandlung – der Einfluss der Chemie mit einem Yttriumüberschuss auf die Phasenbildung untersucht. Im Ergebnis unterschied sich die Phasenkomposition erheblich von der der Variante K2-E. Neben einem Großteil an  $\beta$ -YDS bildeten sich zu gleichen Teilen noch  $\gamma$ -YDS und  $\alpha$ -YDS und ein mehr als doppelt so hoher Anteil an Apatit.

### **7.2.1 Mikrostruktur von zwei YDS-K2-Varianten im Vergleich zu YDS-K3**

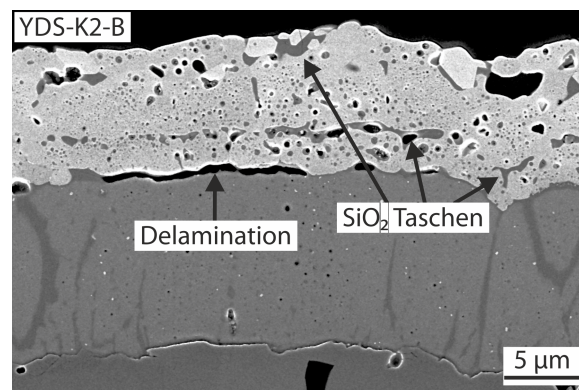
Die Mikrostruktur ist für die Funktionalität der YDS-Schichten von großer Bedeutung. Untersucht wurde, inwieweit sich Glühbehandlung und Kationenverhältnis auf die Mikrostruktur auswirken. Dazu wurden die YDS-K2-Varianten B und C sowie Variante YDS-K3 untersucht.

Gleich große Ausschnitte von REM-Querschliffen von YDS-K2-B und -C wurden mittels *ImageJ* hinsichtlich ihrer Porosität (max. Feretdurchmesser) quantifiziert. Die Größenverteilungen sind in Abbildung 78 – links – dargestellt. In der Porenanzahl und beim mittleren maximalen Feretdurchmesser unterschieden sich beide Varianten im Bereich der methodischen Messungenauigkeit nicht. Der Variationskoeffizient war jeweils größer als eins, es lag also eine inhomogene Mikrostruktur vor. Dass der Median beider Varianten bei circa 0,3  $\mu\text{m}$  lag, sich also ein mikroporöses Gefüge einstellte, lässt den Schluss zu, dass sich lokal sehr große Poren bildeten. Dies ist in Abbildung 78 – rechts – an einem REM-Querschliff von YDS-K2-B gut zu erkennen. Hier gab es unterschiedliche Bereiche, die die gleiche chemische Zusammensetzung aber eine unterschiedliche Mikrostrukturen hatten. Der Bereich unterhalb der Linie hatte feinere Poren als der Bereich oberhalb der Linie. Die Entstehung der unterschiedlichen Bereiche ist nicht allein durch Sintereffekte zu erklären, sondern auf eine polymorphe Phasenumwandlung zurückzuführen, da die Gesamtporosität in beiden Bereichen in etwa gleich war.

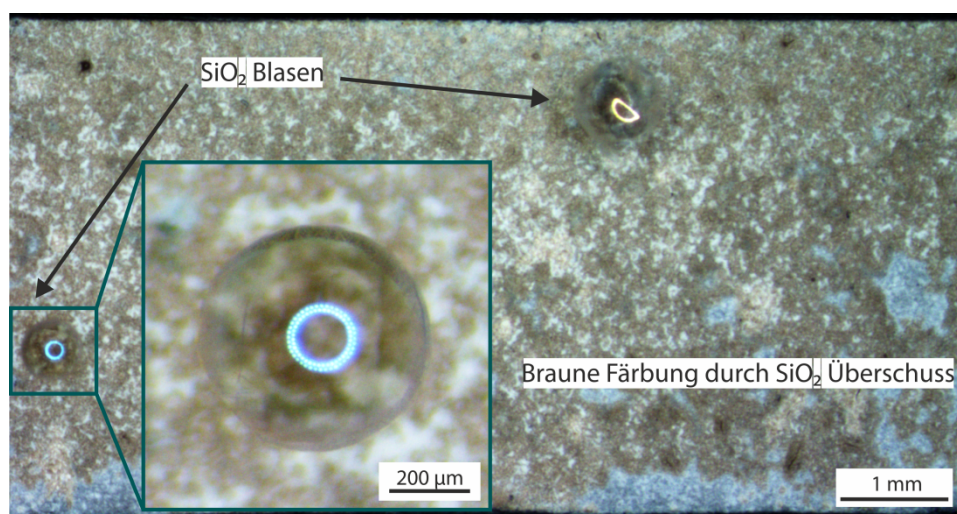


**Abbildung 78** Links: Histogramme der max. Feretdurchmesser der ein- und dreistufig nachoxidierten Varianten YDS-K2-B und -C; rechts: REM-Aufnahme der beiden Mikrostrukturen von Probe YDS-K2-B

Ein größerer Ausschnitt der YDS-K2-B-Schicht (Abbildung 79) zeigt, dass die Schicht ungünstige Merkmale für ein IL als Teil eines EBC-Systems aufwies. Das Schichtbild war inhomogen, insbesondere größere Poren und Siliziumoxiddaschen waren auszumachen. Zudem war die Schicht an vielen Stellen (YDS-K2-C analog) bereits vom Si-BC abgelöst; dort lag lokal SiO<sub>2</sub> vor.



**Abbildung 79** REM-Aufnahme der YDS-Schicht auf Si-BC der Probe YDS-K2-B

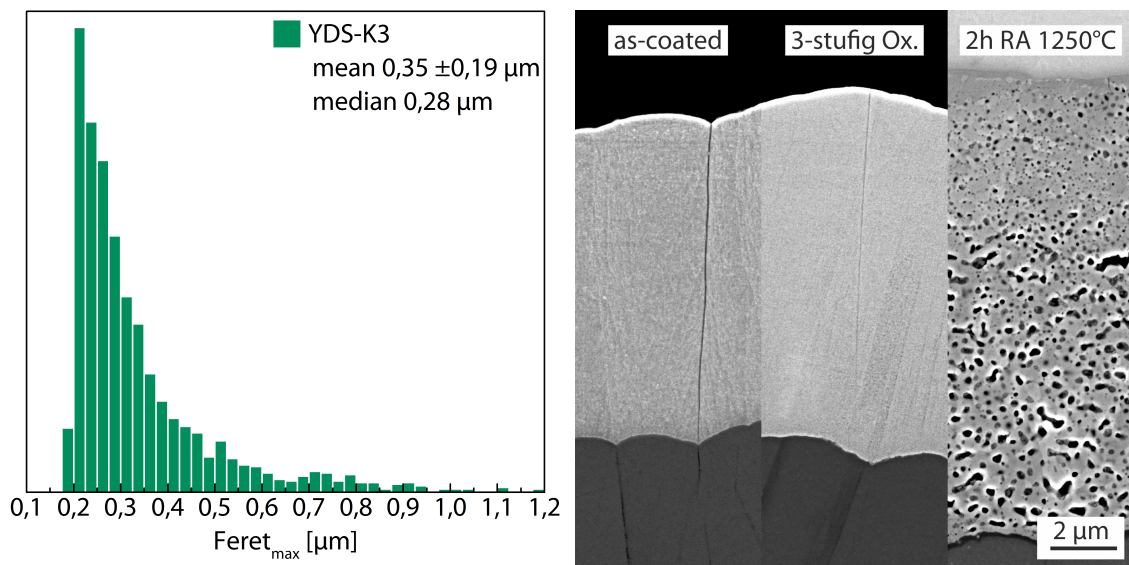


**Abbildung 80** Stereomikroskopische Aufnahme der Variante YDS-K2-E (Siliziumüberschuss).



Von Variante YDS-K2-E ist eine stereomikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche in Abbildung 80 gezeigt. Hier wurden größere Schäden in Form von Glasblasen (aus  $\text{SiO}_2$ ) sichtbar, die aus der Schicht heraustreten. Sind sie auf den Siliziumüberschuss zurückzuführen. Zudem kam es zu einer Braunfärbung, die als makroskopisches Merkmal zur Beurteilung der Schicht nach der Herstellung herangezogen werden kann.

Ganz anders stellte sich die Mikrostruktur der Variante YDS-K3 dar. Die maximalen Feretdurchmesser der Poren wurden auch hier quantifiziert und sind in Abbildung 81 – links – zu sehen. Der Median lag hier mit  $0,28 \mu\text{m}$  in etwa gleichauf mit denen der Varianten YDS-K2-B und -C. Allerdings lag hier der Mittelwert mit  $0,35 \pm 0,19 \mu\text{m}$  ebenfalls in dem gleichen Bereich, was für eine sehr homogene Mikrostruktur über die gesamte Schicht spricht.



**Abbildung 81** Links: Histogramm der maximalen Feretdurchmesser der Probe YDS-K3; rechts: REM-Aufnahmen von YDS-K3 in verschiedenen Zuständen, finale Gesamtporosität 9,6 %

Die Evolution der Mikrostruktur vom Ausgangszustand *as-coated*, über die dreistufige Oxidation bis  $900^\circ\text{C}$ , bis zur finalen Kristallisation bei  $1250^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 81 – rechts – gezeigt. Die chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 39 aufgelistet. *As-coated* waren noch vereinzelt vertikale Stängelzwischenräume zu erkennen. Nach der Oxidation waren diese bereits zum Großteil versiegelt, zudem kam es zu einer minimalen Schichtdickenzunahme. Nach der Kristallisation durch *rapid annealing* stellte sich eine mikroporöse Struktur ein, wie sie für keramische Materialien auf Grund von Sintereffekten üblich ist. Gut zu erkennen war ein gradueller Verlauf der Porengröße. Ausgehend vom Interface hin zur Oberfläche verfeinerte sich die Porenstruktur. Die Ursache für die inhomogene Porenbildung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden, zumal die Chemie nach der Oxidation durch die gesamte Schichtdicke gleich war, wie ein EDX-Linescan ergab. Die Gesamtporosität lag bei 9,6 %.

**Tabelle 39** Chemische Zusammensetzungen von YDS-K3 in verschiedenen Zuständen (EDX)

Zustand	$c_{O_2}$ [At.-%]	$c_Y/c_{Si}$
as-coated	42,6	1,18
3-stufige Ox.	68,8	1,18
2 h RA 1250°C	68,4	1,18

### 7.3 Kristallisation und Phasenbildung sauerstoffgesättigter Y-Si-O-Schichten zur Herstellung von Yttriumdisilikat

Wie in Kapitel 6 gezeigt werden konnte, ist es mit der *IMPAX* möglich Y-Si-O-Schichten ohne Sauerstoffdefizit herzustellen, die aber auch im Zustand *as-coated* amorph waren. Da somit bereits beim ersten Aufheizen alle Konstituenten in oxidiert Form vorlagen, standen sie unmittelbar für die Bildung von Silikaten zur Verfügung. An dieser Anlage wurden nur Schichten zur Herstellung von YDS hinsichtlich der Kristallisation, Phasenbildung und Mikrostruktur untersucht. YMS-Schichten dieser Anlage wurden erst in Kapitel 8 untersucht.

Es wurde eine Schichtvariante YDS-K4 mit den Parametern aus Tabelle 19 hergestellt und diese nach verschiedenen Glühungen analysiert. Die Schichten hatten ein minimales Sauerstoffdefizit, die chemische Zusammensetzung ist der Tabelle 40 zu entnehmen. Wie zu erkennen, hatte die Schicht ein nahezu ideales Kationenverhältnis von 1:1, nur im unteren Bereich wurde ein höherer Anteil an Silizium gemessen. Dies kann ein Beitrag des darunterliegenden Silizium-BC sein, der durch die Anregungsbirne des Röntgenstrahls beim EDX ebenfalls angeregt wurde.

**Tabelle 40** Chemische Zusammensetzungen der Variante YDS-K4 (EDX); wegen Schwankungen im Prozess kam es zur Ausbildung dreier Zonen, die hier einzeln aufgeführt sind.

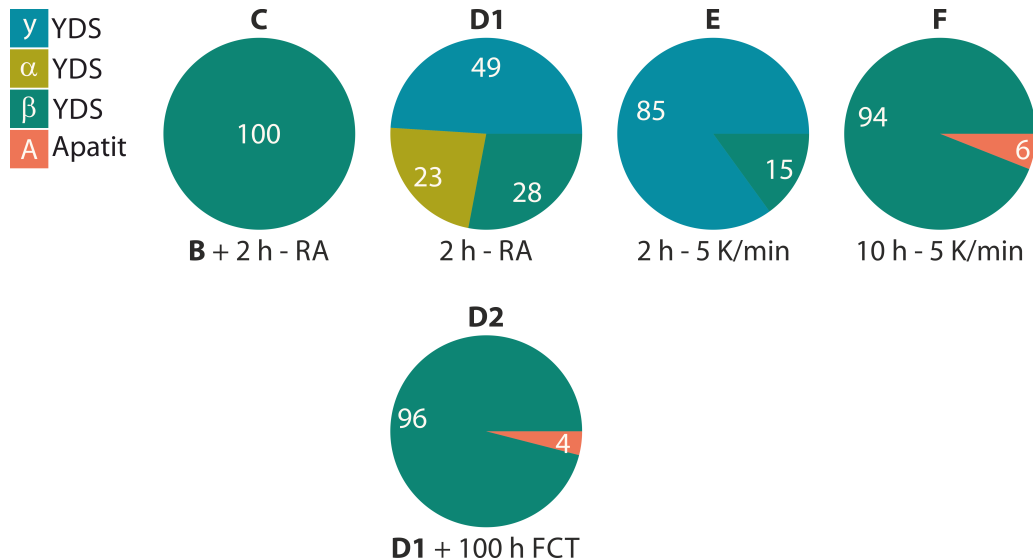
Variante (Stelle)	$c_{O_2}$ [At.-%]	$c_Y/c_{Si}$
YDS-K4 (unten)	62,7	0,91
YDS-K4 (mittig)	64,4	1,03
YDS-K4 (oben)	61,5	0,99

**Tabelle 41** Glühbehandlungen der Y-Si-O-Variante YDS-K4

Variante	Glühung	Heizrate [K/min]
YDS-K4-A	as-coated	-
YDS-K4-B	750°C 5 h + 800°C 10 h + 900°C 15 h	10
YDS-K4-C	B + 1250°C 2 h	10 + ~1000
YDS-K4-D1	1250°C 2 h	~1000
YDS-K4-D2	D1 + 100 h FCT 1250°C	~1000
YDS-K4-E	1250°C 2 h	5
YDS-K4-F	1250°C 10 h	5

Die verwendeten Glühparameter sind in Tabelle 41 aufgelistet. Insgesamt wurden die Proben der Variante YDS-K4 auf fünf verschiedene Weisen geglüht, eine Variante (D2) wurde zusätzlich für 100 h im FCT bei 1250°C getestet.

Analog zur substöchiometrisch oxidierten Variante in Kapitel 7.2 war diese Schicht nach dreistufiger Glühung bis 900°C (YDS-K4-B) ebenfalls noch amorph. Die übrigen Glühungen resultierten in kristallinen Schichten, die mittels XRD-Messung und anschließender *Rietveld*-Analyse auf ihre Phasengehalte hin analysiert wurden (Abbildung 82).



**Abbildung 82** Aus XRD-Analysen berechnete Volumenanteile der Phasen von Variante YDS-K4 (Tabelle 41)

Bis auf Variante B wurden alle Varianten bei 1250°C untersucht, da diese Temperatur sich als vielversprechend herausstellte und die Zieltemperatur der Schichtentwicklung dieser Arbeit war. Zwei Varianten wurden mittels zweistündiger Glühung mit RA kristallisiert (YDS-K4-C und -D1). Bei Variante C ging eine dreistufige Glühung bis 900°C voraus, bei Variante D1 nicht. Auch wenn die dreistufige Glühung nicht zur Kristallisation der Schicht führte, beeinflusste sie die Phasenbildung bei nachfolgender Kristallisation erheblich. Bei Variante C bildete sich das favorisierte β-YDS-Polymorph (YDS-K4-C) als einzige Phase heraus. Wurde vor der Kristallisation mittels RA von der dreistufigen Glühung abgesehen (YDS-K4-D1), bestand die Schicht aus drei Phasen und dabei zur Hälfte aus der Niedrigtemperaturphase γ-YDS. Daneben lagen das β-YDS-Polymorph zu etwa einem Drittel und das ungünstige α-YDS-Polymorph zu 23 Vol.-% vor. Diese Phasenzusammensetzung ist bei 1250°C theoretisch metastabil. Daher wurde diese Variante anschließend noch für 100 h bei 1250°C im FCT getestet. Diese Auslagerung resultierte dann gleichfalls in einem fast einphasigen β-YDS-Gefüge mit geringen Anteilen an Apatit.

Wurden anstelle der hohen Heizrate des RA nur 5 K/min verwendet (YDS-K4-E und -F), lag nach 2 h Glühung ein zweiphasiges Gefüge aus γ-YDS und β-YDS vor. Es bestand noch zu großen Teilen (85 Vol.-%) aus dem beim Aufheizen initial gebildeten γ-YDS, das sich anschließend bei 1250°C erst teilweise (15 Vol.-%) in das β-YDS-Polymorph umgewandelt hatte. Wurde diese Haltezeit bei 1250°C um den Faktor fünf auf 10 h ausgedehnt, lag auch hier das β-YDS als einziges YDS-Polymorph vor. Daneben konnten ähnlich zu Variante YDS-K4-D1 geringe Anteile an Apatit zugeordnet werden.



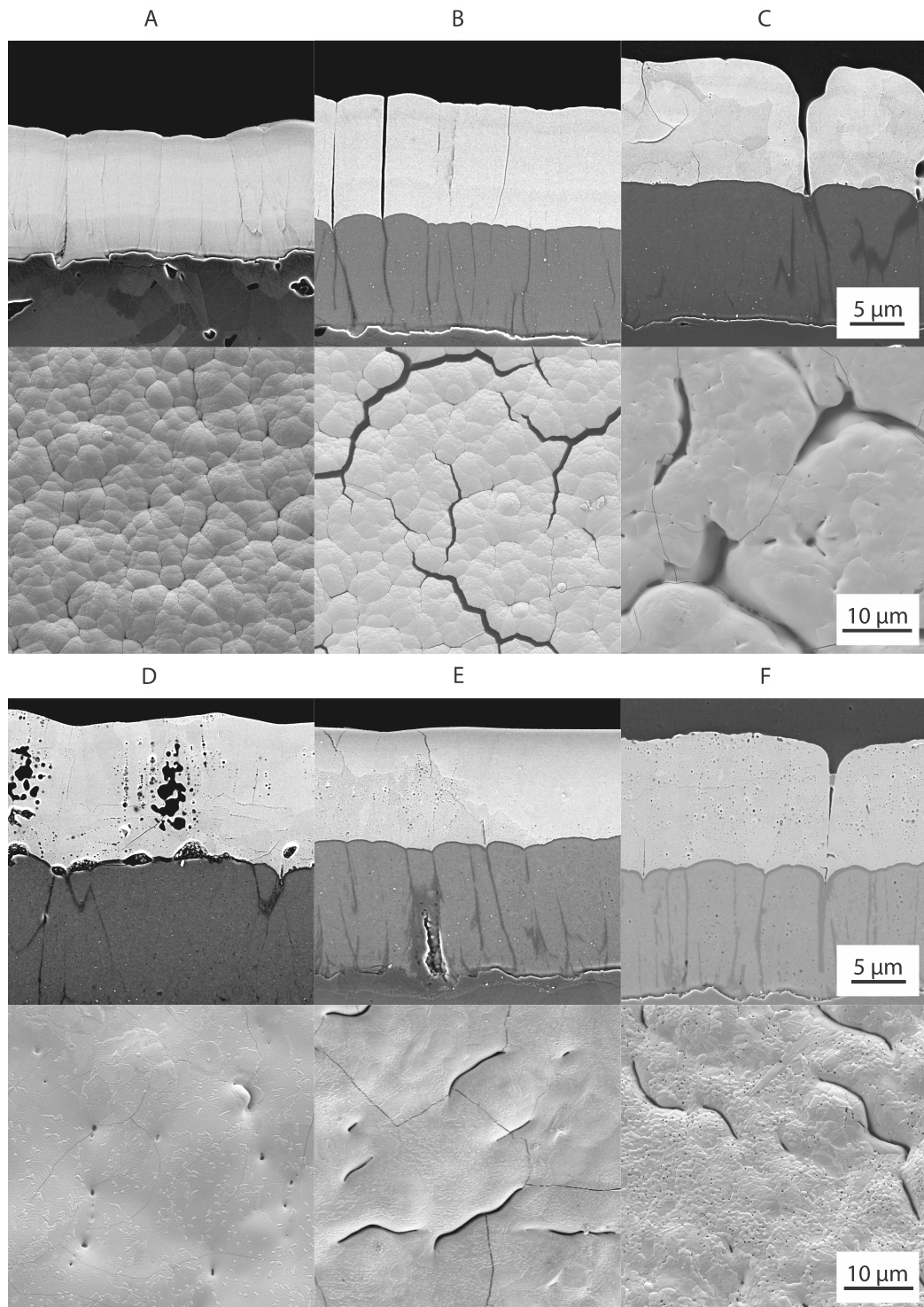
### 7.3.1 Mikrostruktur der Variante YDS-K4

Bei der Entstehung der Mikrostrukturen der nahezu vollständig oxidierten YDS-Schichten von Variante YDS-K4 kamen einzig Einflüsse aus Phasenbildung, Phasenumwandlung und Sintern zum Tragen. Der bei den Varianten YDS-K1 bis -K3 der Schrumpfung entgegenwirkende Mechanismus der Volumenzunahme durch Nachoxidation kam bei Variante YDS-K4 nicht vor.

Von den Varianten YDS-K4-A bis -F (ohne D2) wurden REM-Aufnahmen im Querschliff wie auch aus der Draufsicht angefertigt (Abbildung 83). Im AC-Zustand (YDS-K4-A) sind im Querschliff die drei Bereiche mit unterschiedlicher Chemie an den unterschiedlichen Grauwerten gut zu erkennen. Die Schichtdicke lag bei 10,9  $\mu\text{m}$ , was einer Schichtrate von 1,52  $\mu\text{m/h}$  entspricht. Die Schicht hatte eine kolumnare Morphologie, die in der Draufsicht eine Blumenkohlstruktur zeigte. Obwohl Variante YDS-K4-B nach der Glühung bis 900°C noch amorph war, kam es zu mikrostrukturellen Veränderungen. Die Schicht erfuhr leichte Schrumpfungen, die sich als vertikale Spalte in interkolumnaren Zwischenräumen manifestierten. In der Draufsicht ist gut zu erkennen, dass sie über die ganze Schicht verteilt auftraten und lokale, kleine Netzwerke formten. Bei anschließender Kristallisation durch RA (YDS-K4-C) konnten diese Spalte nicht mehr durch Sintern verschlossen werden und blieben als Defekte zurück. Abgesehen von diesen Spalten war die Schicht dicht und bestand aus deutlich sichtbaren Körnern.

Die nicht voroxidierte Variante YDS-K4-D zeigte in der Draufsicht eine deutlich vielversprechenderes Bild: Anstelle von breiten Spalten gab es nur vereinzelt kleine Löcher an der Oberfläche. Dieses positive Bild konnte sich im Querschliff nicht bestätigen, die Schicht haftete nicht optimal am BC und hatte in unregelmäßigen Abständen Bereiche mit erheblicher Porenagglomeration, die vorzugsweise vertikal orientiert waren.

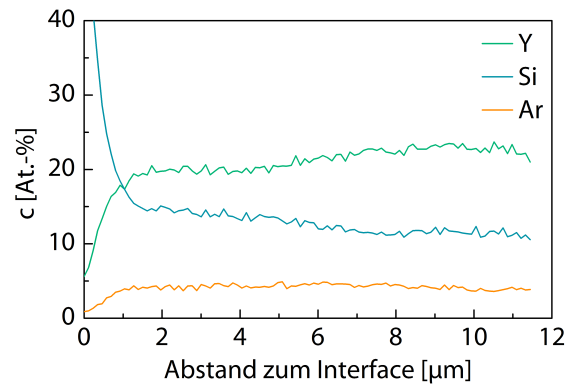
Die Varianten YDS-K4-E und -F mit geringer Aufheizrate bei der Kristallisationsglühung hatten die homogensten Mikrostrukturen. Die durch die Glühung hervorgerufene Schrumpfung war geringer als bei Variante YDS-K4-C. Zwar gab es auch hier interkolumnare Spalte, diese traten aber weniger gehäuft auf, waren schmaler und nicht so weit verzweigt. Nach der zweistündigen Glühung waren im REM optisch dichte Bereiche und solche mit Mikroporen zu erkennen. Nach zehn Stunden homogenisierte sich die Mikrostruktur. Sie bestand aus vergrößerten Körnern, an deren Korngrenzen sich Porenketten agglomeriert hatten.



**Abbildung 83** REM-Aufnahmen im Querschliff und aus der Draufsicht der YDS-K4-Varianten

### 7.3.2 Mikrostruktur der verdichteten und gradierten YDS-YMS-Schicht

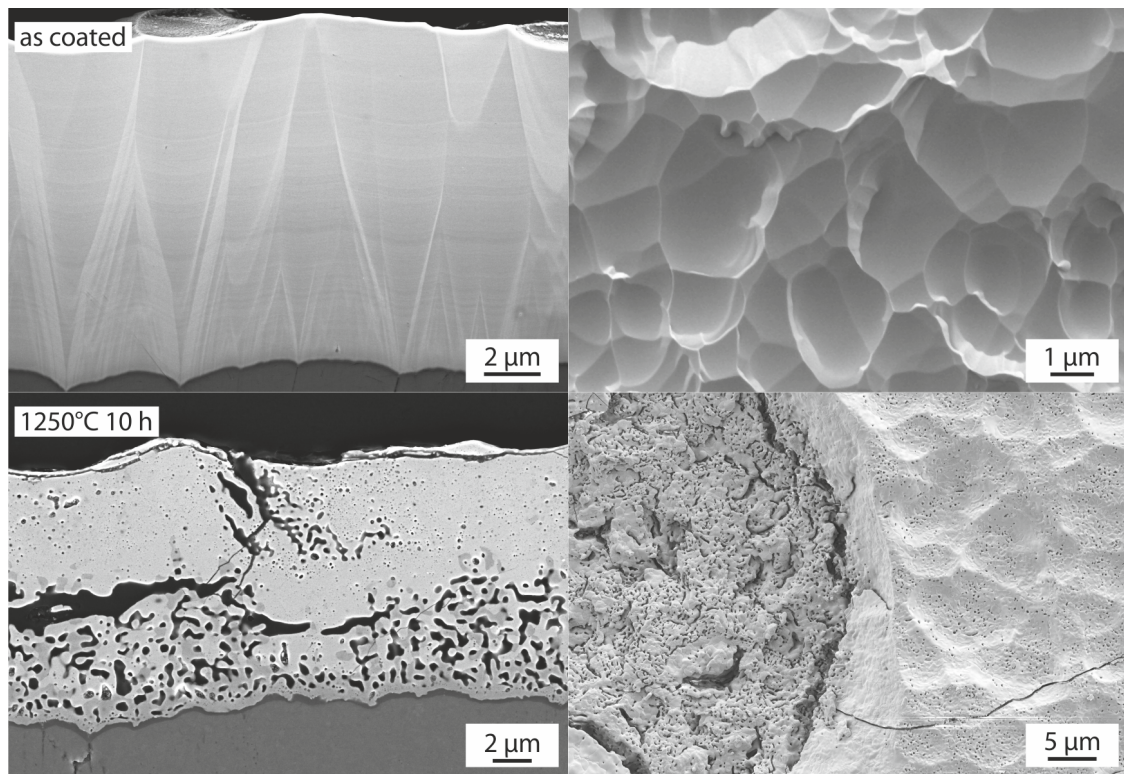
Bei der Schichtabscheidung in der IMPAX gibt es die prozesstechnische Option die Ionisation des Plasmas zu erhöhen und ein negativ geladenes Substrat einem erhöhten Ionenbombardement auszusetzen. Dies wurde in Kapitel 6.2.4 im Abschnitt „Schichtabscheidung mit erhöhter Plasmaionisierung und Substrat-BIAS“ prozesstechnisch untersucht. Hiervon wurde sich eine dichtere Schicht erhofft, die damit besser vor strömendem Wasserdampf schützen könnte.



**Abbildung 84** EDX-Linescan vom Interface zur Oberfläche der Variante YDS→YMS

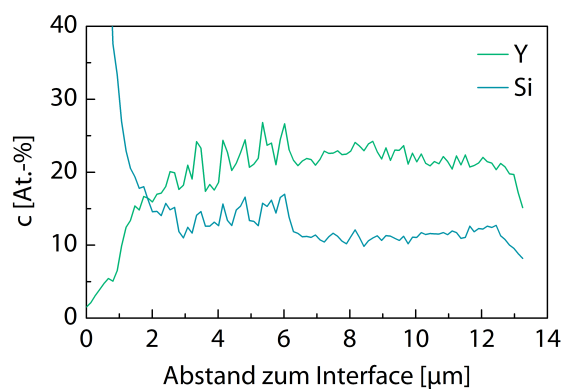
Zusätzlich wurde von der prozesstechnischen Option eine Gradierung der Schichtzusammensetzung von YDS bis YMS herstellen zu können Gebrauch gemacht (Abbildung 15). Somit wurde eine Schicht mit dem in Abbildung 84 gezeigten Verlauf der chemischen Zusammensetzung (ohne Sauerstoff, Rest) über der Schichtdicke erhalten. Der dem YDS angedachte Bereich nah am Si-BC hatte einen deutlichen Yttriumüberschuss, der obere Bereich ein Kationenverhältnis von Y/Si etwas größer als zwei. Im Vergleich zu den Schichten ohne Boosterstrom und Substrat-BIAS hatte die Schicht einen vielfach höheren Argonanteil von circa 4 At.-% (sonst ca. 0,3 At.-%) und eine Schichtdicke von etwa 11,5  $\mu\text{m}$ . Die Schichtrate lag mit 1,15  $\mu\text{m}/\text{h}$  also unterhalb der von reinem YDS (1,52  $\mu\text{m}/\text{h}$ ), obwohl die Gesamttargetleistung durch die schrittweise Erhöhung der Yttriumtargetleistung im Durchschnitt höher lag.

Am Querschliff der YDS→YMS Schicht lässt sich AC die Gradierung ebenso gut erkennen wie die veränderte Mikrostruktur durch die Verdichtung (Abbildung 85). Die konkave Oberfläche ohne interkolumnare Spalte ist klar sichtbar. Wie die Glühuntersuchungen im vorigen Kapitel ergaben, erwies sich eine zehnstündige Glühung bei 1250°C mit einer Heizrate von 5 K/min als vielversprechend für die Phasenbildung und die Mikrostruktur, und könnte auch hier gut funktionieren. Nach einer solchen Glühung teilte sich die Schicht in zwei Segmente auf: Einen oberen weitgehend dichten Teil, der aber stellenweise größere Bereiche vertikaler Porenagglomeration aufwies und einen unteren Teil, der eine sehr poröse, schwammartige Struktur hatte. Der obere Teil löste sich stellenweise vom porösen Bereich ab, es kam zu großflächigen, kreisförmigen Abplatzungen. Diese waren in der Draufsicht (Abbildung 85 – unten rechts) gut sichtbar. Abgesehen von diesen Bereichen blieb die konkave Oberflächenstruktur erhalten, in der sehr feine Öffnungen sichtbar waren. Inwieweit es sich hierbei um Poren oder eine offenporöse Struktur handelte lässt sich nicht abschließend beantworten. Zudem gab es bis auf wenige Segementationsrisse keine größere Spalte, wie sie bei den Schichten ohne zusätzliches Ionenbombardement auftraten.



**Abbildung 85** REM-Aufnahmen in Draufsicht (links) und Querschliff (rechts) der ionenverdichteten, as-coated YDS zu YMS gradierten Schicht

In Abbildung 86 ist ein EDX-Linescan entlang des Querschliffs nach der Glühbehandlung aufgetragen. Die Fluktuationen sind der Porosität zuzuschreiben. Er belegt, dass sich im oberen Segment YMS gebildet hat, im unteren Bereich eine Mischung aus YDS und YMS – die Gradierung ließ sich nicht mehr ausmachen. Am Interface zum Si-BC bildete sich YDS aus, dieses war auch im REM-Querschliff deutlich zu erkennen.



**Abbildung 86** EDX-Linescan vom Interface zur Oberfläche der Variante YDS→YMS nach 10 h Glühung bei 1250°C

Das Diffraktogramm der für 10 h bei 1250°C geglühten Schicht zeigte fast ausschließlich Peaks die der X2-YMS-Phase zugeordnet werden können. Daneben fanden sich wenige, kleine Signale der  $\beta$ -YDS-Phase, vermutlich aus den tieferen Lagen. Weitere Phasen, etwa zu Siliziumoxid

gehörende, wurden nicht detektiert. Dies ist in Einklang mit dem EDX-Linescan, der über die gesamte Schichtdicke einen Yttriumüberschuss ergab.

## 7.4 Kristallisation und Phasenbildung von substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten zur Herstellung von Yttriummonosilikat

Ähnlich wie YDS kann YMS in zwei polymorphen Strukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften (Tabelle 1) auftreten. Besonders die großen Volumenssprünge zwischen beiden Phasen sind eine Herausforderung hinsichtlich der geforderten Schutzfunktion. Bei der Umwandlung von der X1- in die X2-Phase bei 900°C nimmt das Volumen deutlich ab, umgekehrt nimmt es bei einer Rückumwandlung wieder zu. Theoretisch wandeln die Polymorphe – anders als beim YDS – vollständig reversibel und spontan ineinander um. Je nachdem welche Phase zuerst gebildet wird, kommt es also zur sehr hohen Zug- (X1→X2) oder Druckspannungen (X2→X1) in der Schicht. Das Ziel dieser Untersuchung war eine Glühbehandlung für die amorphen YMS Schichten zu finden, die nur die X2-Phase entstehen lassen. Zudem wurde der Einfluss der Kationenverhältnisse zwischen Yttrium und Silizium berücksichtigt. Da die YMS-Lage als Wasserdampfbarriere dienen soll, ist eine möglichst dichte Mikrostruktur ohne vertikale Defekte erstrebenswert.

Die Verhältnisse von Yttrium zu Silizium für beide YMS-Varianten sind in folgender Tabelle zusammengefasst. Für die Variante YMS-K2 sind drei Werte angegeben, da in Folge von Schwankungen im Beschichtungsprozess zwei Bereiche leicht unterschiedlicher Zusammensetzung entstanden.

**Tabelle 42** Kationenanteile der YMS-Varianten (Tabelle 19) nach der Nachoxidation für 10 h bei 700°C.  
Variante YMS-K2: „unten“ = substratnah, „oben“ = oberflächennah

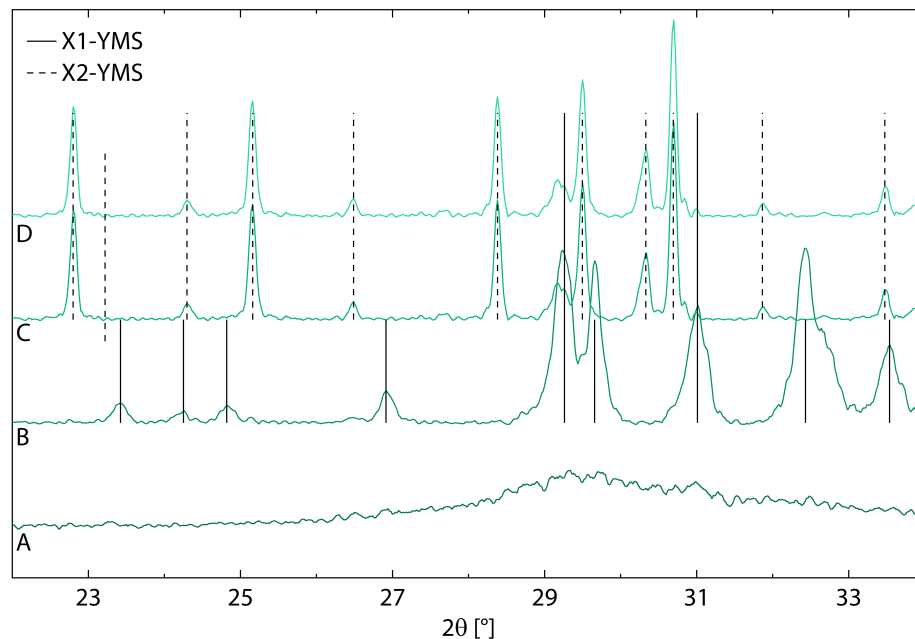
Variante	$c_{O_2}$ [At.-%]	$c_Y/c_{Si}$
YMS-K1	62,3	1,63
YMS-K2 (Summe)	63,2	2,17
YMS-K2 (oben)	63,9	2,4
YMS-K2 (unten)	63,4	2,12

An diesen beiden Varianten wurden mehrstufige Glühungen zur Nachoxidation und Kristallisation durchgeführt (Tabelle 43). Zur Nachoxidation wurden die in Kapitel 7.1 gefundenen 700°C für 10 h genutzt. Die 900°C Glühung wurde gewählt, da bei eigenen Untersuchungen im HT-XRD an YMS-Schichten (Variante HF-P2, Tabelle 14) hier die Kristallisation stattfand. Tatsächlich waren die mit reaktivem Magnetronsputtern hergestellten Schichten nach dieser Glühung aber immer noch amorph. Auf das *rapid annealing* zur Kristallisation wurde beim YMS an dieser Stelle verzichtet, weil nach bisherigem Kenntnisstand das X1-YMS, wegen der reversiblen Umwandlung beim Abkühlen ohnehin gebildet wird und diese nicht unterdrückt werden kann.

**Tabelle 43** Glühbehandlungen der YMS-Varianten für die Untersuchungen zu Kristallisationsvorgängen und Phasenumwandlungen

Variante	Glühung (Heizrate 3 K/min)
YMS-K1-A	as-coated
YMS-K1-B	700°C (10 h) + 900°C (4 h) + 1150°C (2 h)
YMS-K1-C	700°C (10 h) + 900°C (4 h) + 1150°C (2 h) + 1250°C (10 h)
YMS-K1-D	700°C (10 h) + 900°C (4 h) + 1150°C (2 h) + 1350°C (10 h)
YMS-K2-A	as-coated
YMS-K2-B	700°C (10 h) + 900°C (4 h) + 1150°C (2 h)
YMS-K2-C	700°C (10 h) + 900°C (4 h) + 1150°C (2 h) + 1250°C (10 h)
YMS-K2-D	700°C (10 h) + 900°C (4 h) + 1150°C (2 h) + 1350°C (10 h)

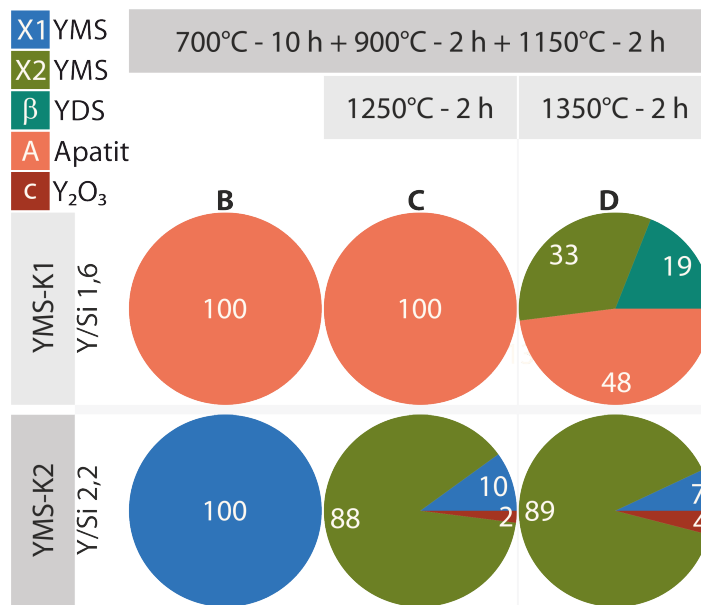
Abbildung 87 zeigt die Diffraktogramme der XRD-Messungen aller vier Zustände von Probe YMS-K2. Im *as-coated* Zustand (A) war die Schicht noch amorph, Variante B war nach einer dreistufigen Glühung von 700°C bis 1150°C kristallin. Die gefundenen Peaks sind der X1-YMS-Phase zuzuordnen. Weitere Glühungen für 10 h bei 1250°C (C) bzw. bei 1350°C (D) führten zu identischen Phasentransformationen. Nach diesen beiden Glühungen wurden auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur hauptsächlich Peaks der Hochtemperaturphase X2-YMS detektiert. Zusätzliche Peaks konnten als X1-YMS-Polymorph und Yttriumoxid identifiziert werden. Letzteres hatte jedoch im hier gezeigten Ausschnitt keine Reflexe.

**Abbildung 87** Diffraktogramme der in Tabelle 43 aufgeführten Varianten YMS-K2-A bis -D im Bereich von 22° - 34° 2θ

In Abbildung 88 sind die Phasenanteile beider YMS-Varianten in Abhängigkeit von ihrer Glühhistorie dargestellt. Die Phasenzusammensetzung beider Varianten unterschied sich deutlich voneinander, hier konnte also ein signifikanter Effekt der Stöchiometrie beobachtet werden. Beide Varianten B waren nach der dreistufigen Glühung bis 1150°C einphasig. YMS-K1 bestand aus der metastabilen Apatitphase, YMS-K2 aus dem X1-YMS-Polymorph. Somit bestanden



beide Schichten aus unerwünschten Phasen. Eine weitere Glühung bei 1250°C für 2 h führte bei YMS-K1 zu keiner Veränderung, während sich YMS-K2 zu großen Teilen in die gewünschte X2-Phase umgewandelt hatte. Zu kleinen Teilen (10 Vol.-%) konnte noch immer die X1-Phase nachgewiesen werden. Unsicher ist, ob sich diese Phase beim Abkühlen auf RT erneut bildete oder ob sich ein Teil der ursprünglichen X1-Phase noch nicht umgewandelt hatte. Zusätzlich konnte noch ein kleiner Prozentsatz an c-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detektiert werden. Die Zusammensetzung änderte sich auch nicht, wenn anstelle von 1250°C bei 1350°C geblüht wurde (YMS-K2-D). Bei Variante YMS-K1 löste sich nach 2 h bei 1350°C die Hälfte des metastabilen Apatits zu ungleichen Teilen in das X2-YMS-Polymorph und in das β-YDS-Polymorph auf.



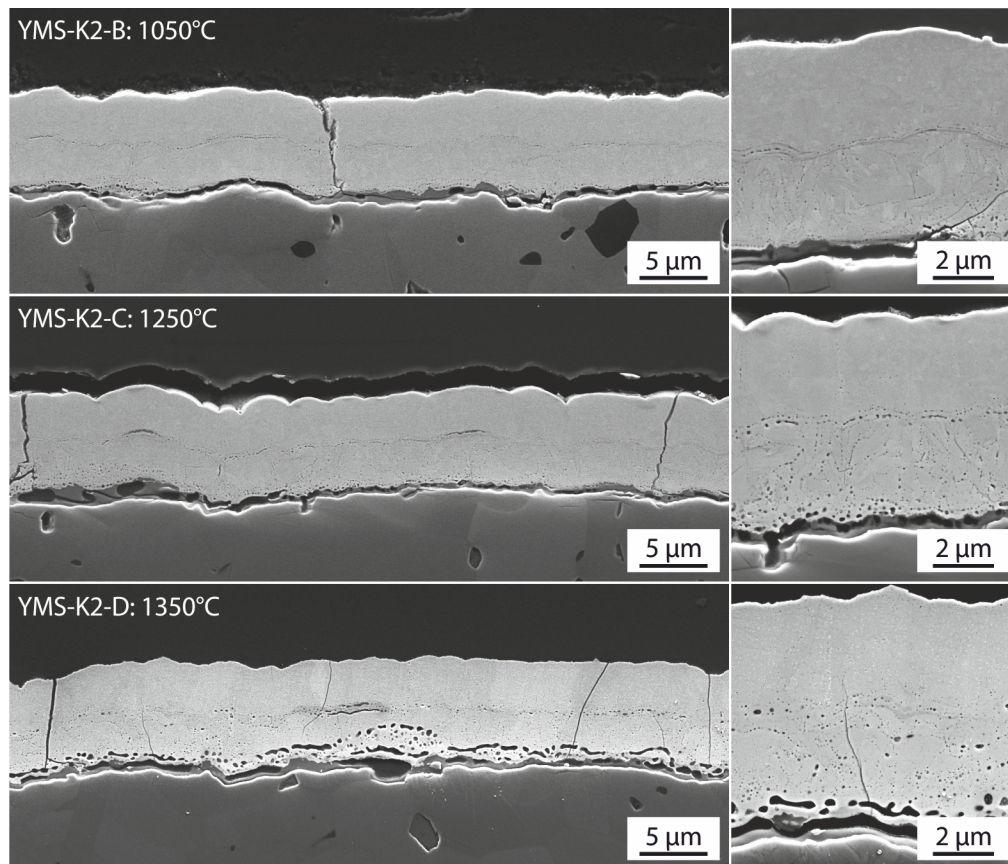
**Abbildung 88** Aus XRD-Analysen berechnete Volumenanteile der Phasen von Variante YMS-K1 und -K2 (Tabelle 43)

#### 7.4.1 Mikrostruktur der Variante YMS-K2

Neben der Phasenzusammensetzung ist die Mikrostruktur der YMS-Lage entscheidend für deren Funktionalität als Wasserdampfbarriere. Wie erwähnt, bringen der im Vergleich zum Substrat und restlichen EBC-System hohe CTE sowie Volumensprünge bei Phasenumwandlungen Herausforderungen mit sich, wenn das Ziel eine an Poren und vertikalen Rissen arme Schicht ist. Weil eine Schicht mit einer Zusammensetzung ähnlich der von Variante YMS-K1 sehr ungünstig hinsichtlich der Phasenbildung scheint, wurde hier nur die Mikrostruktur der Variante YMS-K2 untersucht. Da diese zwei Bereiche mit unterschiedlichen Kationenverhältnissen von  $c_Y/c_{Si} = 2,12$  (unten) und  $c_Y/c_{Si} = 2,4$  (oben) hatte (Tabelle 42), konnte der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Mikrostruktur an einer Variante untersucht werden.

Die REM-Aufnahmen in des *as-coated*-Zustands und der Glüh Schritte nach 700°C bzw. 900°C zeigten keine mikrostrukturellen Besonderheiten, weshalb sie hier nicht gezeigt werden. Bis auf nanometergroße Poren waren die Schichten dicht, stellenweise durchzogen vertikale Schrump-

fungsrisse die gesamte Schichtdicke. In Abbildung 89 sind REM-Aufnahmen der Variante YMS-K2 in den Zuständen C - E zu sehen.



**Abbildung 89** REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen der Varianten YMS-K2-B, -C, -D auf SiC-Substrat; der Bereich nah am Interface zeigt eine Reaktion zwischen YMS mit dem aus SiC gebildeten  $\text{SiO}_2$  zu YDS, die Mikrostruktur dieser Reaktionszone wurde deshalb außer Acht gelassen.

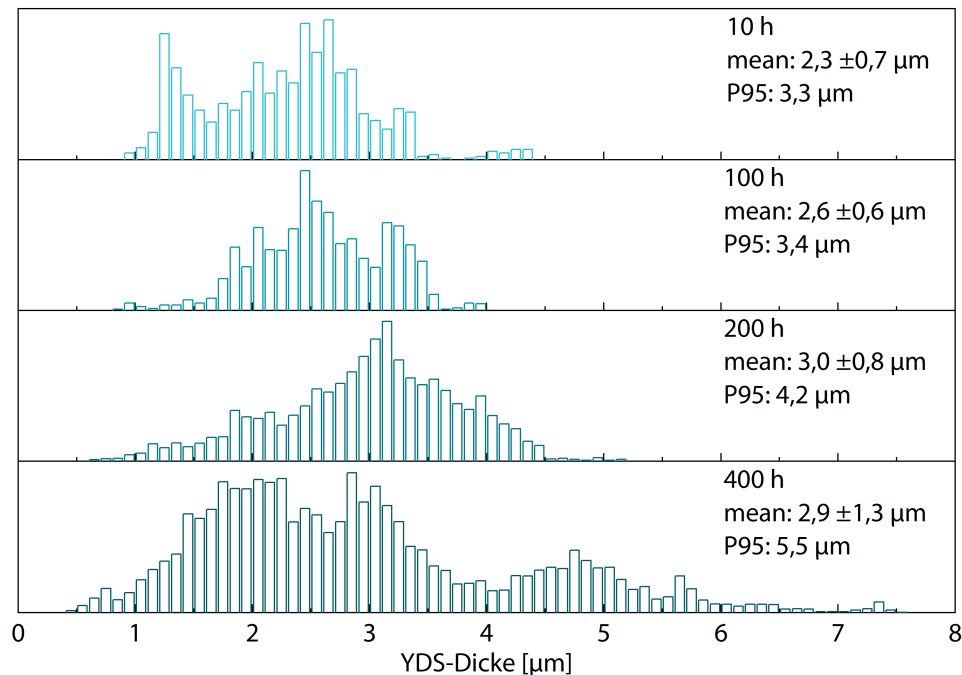
Bei allen drei Varianten waren Unterschiede in der Mikrostruktur zwischen dem unteren und dem oberen Teil der Schicht sichtbar. Breite vertikale Risse entstanden bei der Glühung bei 1050°C für 4 h. Im unteren Bereich bildeten sich entlang der Korngrenzen Bänder sehr feiner Poren. Diese waren im oberen yttriumreicheren Bereich nicht sichtbar. Diese Beobachtung wurde auch an den Varianten C und D gemacht. Bei beiden blieb die obere Schicht dicht Stattdessen ließen sich – besonders bei Variante D – fein verteilte, helle Ausscheidungen ausmachen, die vermutlich Yttriumoxid waren. Die Poren im unteren Bereich der Schichten vergrößerten sich mit steigender Temperatur.

#### 7.4.2 Grenzflächenreaktion zwischen Silizium und YMS

Für die Auslegung der YDS-Lagendicke aus thermochemischer Sicht wurde an der Probe YMS-Si (Kapitel 4.3.4) eine isotherme Auslagerung bei 1250°C an Luft durchgeführt. Daran wurde die Ausdehnung der gebildeten YDS-Schicht analysiert, die Resultate sind in Abbildung 90 dargestellt. Bereits nach zehn Stunden bildete sich eine Reaktionszone aus. Wie gut zu erkennen ist, dehnte sie sich bis nach 200 h langsam und gleichmäßig aus. Nach 400 h ließ sich eine Auftei-



lung der Schichtdickenverteilung beobachten, wie an der Aufspaltung des Histogramms zu erkennen ist. Damit gab es Bereiche in denen die Reaktionszone deutlich breiter war, der finale P95-Wert (95 % der gemessenen Werte sind kleiner) lag bei 5,5  $\mu\text{m}$ . An den Stellen, wo das YDS besonders dick wurde befanden sich gehäuft große, vertikale Poren. Diese stellen einen Diffusionspfad für Sauerstoff in die Schicht und gleichzeitig für Siliziumoxid in Richtung YMS dar.



**Abbildung 90** Dicke des am Interface zwischen Si und YMS gebildeten YDS nach isothermer Auslagerung bei 1250°C (Probe YMS-Si, Kapitel 4.3.4)

## 7.5 Diskussion zur Konditionierung amorpher RE-Si-O-Schichten

Die Abschnitte zum Oxidationsverhalten von substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten, zur Entstehung der verschiedenen YDS-Polymorphe und deren Mikrostruktur sowie zur Konditionierung von YMS-Schichten werden in diesem Abschnitt zunächst separat diskutiert. Abschließend wird eine hinsichtlich Phasenbildung und Mikrostruktur optimale Herstellungsrouten abgeleitet und ein Ausblick für vielversprechende Nachfolgeexperimente zur weiteren Optimierung gegeben.

### 7.5.1 Diskussion zum Oxidationsverhalten von substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten

Ziel dieser Untersuchung war eine Glühbehandlung zur Nachoxidation von Mono- und Disilikaten zu finden, bei der sich noch keine RE-Silikate bilden. Dies würde ein temporäres, ungünstiges Verhältnis von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SiO}_2$  bewirken, dass wiederum zur verstärkten Ausbildung nachteiliger Phasen (z.B. Apatit oder X1-YMS) führt.

Das Pulver der substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten gewann circa 12 % an Masse (Abbildung 71 – links). Diese Zunahme ist der Oxidation zuzuschreiben. Der Oxidationsmechanismus der hier untersuchten Schichten könnte denen von Seltenerdensiliziden ähneln. Hierzu existieren jedoch nur wenige Untersuchungen [199-201]. Die Oxidation der Yttriumsilizide wurde von *Golden et al.* [202] 2017 detaillierter untersucht. Ihr Fokus war die Optimierung der Schmelzinfiltration für die Matrix Herstellung von SiC/SiC-CMC. Die TGA-Messung legt nahe, dass die Oxidation des unedlen Yttriums zuerst einsetzte und die des Siliziums erst bei höheren Temperaturen begann. Auch die Oxidationskinetik der Schichten unterschied sich zwischen YMS und YDS (Abbildung 72). Der höhere Yttriumgehalt (mehr unedles Metall) führte zu einer enorm beschleunigten Oxidationskinetik, die schon bei niedrigeren Temperaturen (700°C) abgeschlossen war. Dieser Zusammenhang wurde von *Opila et al.* [202] identisch beschrieben. Für REMS-Schichten genügt demnach eine zehnstündige Glühung bei 700°C, wenn man dickere Schichten von >10 µm für die späteren EBC-Deckschichten zu Grunde legt.

Die TGA-Messung flachte bei etwa 1035°C ab, sodass bei dieser Temperatur die Oxidation des Yttriums abgeschlossen war und ab hier nur noch die Oxidation des verbliebenen Siliziums zur Massenänderung beitrug. Die Sauerstoffpermeabilität von Yttriumoxid und YMS ist sehr viel höher als die von SiO<sub>2</sub>. Ergebnisse von *Ogura et al.* [203] bei 1700 - 1900 K ergaben Werte, die um zwei Größenordnungen höher lagen. Sie wurden von *Golden et al.* [202] bei 1000°C auf den Faktor 3,4 - 34 und bei 1200°C auf den Faktor 1,1 - 14 abgeschätzt. Besonders bei niedrigeren Temperaturen ist die Oxidation der RE-Metalle also um ein Vielfaches höher.

Verlängert man im Vergleich zur DSC-TGA-Messung die Zeit, der die Schicht einer bestimmten Temperatur ausgesetzt ist, verringert sich auch für die YDS-Schicht die Temperatur, bis zu der die Oxidation vollständig abgeschlossen sein kann. Die Oxidation der YDS-Schicht setzte bei 700°C ein und war bei 900°C abgeschlossen, darüber hinaus gab es keine weitere Oxidation. Dies deckt sich als minimale Aktivierungstemperatur für die Oxidation von Yttrium mit dem ersten Anstieg der TGA-Messung. Da die YDS-Schicht langsamer oxidierte als die YMS-Schicht, müssen für die Nachoxidation die Temperaturen und die Haltezeiten verlängert werden. Aus den nachfolgenden Kristallisationsversuchen ergab sich, dass die dreistufige Glühung mit einer Starttemperatur von 750°C günstiger war als die einstufige Glühung bei 900°C für 15 h. Eine direkte Glühung bei 900°C kann schädlich sein, da der CTE der nicht oxidierten Metalle sehr hoch ist (Y:  $11 \cdot 10^{-6}/K$ ; Tabelle 7) und die thermisch induzierten Spannungen möglichst gering gehalten werden sollten. Fraglich ist allerdings, ob die Y-Kationen in ihrer metallischen Form oder aber lose gebunden in einer amorphen Y-Si-O-Verbindung vorliegen.

Aus prozesstechnischer Sicht ist zudem zu diskutieren, inwieweit die Herstellung von substöchiometrisch oxidierten Schichten sinnvoll ist. Wären sie vollständig oxidiert, könnte auf die komplexe Nachoxidation verzichtet werden. Es gibt allerdings auch Aspekte, die für die Nutzung von diesen Schichten sprechen. Durch die nachträgliche Oxidation kann möglicherweise der Schwindung durch Kristallisation, Phasenbildung und Sintern entgegengewirkt werden. Zudem ist die Schichtrate bei der Abscheidung substöchiometrisch oxidierten Schichten nochmals höher (bis zu 40 %) als bei der Abscheidung keramischer Schichten im Oxidmodus.

### 7.5.2 Diskussion zur Kristallisation und Phasenbildung von Y-Si-O-Schichten

In der Literatur herrscht kein einheitliches Bild über die Temperaturbereiche, bei denen sich die Polymorphe des YDS bilden. Der Vorteil der hier durchgeführten Untersuchungen gegenüber den bisher vorliegenden Daten ist die chemische Reinheit der Schichten und die homogene Verteilung der Elemente. Hierdurch verkürzen sich Diffusionswege im Vergleich etwa zu Pulvermischungen erheblich. Die bisher bekannten Untersuchungen wurden an Materialien durchgeführt, die aus Sol-Gel-Verfahren, durch hydrothermale Synthese oder Pulvermischungen gewonnen wurden [107]. Die Ergebnisse der Glühstudien zur Phasenbildung bei YDS und YMS werden im Folgenden diskutiert.

#### Einfluss der Glühbehandlung auf die YDS-Phasenbildung

Die Niedrigtemperaturphase  $\gamma$ -YDS ist in der Literatur bisher nur wenig untersucht worden. Einphasig wurde sie bisher nur von *Becerro et al.* [204] über die hydrothermale Synthese hergestellt. Ohne die Anwesenheit kleiner Mengen an Fremdkationen – hier  $\text{Al}^{3+}$  – war es unmöglich diese Phase herzustellen. Das  $\gamma$ -YDS wurde nach sechs Tagen Glühung bei  $365^\circ\text{C}$  erhalten. Fast ohne  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen (0,3 Gew.-%) lag dort neben dem  $\gamma$ -YDS-Polymorph noch die Hochtemperaturphase  $\delta$ -YDS vor. Yttriumtargets enthalten herstellungsbedingt sehr geringe Anteile an CaF, weshalb auch die abgeschiedenen Y-Si-O-Schichten Verunreinigungen mit Ca und F in Höhe von 0,1 - 0,2 At.-% enthielten. Da dieser Anteil aber unterhalb der 0,3 Gew.-% Fremdkationen liegt, wie ihn *Becerro et al.* bei der Entstehung der  $\delta$ -YDS-Phase hatten, kann ein Einfluss dieser Verunreinigung auf die Phasenbildung nahezu ausgeschlossen werden. In dieser Arbeit wurde bis  $900^\circ\text{C}$  keine Kristallisation in der  $\gamma$ -YDS-Struktur beobachtet. Verglichen mit den sechs Tagen war die akkumulierte Glühdauer von 30 h erheblich kürzer. Eine Kristallisation bei fortgesetzter Dauer kann also nicht ausgeschlossen werden, doch wäre dies für die technische Anwendung ein nicht praktikabler Zeitrahmen.

Für den Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Temperaturen für die Entstehung der YDS-Polymorphe mit den Literaturwerten werden die übrigen Phasen außer Acht gelassen. Der Einfluss der Kationenverhältnisse wird also an dieser Stelle nicht betrachtet, sondern später im Hinblick auf die optimale Konditionierung der Schichten diskutiert. Zusätzlich wird von vollständig oxidierten Schichten ausgegangen. In Kapitel 2.4.1 sind in Abbildung 5 die in der Literatur zu findenden Stabilitätsbereiche der einzelnen YDS-Polymorphe dargestellt.

Bei Variante YDS-K1 kristallisierte die Schicht nach 2 h bei  $1150^\circ\text{C}$  zu  $\alpha$ -YDS. Diese Temperatur liegt laut Literatur am unteren Ende der Umwandlungstemperatur von  $\alpha$ -YDS zu  $\beta$ -YDS, die je nach Quelle im Intervall von  $1140^\circ\text{C}$  bis  $1300^\circ\text{C}$  liegt [106, 107]. Bei dieser Variante fand die  $\alpha$ -YDS zu  $\beta$ -YDS Umwandlung zwischen  $1150^\circ\text{C}$  und  $1250^\circ\text{C}$  statt, da nach 10 h bei  $1250^\circ\text{C}$  ausschließlich  $\beta$ -YDS detektiert wurde. Die Umwandlungstemperatur kann also mit  $1200 \pm 50^\circ\text{C}$  angegeben werden. Dies deckt sich sehr gut mit früheren Ergebnissen von *Felsche* [106] sowie von *Ito et al.* [114]. Eine Glühung dieser Variante bei  $1350^\circ\text{C}$  für 10 h resultierte in einem zweiphasigen Gefüge. Zu einem Großteil (70 Vol.-%) bestand die Schicht aus  $\beta$ -YDS und zu

30 Vol.-% aus  $\gamma$ -YDS. Hieraus lässt sich schließen, dass bei 1350°C  $\gamma$ -YDS das stabile Polymorph ist, die Umwandlung aber langsam von statten geht und noch nicht abgeschlossen war. Die hier gefundene Umwandlungstemperatur kann also mit  $1300 \pm 50^\circ\text{C}$  angegeben werden. Dies entspricht am ehesten den Beobachtungen von *Felsche* [106], der diese Umwandlung bei  $1350 \pm 30^\circ\text{C}$  sah. Für diese Arbeit sind primär die Entstehung des  $\beta$ -YDS und die Vermeidung des  $\alpha$ -YDS von Interesse. Bei Variante YDS-K1-B hatte sich das  $\alpha$ -YDS-Polymorph gebildet. Mit 3 K/min war die Aufheizrate sehr gering, weshalb die Temperatur im Stabilitätsbereich des  $\gamma$ -YDS von 900°C bis 1000°C (theoretisch) ausreichend lang gehalten wurde [204]. Eine Erklärung für die  $\alpha$ -YDS-Formation ist die nicht abgeschlossene Oxidation des Siliziums im Bereich  $T > 900^\circ\text{C}$ . Da diese Schicht nachträglich nur für 10 h bei 700°C oxidiert wurde und Silizium erst bei höheren Temperaturen substantiell oxidiert, stand nicht ausreichend  $\text{SiO}_2$  zur Reaktion bereit. Gestützt wird diese Annahme durch die Resultate der Glühungen der Proben YDS-K2-B und -C sowie YDS-K4-E und -F. Die Proben YDS-K2-B und -C wurden ähnlich hergestellt wie die eingangs beschriebene Probe YDS-K1-C. Die beiden Proben von Variante YDS-K2 wurden unterschiedlich stark nachoxidiert; zunehmend von: YDS-K2-B  $\rightarrow$  YDS-K2-C. Variante K2-B bestand nach zehn Stunden bei 1250°C zu circa 60 Vol.-% aus  $\beta$ -YDS und zu etwa gleichen Teilen aus  $\gamma$ -YDS und  $\alpha$ -YDS. Die Nachoxidation hatte hier teilweise genügt, um  $\gamma$ -YDS beim Aufheizen bilden zu können. Da aber entweder die Heizrate von 5 K/min zu hoch war, als dass die Kristallisation im Stabilitätsbereich abgeschlossen werden konnte oder die Nachoxidation noch nicht abgeschlossen war, bildete sich zusätzlich  $\alpha$ -YDS. Variante K2-C wurde vollständig oxidiert und ebenfalls mit 5 K/min auf 1250°C aufgeheizt. Hier wurde  $\beta$ -YDS als einziges Polymorph gefunden. Dies erlaubt folgende Schlussfolgerung: Durch die vollständig abgeschlossene Nachoxidation konnte sich im Intervall  $900^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$  ein vollständiges  $\gamma$ -YDS-Gefüge ausbilden. Da dieses laut *Becerro et al.* [204] bereits ab  $1050 \pm 50^\circ\text{C}$  in das gewünschte  $\beta$ -YDS umwandelt, war die Phasenumwandlung nach 10 h bei 1250°C bereits vollständig abgeschlossen. Da die Probe zu keinem früheren Zeitpunkt analysiert wurde, kann über die exakte Entstehung nur spekuliert werden – eine HT-XRD-Messung einer dreistufig nachoxidierten Variante könnte hierüber Aufschluss geben.

Zum weiteren Verständnis beitragen können die zwei- bzw. zehnstündige Glühung der Proben YDS-K4-E und -F. Diese Schichten waren bereits nach der Beschichtung nahezu vollständig oxidiert, somit lagen zu jedem Zeitpunkt ausreichend Oxide beider Kationen für die Silikatformation vor. Auch diese Schichten waren nach einer Glühung bei 900°C amorph. Beim weiteren Aufheizen mit 5 K/min bis 1250°C bildete sich die  $\gamma$ -YDS Phase auch ohne die Anwesenheit von Fremdkationen aus. Dies steht im klaren Gegensatz zu den bisherigen Erkenntnissen der Forschung. Nach zwei Stunden bei 1250°C bestand die Schicht noch zu großen Teilen (85 Vol.-%) aus  $\gamma$ -YDS und war nur zu geringen Teilen in  $\beta$ -YDS umgewandelt. Die Kinetik der Umwandlung scheint also nicht besonders schnell zu sein, d.h. dass die Phasen nicht spontan ineinander umwandeln. Nach zehn Stunden war die Umwandlung abgeschlossen, so dass die Schicht einzig aus  $\beta$ -YDS bestand. Bei welcher genauen Temperatur die  $\gamma$ -Phase gebildet wird und ab wann sie in  $\beta$ -YDS umwandelt könnte mittels HT-XRD bestimmt werden.

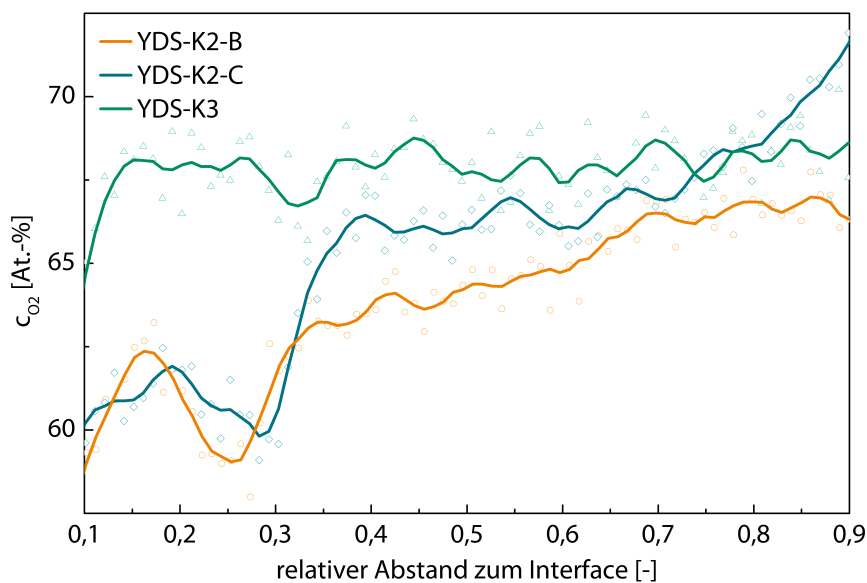
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Art der Glühbehandlung zur Konditionierung von YDS-Schichten erdacht, das *rapid annealing* mit Heizraten von  $\sim 1000$  K/min. Vergleicht man die so für zwei Stunden bei  $1250^\circ\text{C}$  geglühten Proben YDS-K2-E und YDS-K3 mit der Probe YDS-K4-E (5 K/min), so fand sich bei beiden RA-Proben kein  $\gamma$ -YDS und kein  $\alpha$ -YDS, sondern ausschließlich  $\beta$ -YDS. Da gezeigt werden konnte, dass die Umwandlung der Niedrigtemperaturphasen in  $\beta$ -YDS nicht innerhalb von 2 h bei  $1250^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist, kann davon ausgegangen werden, dass mit dieser neuen Glühbehandlung die Bildung unerwünschter Phasen vollständig unterdrückt werden kann. Der gleiche Effekt konnte bei der vollständig oxidierten Variante YDS-K4-C beobachtet werden, bei der zuvor ebenfalls die dreistufige Glühung bis  $900^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde. Wurde dies ausgelassen, bildete sich ein dreiphasiges Gefüge aus  $\gamma$ -YDS,  $\alpha$ -YDS und  $\beta$ -YDS, welches nach 100 h FCT schlussendlich ebenfalls vollständig in der thermodynamisch stabilen  $\beta$ -YDS-Phase vorlag. Die Schichten wurden rotierend zwischen zwei Quellen hergestellt. Eine längere Glühung bei Temperaturen unterhalb von  $900^\circ\text{C}$  bedeutet gleichzeitig mehr Diffusion. Somit kann die anfänglich vorhandene Lagenstruktur aufgelöst und das Gefüge homogenisiert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass erst die dreistufige Glühung bis  $900^\circ\text{C}$  die Verteilung der Elemente in der Schicht homogenisiert und sich evtl. bereits erste Keime bilden. Hierdurch wird sichergestellt, dass die thermodynamische günstigste Reaktion  $\text{amorph} \rightarrow \beta\text{-YDS}$  beim RA vollständig abläuft.

Sowohl für die substöchiometrisch oxidierten, wie auch für die vollständig oxidierten Y-Si-O-Schichten wurden Glühbehandlungen gefunden, die einzig  $\beta$ -YDS entstehen lassen, ohne dass sich temporär  $\alpha$ -YDS bildet. Zusätzlich muss auch die Mikrostruktur der so gebildeten Schichten der angedachten Funktion zuträglich sein. Dieser Aspekt wird in Kapitel 7.5.3 diskutiert.

### **Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die YDS-Phasenbildung**

Insgesamt wurden vier verschiedene YDS-Varianten auf verschiedenen Weisen geglüht. Je nach Abfolge der Glühungen oder chemischer Zusammensetzung können sich neben YDS zusätzliche Phasen bilden. Bei den Varianten YDS-K1 bis YDS-K3 – in der Z400 hergestellt – bildete sich, im Gegensatz zu den Varianten aus der IMPAX YDS-K4, zum Teil die Apatitphase aus. Die Zusammensetzung von Apatit liegt zwischen YDS und YMS (Abbildung 3). Bei den Varianten YDS-K1 und -K2 lag das Kationenverhältnis  $c_Y/c_{Si} < 1$ , also auf der dem YMS abgewandten Seite. Hier würde man nicht erwarten, dass die Apatitphase auftritt. Vergleicht man die drei Proben YDS-K1-B, YDS-K2-B und -C miteinander, gibt es in dieser Reihe einen von 30 Vol.-% (K1-B) über 18 Vol.-% (K2-B) bis auf 10 Vol.-% (K2-C) abnehmenden Apatitanteil (Abbildung 75 und Abbildung 77). Er korreliert mit der Dauer der Nachoxidation, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass die einstufige Nachoxidation bei  $900^\circ\text{C}$  für 15 h nicht ausreicht, um das Sauerstoffdefizit des Siliziums vollständig auszugleichen. Wie die Oxidationsuntersuchungen zeigten und von Golden et al. [202] bekannt ist, verringert ein höherer Siliziumanteil die Oxidationsgeschwindigkeit der Schicht, weshalb nach 10 h bei  $700^\circ\text{C}$  bei Variante YDS-K1 nur ein Teil des Siliziums oxidiert war und damit weniger  $\text{SiO}_2$  für die Reaktion zur Bildung von Yttriumdisilikat zur Verfügung stand. Die Ergebnisse aus den EDX-Linescans bestätigen dies (Abbildung 91). Der die Oxidation verlangsamende Einfluss des Silizium(-oxid)s wird hier gut sichtbar. Selbst nach

15 h Glühung bei 900°C (orange) war die Schicht – besonders in Substratnähe – nicht vollständig oxidiert. Dies verbesserte sich durch die dreistufige Oxidation (blau) etwas. Daher war bei der Probe YDS-K2-B der Apatitanteil im Vergleich zur Probe YDS-K2-C fast doppelt so hoch (Abbildung 77). Außerdem bewirkte die längere Glühung bei YDS-K2-C eine Homogenisierung der Schicht, die nach der Abscheidung aus Y-O/Si-O-Nanolagen bestand. Durch die längere Nachoxidation bildete sich bei YDS-K2-C nur  $\beta$ -YDS als einziges Polymorph. Vergleicht man die dreistufig nachoxidierten Proben YDS-K2-C ( $c_Y/c_{Si} = 0,93$ ) und YDS-K3 ( $c_Y/c_{Si} = 1,17$ ) miteinander, fällt der durchweg höhere Sauerstoffgehalt der Si-ärmeren Schicht (grün) auf. Dies verdeutlicht sich durch den deutlichen Abfall bei  $x < 0,3$  der Varianten YDS-K2. An dieser Stelle war der Si-Gehalt durch Prozessschwankungen deutlich erhöht, wodurch die Oxidation nochmals verlangsamt wurde.



**Abbildung 91** Mit EDX-Linescans gemessene  $c_{O_2}$  durch YDS-K2-B, -C und YDS-K3 vom Interface zur Oberfläche nach der Nachoxidation

Bei Variante YDS-K3 entstand die Apatitphase ebenfalls zu einem größeren Teil. Verglichen mit der identisch geglühten Variante YDS-K3-E (5 Vol.-%) war der Apatitanteil der YDS-K3-Variante um den Faktor 2,5 höher (13 Vol.-%). Dies ist dem (gewollten) Yttriumüberschuss dieser Probe zuzuschreiben. Somit wird die teilweise Apatitformation thermodynamisch begünstigt. Abzuwägen bleibt, ob die Vermeidung der Apatitphase zielführend ist, wenn dafür ein  $SiO_2$ -Überschuss in der Schicht vorliegt. Geht man davon aus im Herstellungsprozess nie die exakte Kationenstöchiometrie von  $c_Y/c_{Si} = 1$  zu treffen muss abgewogen werden, welche Abweichung welche Konsequenzen für die späteren Schichteigenschaften hat. Dafür muss die Frage beantwortet werden, welche zusätzlichen Phasen neben  $\beta$ -YDS die Funktionalität der Schicht im geringsten Maße mindern. Ein  $SiO_2$ -Überschuss kann aus mechanischer Sicht sehr ungünstig sein. Zudem bildeten sich auf den Proben mit  $SiO_2$ -Überschuss bis zu 1 mm große Glasblasen (Abbildung 80). Da dies als äußerst schädlich einzuordnen ist, sollte ein Yttriumüberschuss in

der Schicht vorliegen. Die finale Beurteilung findet statt, wenn auch die Mikrostrukturen der YDS-Schichten in die Bewertung miteinbezogen werden (Kapitel 7.5.3).

### **Einfluss von Chemie und Glühbehandlung auf die YMS-Phasenbildung**

Nach aktuellem Kenntnisstand bildet sich bei Temperaturen bis 900°C das X1-YMS-Polymorph und oberhalb das X2-YMS-Polymorph [115]. Auch bei eigenen Voruntersuchungen an einer YMS-Schicht, die mittels HF-Magnetronspattern vom keramischen Target abgeschieden wurde, konnte mittels HT-XRD diese Temperatur für die Kristallisation gefunden werden. In dieser Arbeit wurden zwei substöchiometrisch oxidierte YMS-Varianten mit unterschiedlicher Kationenstöchiometrie untersucht (Tabelle 42). Beide wurden drei identischen Glühbehandlungen unterzogen (Tabelle 43). Die Ergebnisse aus den Oxidationsexperimenten ergaben, dass der hohe Yttriumanteil die Oxidation der Schicht gegenüber den YDS-Schichten erheblich beschleunigt und die dafür benötigte Temperatur auf 700°C reduziert (Abbildung 72 – rechts). Dies ist insofern vorteilhaft, als dass sich die Schichten nachträglich oxidieren lassen, ohne dass sich in großem Maße kristallines Yttriumoxid bildet, was wegen seines hohen CTEs ungünstig ist. Die XRD-Messungen ergaben für beide Varianten nach einer Glühung bis 1150°C eine unterschiedliche Phasenzusammensetzung. Variante YMS-K1-B ( $c_Y/c_{Si} = 1,6$ ) bestand vollständig aus Apatit und Variante YMS-K2-B ( $c_Y/c_{Si} = 2,2$ ) aus dem X1-Polymorph. Yttriumoxid wurde hier nicht detektiert. Dass sich bei Variante K1-B Apatit bildete ist aus zwei Gründen naheliegend. Aus thermochemischer Sicht ist diese Kationenstöchiometrie sehr nah an der Apatitphase, also zwischen YDS und YMS. Aus thermodynamischer Sicht ist die Kristallisation in der metastabilen Phase zudem günstig und wurde auch von *Mechnich* et al. [63] für Schichten mit reiner YMS-Zusammensetzung bis zu Temperaturen von  $1150 \pm 50^\circ\text{C}$  gefunden. In dieser Arbeit hatte die Apatitphase bis zu deutlich höheren Temperaturen Bestand. Nach 2 h Glühung bei 1250°C war die Zusammensetzung noch unverändert. Die Auflösung des metastabilen Apatits setzte erst bei 1350°C ein. Nach 2 h bestand die Schicht noch zu knapp 50 Vol.-% aus Apatit, zu etwa einem Drittel aus der gewünschten X2-Phase und zu 20 Vol.-% aus dem  $\beta$ -YDS-Polymorph. Es lässt sich also festhalten, dass die Apatitphase bis zu höheren Temperaturen stabilisiert wird, wenn die chemische Zusammensetzung dies begünstigt. Die Auflösung findet nur langsam und nicht spontan statt. Dass sich als Nebenprodukt zu nicht unerheblichem Anteil das  $\beta$ -YDS bildete ist hinsichtlich eines gut zum System passenden CTE positiv zu bewerten. Da dessen Wasserdampfstabilität jedoch um den Faktor einhundert geringer als die des YMS ist [103], schadet es der Funktionalität der Decklage. Weshalb sich bei 1350°C dieses YDS-Polymorph und nicht das theoretisch stabile  $\gamma$ -YDS bildete konnte nicht geklärt werden. Für die Herstellung von YMS-Schichten sollte also ein Yttriumüberschuss in der Schicht vorliegen, damit eine möglichst reine X2-YMS Schicht entsteht.

Wie zuvor erwähnt, bildete sich bei Variante YMS-K2-B bis 1150°C das X1-YMS. Dies ist verwunderlich, da sich bei dieser Temperatur theoretisch das X2-YMS-Polymorph bilden sollte. Die XRD-Messungen beider YMS-Varianten nach der vierstündigen 900°C-Glühung ergaben, dass die Schichten noch (röntgen-)amorph waren. Als die Probe YMS-K2-B anschließend auf 1150°C mit 3 K/min aufgeheizt und dort für zwei Stunden geglüh wurde, wurde das X1-

Polymorph detektiert. Die Heizrate war bei dieser erneuten Glühung zu gering, um die X1-YMS-Formation zu unterbinden. *Mechnich* et al. [63] fanden nach bereits einstündiger Glühung bei 1100°C Teile der X2-Phase, so dass diese auch hier erwartet wurde. Dass sie hier nicht gemessen wurde, wird vermutlich nicht an der bekannten reversiblen Natur der Umwandlung beider Polymorphe liegen, da dieser Effekt auch bei *Mechnich* et al. [63] und bei *Leisner* et al. [64] nicht beobachtet wurde. Eine einmal gebildete X2-YMS-Phase sollte also auch bei RT stabil sein. Das bedeutet, dass das für das YDS genutzte *rapid annealing* doch dazu dienen könnte, die Bildung des X1-YMS zu unterdrücken. Daher wurde in Kapitel 8 die YMS-Schicht, die mit der Z400 hergestellt wurde nach der Nachoxidation ebenfalls im TWO kristallisiert.

Bei einer weiteren Glühung bei 1250°C bzw. bei 1350°C für 2 h war die YMS-K2-Schicht fast vollständig in das gewünschte X2-Polymorph umgewandelt. Die Umwandlungstemperatur kann also mit  $1200 \pm 50^\circ\text{C}$  angegeben werden. Trotz des nominell großen Yttriumüberschuss machte freies c- $\text{Y}_2\text{O}_3$  nur einen geringen Anteil an der Schicht aus. Nicht ausgeschlossen werden kann, dass es am Interface zum SiC mit dem dort gebildeten  $\text{SiO}_2$  teilweise zu YDS reagiert. In Abbildung 89 ist dieser Effekt bei Variante YMS-K2-D besonders gut zu erkennen. Wie aus der Untersuchung zum YMS-Si-Interface (Abbildung 90) zu erwarten, hatte das YDS eine Dicke von circa  $0,5 \mu\text{m}$ . Dies wäre bei der Verwendung einer YDS-Zwischenschicht nicht möglich gewesen. Deshalb muss angenommen werden, dass im mehrlagigen Schichtsystem freies  $\text{Y}_2\text{O}_3$  im YMS vorläge, wie bei Variante YMS-K2-D im oberen Segment der Schicht zu erkennen war. Dies würde sich ungünstig auf die thermomechanisch induzierten Spannungen auswirken, was jedoch nicht nachgewiesen wurde. Aus Sicht der Schutzwirkung vor Wasserdampfkorrosion wäre ein kleiner  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Überschuss vorteilhaft. Da bei beiden Varianten YMS-K2-C und -D der fast gleiche Anteil an X1-YMS berechnet wurde, könnte durch die langsame Abkühlrate beim Abkühlen auf RT doch ein geringer Anteil in X1-YMS umgewandelt worden sein. Inwieweit dies bei den höheren Abkühlraten des FCT auch auftritt, zeigen die Resultate in Kapitel 8.

### 7.5.3 Diskussion zur Ausbildung der Mikrostruktur von Y-Si-O-Schichten

Die Mikrostruktur der YDS- und YMS-Schichten nach der Glühbehandlung zur Konditionierung hängt von mehreren Faktoren ab. Hierzu zählen das Kationenverhältnis von Yttrium zu Silizium, die initiale Sauerstoffsättigung und die Abfolge der Glühbehandlung. Ausgangspunkt ist immer die amorphe Y-Si-O-Schicht in der bekannten kolumnaren Blumenkohlstruktur, wie sie auch für reine Si-Schichten (etwa Variante S1, Kapitel 5.1.1) beschrieben wurde. Diese Struktur lässt sich in Abbildung 83 an Variante YDS-K4-A gut erkennen. In Folge der Glühbehandlung werden verschiedene, die Mikrostruktur verändernde Prozesse, ausgelöst. Im ersten Schritt werden die Konstituenten – falls noch nicht geschehen – oxidiert. Im zweiten Schritt erfolgen die Kristallisation und Phasenbildung und eventuelle Phasenumwandlungen.



## **Einfluss der Nachoxidation auf die Mikrostruktur**

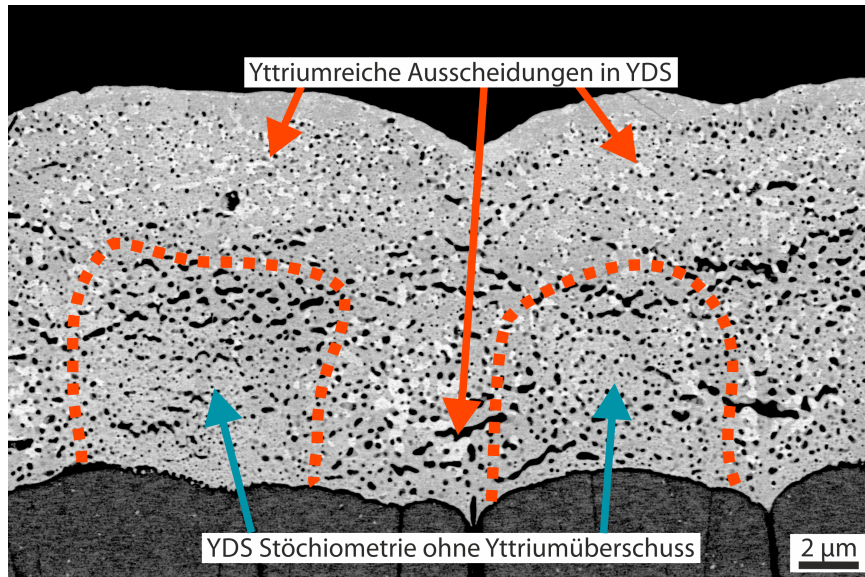
Bei den substöchiometrisch oxidierten YDS- und YMS-Varianten aus der *Z400* fehlten durchschnittlich 33 % Sauerstoff. Die YDS-Schichten aus der *IMPAX* waren hingegen sauerstoffgesättigt. In Folge der Nachoxidation ist bei den *Z400*-Varianten eine erheblich größere Volumenzunahme zu erwarten. Vergleicht man die Querschliffe der Variante YDS-K3 nach der dreistufigen Oxidation (Abbildung 81) mit dem von Variante YDS-K4-B (Abbildung 83), fällt der Unterschied der Abstände der interkolumnaren Zwischenräume auf. Bei Variante YDS-K3 wurden die bei der Schichtabscheidung gewachsenen Zwischenräume eher verschlossen, was auf die Volumenzunahme zurückzuführen ist. Dieser Einfluss war bei Variante YDS-K4-B vernachlässigbar gering. Auch wenn die Schichten nach 900°C noch (röntgen-)amorph waren, kam es bereits zur Verdichtung der Schichten. Dies ging mit einer Schrumpfung und damit einer Aufweitung der interkolumnaren Zwischenräume einher. Die vertikalen Schichtdefekte sind für die Funktionalität einer EBC als schädlich zu bewerten. Sie bieten nicht nur direkte Pfade für den korrosiven Wasserdampf: Bildet sich schon bei der YDS-Schicht solch eine Struktur aus, dann wächst auch die darüber liegende YMS-Lage, auf Grund des abbildenden Charakters der PVD-Abscheidung, in dieser fehlerhaften Struktur auf.

## **Mikrostruktur Yttriumdisilikat**

Aus dieser nach der Nachoxidation vorliegenden Mikrostruktur bildet sich bei der Kristallisationsglühung die finale Mikrostruktur aus. Der Kristallisationsvorgang geht üblicherweise mit einer Schrumpfung einher. Diese fällt umso stärker aus, je größer die Dichte der sich bildenden Phase ist. Die Dichten der Yttriumsilikate sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die präferierten Polymorphe  $\gamma$ -YDS und  $\beta$ -YDS weisen in etwa die gleiche geringe Dichte von 4,07 g/cm<sup>3</sup> bzw. 4,03 g/cm<sup>3</sup> auf. Ein großer Unterschied zwischen deren Mikrostruktur wurde nicht beobachtet. Das belegen REM-Aufnahmen (Abbildung 83 E und F) der aus jeweils (fast) nur einer dieser Polymorphe bestehenden Proben belegen. Die  $\alpha$ -YDS-Phase ist nicht nur wegen ihres hohen CTE ungünstig, auch die höhere Dichte von 4,41 g/cm<sup>3</sup> ist nachteilhaft. Das  $\beta$ -YDS hat ein um 9,3 % größeres molares Volumen als das  $\alpha$ -YDS, dessen Bildung daher eine größere Schichtporosität zur Folge hat. Der Einfluss der Gefügeanteile an der Mikrostruktur kann aus der Auswertung der Porositätsverteilung von Variante YDS-K2-B und -C abgeleitet werden (Abbildung 78). Bei nahezu identischer Porenanzahl war der mittlere maximale Feretdurchmesser der Variante mit mehr  $\alpha$ -YDS größer und somit auch die Gesamtporosität höher. Ein ähnliches Phänomen ließ sich bei Variante YDS-K4 beobachten (Abbildung 83). Während Variante C ( $\beta$ -YDS) – abgesehen von den interkolumnaren Zwischenräumen – eine minimale Porosität aufwies, gab es bei Variante D Bereiche mit großer Porosität ( $\alpha$ -YDS: 23 Vol.-%). Unterhalb dieser Bereiche löste sich YDS vom Silizium-BC ab. Dies kann auch auf horizontale Druckspannungen zurückzuführen sein, die durch den höheren CTE vom  $\alpha$ -YDS beim Abkühlen auftreten können. Für die Mikrostruktur ist es also notwendig, die Bildung des  $\alpha$ -YDS-Polymorphs zu unterdrücken, während eine Umwandlung zwischen  $\gamma$ -YDS und  $\beta$ -YDS wenig problematisch ist.

Der Einfluss von Abweichungen beim Kationenverhältnis lässt sich an den REM-Aufnahmen der Varianten YDS-K2-B (Abbildung 79) und YDS-K3 (Abbildung 81) gut erkennen. Variante

YDS-K2 hatte einen Siliziumüberschuss und Variante YDS-K3 einen Yttriumüberschuss. Der Siliziumüberschuss führte zu lokalen  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen, die teilweise als Glasblasen aus der Schicht heraustraten (Abbildung 80) und diese somit (thermo-)mechanisch schwächten und schädigten. Auch bezüglich der Beständigkeit gegenüber Wasserdampfkorrosion ist freies Siliziumoxid schädlich, da es leicht aus der Schicht herausgelöst wird. Ein Siliziumüberschuss sollte folglich bei der Herstellung von YDS unbedingt vermieden werden.



**Abbildung 92** REM-Aufnahme der Probe YDS-K3 (dreistufige Nachoxidation + 2 h RA) zeigt die Verarmung an Yttriumoxid in Bereichen, die ursprünglich in der Mitte der Kolumnen lagen; yttriumreiche Ausscheidungen fanden sich bevorzugt oberflächennah und dort wo ursprünglich die interkolumnaren Zwischenräume lagen.

Bei Variante YDS-K3 gab es kein freies Siliziumoxid in der Schicht, da das vorhandene Silizium vollständig im YDS und vermutlich zu kleinen Teilen im YMS oder Apatit gebunden wurde. In Abbildung 92 ist ein größerer Ausschnitt der Probe YDS-K3 abgebildet. Hieran lässt sich die Entstehung des vertikalen Gradienten der Porosität verstehen. Wie diese REM-Aufnahme verdeutlicht, gab es zusätzlich zur Porosität auch lokale Unterschiede in der Yttriumkonzentration. Oberflächennah und in den Bereichen, wo sich zu Beginn die interkolumnaren Zwischenräume befanden, hatte sich eine yttriumreiche Phase gebildet. Vergleich man dieses Ergebnis mit der *Rietveld*-Analyse (Abbildung 75), waren diese Ausscheidungen wahrscheinlich Apatit, dass ausgeschieden im YDS vorlag. Innerhalb der orange-umrandeten Bereiche gab es einen Mangel an Yttrium. Die Entstehung der Mikrostruktur lässt sich wie folgt erklären: Die Schicht war zu Beginn nicht sauerstoffgesättigt und die Yttriumoxidation setzte bereits bei niedrigeren Temperaturen ein. Der Sauerstoff konnte zuerst an der Oberfläche und an den interkolumnaren Spalten eindringen und dort das Yttrium oxidieren. Dies bewirkte eine Auswärtsdiffusion des Yttriums aus dem Inneren der Kolumne hin zur Oberfläche, da Yttrium das sauerstoffaffinere Element ist. Somit konnten innen poröse Zonen entstehen, wie es bei der YDS-Phasenbildung erwartet würde. In den Bereichen mit Yttriumüberschuss hingegen bildete sich eine dichte Struktur aus.

In die Bewertung der Tauglichkeit der YDS-Mikrostruktur als Intermediate Layer fließen verschiedene Aspekte ein. Hinsichtlich der Beständigkeit gegen Wasserdampf ist ein Yttriumüberschuss vorteilhaft, da die Wasserdampfstabilität wegen des ebenfalls gebildeten YMS erhöht wird [60]. Zudem wird die Schicht vor allem oberflächennah verdichtet, was das Einstromen des Wasserdampfs zum kritischen YDS-Si-BC-Interface verringern sollte. Aus thermomechanischer Sicht hingegen kann das Vorhandensein des YMS, wegen seines deutlich höheren CTE kritisch sein. Beim Aufheizen dehnt sich das YMS etwa doppelt so stark aus wie das es umgebene YDS. Hierdurch wird die Struktur eventuell zusätzlich verdichtet. Übersteigt die Dehnung aber lokal einen kritischen Wert, kann dort die induzierte mechanische Spannung Risse initiieren. Hierbei besteht besonders bei Thermowechselbeanspruchung die Gefahr der strukturellen Schädigung des YDS. Aus thermomechanischer Sicht ist daher eine poröse Struktur zu bevorzugen. Vor diesem Hintergrund könnte eine gradierte Mikrostruktur einen Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität einerseits und Korrosionsbeständigkeit sowie Korrosionsschutz andererseits bieten. Dieses Schichtdesign und die Modifikation der Schichtchemie können nur über PVD-Verfahren gelingen. Mit APS-Verfahren sind sie in dieser Form nicht abbildbar.

Bei der sauerstoffgesättigten Variante YDS-K4-F gab es keinen nennenswerten Yttriumüberschuss. Der Einfluss der Nachoxidation auf die Entstehung der Mikrostruktur kann hier ebenfalls ausgeschlossen werden. Daher kam es auch nicht zu den ausgeprägten lokalen Unterschieden in der Porosität. Künftig sollte auch an den auf diese Weise hergestellten Schichten untersucht werden, ob sich ein Yttriumüberschuss (positiv) auf die Mikrostruktur auswirkt.

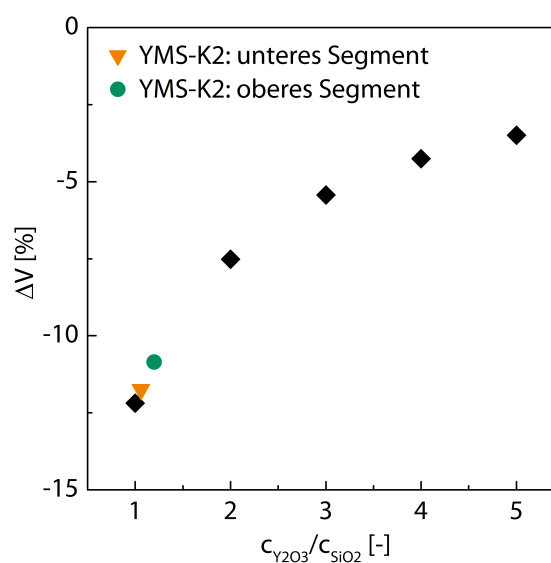
### **Mikrostruktur Yttriummonosilikat**

Der Einfluss der Nachoxidation auf die Mikrostruktur konnte in diesem Kapitel nicht untersucht werden, da hier keine sauerstoffgesättigten YMS-Schichten in *IMPAX* hergestellt wurden, mit denen man sie vergleichen kann. Die in diesem Kapitel untersuchten YMS-Varianten zeigten aber nach der Nachoxidation fast keine Veränderung der Mikrostruktur – abgesehen von vertikalen Segmentationsrissen. Wenn man davon ausgeht, dass die Oxidation der Kristallisation vorausgeht, sollte dieser Effekt für die Porenbildung vernachlässigbar gering sein. In Kapitel 8 wird die Untersuchung einer solchen YMS-Schicht gezeigt (Abbildung 98 – oben rechts). Diese Schicht wurde nicht bei 900°C, sondern direkt bei 1250°C für 10 h geglüht. Wie Variante YMS-K2 (Abbildung 89) aus der *Z400*, war auch die Schicht aus der *IMPAX* mikroporös und hatte vertikale Segmentationsrisse. Die interkolumnaren Spalte konnten bei der sauerstoffgesättigten Schicht nicht verschlossen werden, weshalb die Nachoxidation positiv bewertet wird.

Das YMS kann bekanntlich in zwei polymorphen Phasen vorliegen, dem X1- und dem X2-YMS. Das molare Volumen beider Phasen unterscheidet sich erheblich voneinander. X1-YMS hat ein um 24,7 % größeres Volumen als X2-YMS (Tabelle 1), was positiv hinsichtlich der Schrumpfung bei der Kristallisation sein kann. Betrachtet man die Mikrostruktur der YMS-Schicht YMS-K2-B – einer Schicht, die vollständig aus X1-YMS bestand – war diese nahezu vollständig porenfrei. Neben der ansonsten dichten Schicht, hatten sich bei Variante YMS-K2-B vertikale Segmentierungsrisse in gleichmäßigen Abständen gebildet. Diese sind dem sehr hohen CTE von 8,4 ·

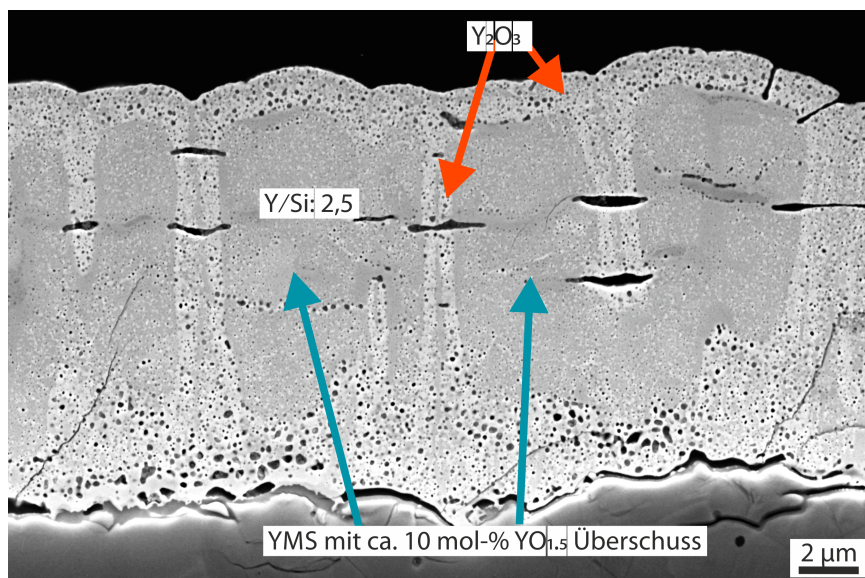
$10^{-6}/\text{K}$  zuzuschreiben, der beim Abkühlen vom spannungsfreien Zustand bei  $1050^\circ\text{C}$  auf RT hohe Zugspannungen in der Schicht initiiert. Variante YMS-K2-C, die bei  $1250^\circ\text{C}$  gegläht wurde, wies keine X1- sondern nur noch die X2-Phase als YMS-Polymorph auf. Hier kam es in Folge der Umwandlung zur Porenbildung. Bei der Umwandlung in X2-YMS schrumpft die Schicht um theoretische 19,8 %. Diese Beobachtung deckt sich mit dem erwarteten Verhalten. Die Porenbildung ist im oberen Segment der Schicht sehr gering ausgeprägt, ein Phänomen das vermutlich der Chemie zuzuschreiben ist und nachfolgend diskutiert wird. Die vertikalen Risse waren bei jeder Temperatur vorhanden, sie konnten sich also nicht verschließen. Die Mikrostruktur nach der Glühung bei  $1350^\circ\text{C}$  zeigte vermehrt feine Risse und im unteren Segment eine fortschreitende Porenvereinigung. Beide Effekte können Sintervorgängen zugeschrieben werden und sind für keramische Materialien üblich.

Die Kationenverhältnisse lagen im unteren Segment bei  $c_Y/c_{Si} = 2,12$  und im oberen Segment bei  $c_Y/c_{Si} = 2,4$  (Tabelle 42). Die theoretische Volumenabnahme bei der Kristallisation von X2-YMS aus c- $\text{Y}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$  für Kationenverhältnisse  $c_Y/c_{Si} > 2$  kann berechnet werden. Somit erhält man den in Abbildung 93 gezeigten Verlauf für die Volumenabnahme. Diese Werte sind nicht unmittelbar auf die realen Prozesse übertragbar, aber belegen das Potenzial die YMS-Schicht mit zunehmendem Yttriumoxidüberschuss zu verdichten. Dies geschah im oberen Segment der YMS-K2-Schicht. Dort lagen helle Phasen – vermutlich Yttriumoxid – fein verteilt in einem YMS-Gefüge vor. Dieser Effekt hat erhebliches Potenzial positiv auf die Hermetik der Wasserdampfbarriere einzuwirken und wird künftig weiter erforscht werden müssen. Da auch die Wasserdampfstabilität von Yttriumoxid gegenüber YMS nochmals verbessert ist, sollte sich dies ebenfalls positiv auf die Schutzwirkung auswirken (Kapitel 2.4 – *Wasserdampfstabilität*). Der CTE von c- $\text{Y}_2\text{O}_3$  liegt mit  $9,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  aber nochmals höher als der des YMS (Tabelle 1). Dies könnte bei thermozyklischer Beanspruchung schädigungsauslösend wirken.



**Abbildung 93** Nach einer einfachen Mischungsregel berechnete Volumenänderung bei der Kristallisation von c- $\text{Y}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$  zu X2-YMS; der Wert bei 1 entspricht dem von YMS

Um den Effekt eines Yttriumüberschuss auf die Hermetik der Mikrostruktur besser zu verdeutlichen, ist in Abbildung 94 eine REM-Aufnahme einer Y-Si-O-Schicht (Tabelle 19 – YMS-K3) mit einem Kationenverhältnis von  $c_Y/c_{Si} = 4,5$  nach dreißigminütiger Glühung bei 1250°C gezeigt. Diese wurde bewusst mit einem hohen Yttriumüberschuss hergestellt, um die Effekte besser untersuchen zu können. Die Aufnahme ähnelt der des YDS in Abbildung 92 stark und stützt damit die dort formulierte These, dass das Yttrium(-oxid) oberflächennah und an den interkolumnaren Grenzflächen ausgeschieden wird. Von Interesse sind an dieser Stelle aber vor allem die Bereiche im Inneren der ursprünglichen Kolumnen. Dort bildete sich eine äußerst dichte Mikrostruktur aus, die überwiegend eine geschlossene Porosität hatte. Die Kationenstöchiometrie in diesem Bereich lag circa bei  $c_Y/c_{Si} = 2,5$ . Für die Herstellung hermetisch dichter YMS-Deckschichten mit exzellenten Schutzeigenschaften gegen strömenden Wasserdampf könnte diese Zusammensetzung äußerst vielversprechend sein.

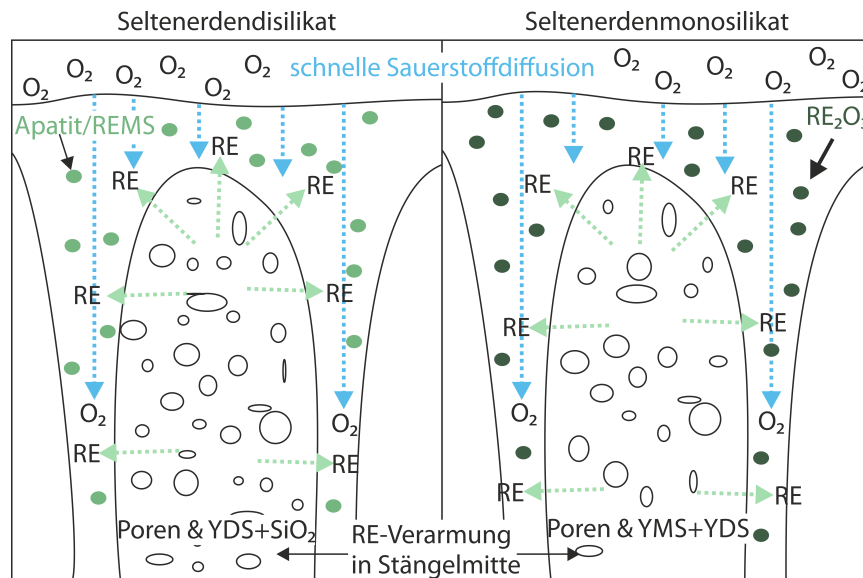


**Abbildung 94** REM-Aufnahme der Variante YMS-K3 nach 30-minütiger Glühung bei 1250°C (10 K/min) mit einem durchschnittlichen Kationenverhältnis  $c_Y/c_{Si} = 4,5$

Aus den Ergebnissen zur Entmischung und der daraus entstehenden Mikrostruktur des YMS sowie mit Hilfe der Beschreibung des analogen Effekts beim YDS (Abbildung 92) konnte ein Schema abgeleitet werden, dass diesen Effekt für REDS und REMS beschreibt (Abbildung 95). Es veranschaulicht die schnelle Sauerstoffdiffusion an der Oberfläche und in die interkolumnaren Zwischenräume. Dieser Sauerstoffüberschuss bewirkt eine Auswärtsdiffusion der RE-Elemente in diese Bereiche, wo sie sich anreichern und im Inneren der Kolumne verarmen. Bei der folgenden Kristallisationsglühung entstehen dort beim REDS Apatit- oder REMS-Ausscheidungen. Beim REMS entstehen stattdessen  $RE_2O_3$ -Ausscheidungen. Beide Effekte führen zu einer Verdichtung der Mikrostruktur. Durch den Mangel an RE-Elementen innerhalb der Kolumnen gibt es dort eine größere Porosität; vor allem bei REDS kann sich dort zusätzlich freies  $SiO_2$  bilden. Dies birgt das Risiko, dass es bei hohen Temperaturen zu fließen beginnt und die strukturelle Integrität der Schicht geschwächt wird. Dieser Effekt tritt bei vollständig oxidier-



ten Schichten nicht auf, da alle Kationen bereits in oxidiert Form vorliegen. Für Schichten mit Sauerstoffdefizit könnte die Temperatur für die Nachoxidation weiter optimiert werden, sodass die RE-Diffusion weniger stark abläuft. Zudem könnte die kolumnare Struktur durch veränderte Prozessparameter bei der Beschichtung verändert werden. Eine Temperaturerhöhung könnte zu breiteren Stängeln und damit zu weniger Stängelzwischenräumen führen. Einen umgekehrten Weg könnte man durch das Anlegen eines Substrat-BIAS beschreiten: Durch das Ionenbombardement würde man – analog zum Si-BC (Abbildung 18 – Variante S3) – die Stängel so weit verschmälern, dass die inneren Bereiche der Kolumnen fast vollständig verschwänden.



**Abbildung 95** Schematische Darstellung der Mikrostrukturen von REDS- und REMS-Schichten als Folge der Entmischung bei der Nachoxidation von substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten

Die Mikrostruktur der Variante YMS-K1 wurde nicht genauer untersucht. Da sich aber vorrangig Apatit bildete, welches metastabil ist und später in YMS und YDS zerfiel, ist von einer deutlich größeren Porosität als bei Variante YMS-K2 auszugehen. Somit kommt es für die Nutzung als Wasserdampfbarriere nicht in Frage.

### Mikrostruktur der gradierten YDS-YMS-Schicht

Ein großer Vorteil der PVD-Beschichtungsverfahren ist die Flexibilität bei der chemischen Zusammensetzung der Schichten. Somit ist es leicht einen Gradienten über die Schichtdicke zu erzeugen. Dies war auch die Grundidee bei der Herstellung einer gradierten YDS→YMS-Schicht. Somit könnte die Anbindung des schützenden YMS an den Si-BC in einem Beschichtungslauf gelingen. Zudem versprach man sich von einer Gradierung eine Minimierung der durch Mismatch beim CTE induzierten Spannungen am Interface zwischen YDS und YMS. Zusätzlich wurde durch das zusätzliche Ionenbombardement eine Verdichtung der Schicht erzielt. Dessen Zweck war es, die beim kristallisieren entstehenden Spalte (Abbildung 83) zu vermeiden. Da die Energie der kondensierenden Teilchen jedoch nicht ausreichend erhöht werden konnte, war

auch diese Schicht nach der Abscheidung amorph. Das Ziel der Verdichtung wurde dennoch erreicht: Auch nach der Kristallisationsglühung entstanden keine vertikalen Spalte.

Der initial vorhandene Gradient der chemischen Zusammensetzung verschwand nach der Glühung bei 1250°C (Abbildung 85). Dabei entstanden zwei Bereiche: Oben ein weitestgehend dichter Bereich aus YMS und darunter ein sehr poröser und strukturell geschwächter Bereich, der aus einem YDS/YMS-Phasengemisch bestand. Die thermochemische Triebkraft eines gradierten Systems ist also zu hoch, damit der Gradient bei hohen Temperaturen bestehen bleibt. Ob die kreisrunden Ausbrüche der YMS-Schicht auf diese chemische Modifikation oder die Verdichtung zurückzuführen sind, lässt sich hier nicht beantworten. Tendenziell scheint sich die Verdichtung im YMS durch einen Yttriumüberschuss jedoch positiv auf die Mikrostruktur auszuwirken und sollte künftig weiter untersucht werden.

### **Hinweis zu Ytterbiumsilikaten**

Auch wenn an Yb-Si-O-Schichten keine genauen Untersuchungen hinsichtlich der Konditionierung getätigt wurden, lassen sich die Ergebnisse aus den Untersuchungen an den Y-Si-O-Schichten übertragen. Wie das Y-Si-O-Pulver gewann das Yb-Si-O-Pulver (Abbildung 71 – rechts) an Masse. Mit 10 % lag der Zugewinn in etwa gleichauf mit der des Y-Si-O-Pulvers. Das Yb-Si-O begann aber bei niedrigeren Temperaturen zu oxidieren als das Y-Si-O. Die Oxidationskurve der YbDS Schicht deckte sich hingegen mit der der YDS-Schicht. Sie setzte bei 700°C ein und war bei 900°C abgeschlossen – darüber hinaus gab es keine weitere Oxidation (Abbildung 73). Ytterbium ist nicht nur unedler als Yttrium, sondern hat auch den deutlich niedrigeren Schmelzpunkt von 824°C gegenüber 1526°C (Tabelle 7). Sowohl YbMS als auch YbDS haben keine Polymorphe (Tabelle 2). Daher besteht hier kein Risiko, dass sich unerwünschte Polymorphe oder Apatit bilden könnten. Die TGA-Messung flachte wie beim Y-Si-O bei etwa 1035°C ab. Die 1035°C liegen deutlich oberhalb des Ytterbiumschmelzpunkts. Sollte dessen Oxidation bis zu 1035°C angehalten haben, müsste es mit Silizium eine hochschmelzende Silizidverbindung [205] eingegangen sein. Ob es beim Yb-Si-O-Pulver zu dieser Reaktion kam, wurde in dieser Arbeit nicht geklärt. Es kann vermutet werden, dass bei dieser Temperatur die Oxidation des Ytterbiums abgeschlossen war und nur noch die Oxidation des restlichen Siliziums zur Massenänderung beitrug. Da metallisches Ytterbium einen sehr hohen CTE (Yb:  $26 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; Tabelle 7) und den niedrigen Schmelzpunkt hat, müssen auch die Yb-Si-O-Schichten bei der Konditionierung dreistufig bis 900°C nachoxidiert werden.

Das molare Volumen des  $\beta$ -YbDS ist nochmals leicht höher als das des  $\beta$ -YDS, weshalb eine geringere Porosität erwartet wird. Gleiches gilt für das X2-YbMS, das ein dem X2-YMS fast identisches molares Volumen aufweist. Hieraus folgt, dass auf die Mikrostruktur der Yb-Si-O-Schichten einzig das Kationenverhältnis sowie der initiale Sauerstoffgehalt der Schicht einen Einfluss haben. Beide Systeme könnten sich auch hinsichtlich ihres Sinterverhaltens unterscheiden, das hier aber nicht untersucht wurde.

Wie es sich für YbMS mit einem Ytterbiumüberschuss verhält wurde nicht untersucht. Erwartet wird ein günstigeres Werkstoffverhalten als für YMS, da YbMS keine Polymorphe aufweist und

nur in der X2-Phase vorkommt. Diese hat einen niedrigeren CTE als das X2-YMS, er liegt bei  $6,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Auch Ytterbiumoxid hat einen etwas niedrigeren CTE, der zwischen  $6,5 - 8,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  liegt (Tabelle 2). Hier sollte ein Ytterbiumüberschuss also noch weniger nachteilig sein. Dies wurde nicht dezidiert untersucht, sollte aber künftig getan werden.

#### 7.5.4 Gesamtbeurteilung zur Herstellung von Seltenerdensilikaten

Es konnte gezeigt werden, dass die Nachoxidation der substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten ein probater Weg ist keramische Schichten mit vergleichsweise hoher Schichtrate mittels reaktivem Magnetronspattern abzuschneiden. Die Oxidationskinetik der substöchiometrisch oxidierten Y-Si-O-Schichten deckt sich gut mit den Erkenntnissen aus Untersuchungen von *Golden et al.* [202], die die Oxidation von Yttriumsiliziden untersuchten. Dort wie hier oxidiert Y-Si-O umso schneller, je höher der RE-Gehalt ist. Hinsichtlich der Nachoxidation ist ein höherer RE-Gehalt also vorteilhaft, da sie bei niedrigerer Temperatur und in kürzeren Zeiten abgeschlossen wird. Allerdings besteht dann das Risiko, dass die Mikrostruktur inhomogen wird (Abbildung 92 und Abbildung 94). In weiterführenden Arbeiten sollte dieser Aspekt durch systematische Variation der Kationenstöchiometrie genauer untersucht werden, um ein optimales Mischungsverhältnis für REDS und REMS zu finden.

Die gesputterten Schichten waren nach der Abscheidung vollständig amorph. Dies gilt gleichermaßen für thermisch gespritzte Seltenerdensilikatschichten. Je nach Energie kommt es beim APS zu keiner oder nur unvollständigen Kristallisation, so dass auch diese Schichten nachträglich gegläht werden müssen [37, 57-59, 62, 66, 206, 207]. Die Untersuchungen zur Phasenbildung von YDS stimmen gut mit den Ergebnissen aus der Literatur, die in Abbildung 5 zusammengefasst ist, überein. Es zeigte sich, dass die Phasenbildung bei den substöchiometrisch oxidierten Schichten sensibel vom Anteil des oxidierten Siliziums abhängt. Liegt es noch nicht oxidiert, sondern metallisch vor, steht es für die Reaktion mit Yttriumoxid nicht oder erst bei höheren Temperaturen zur Verfügung. Dadurch kann es bei niedrigeren Temperaturen bereits zur Bildung des Apatits kommen, der unerwünscht ist. Dieser Effekt kann durch einen höheren Yttriumanteil minimiert werden, da die Oxidationsgeschwindigkeit der Schicht erhöht wird (Abbildung 72 – rechts). Abgewogen werden muss jedoch zwischen Beschleunigung der Oxidation und Begünstigung der Apatitphase durch ein geändertes Kationenverhältnis. Daher ist es zielführender, die Nachoxidation lange genug auszulegen.

Bei YMS verhält es sich umgekehrt: Hier kann die Apatitphase durch einen höheren Yttriumanteil vollständig unterdrückt werden. Auch hinsichtlich der Mikrostruktur ist ein Yttriumüberschuss vorteilhaft, da dort, wo Yttriumoxid fein verteilt im YMS vorlag eine Abnahme der Porosität beobachtet wurden (Abbildung 94). Sowohl bei YDS ( $c_Y/c_{Si} = 1,1$ ), als auch bei YMS ( $c_Y/c_{Si} = 2,5$ ) wurde dieser positive Effekt beobachtet. Damit kann eine Porosität erzielt werden, die unterhalb der Werte für sehr dichte APS-Schichten aus YbDS und YbMS liegt. Dort wurden von *Richards et al.* [58] unter großem Aufwand Yb-Silikatschichten direkt in einem Ofen bei  $1200^\circ\text{C}$  appliziert. Die Skalierbarkeit und industrielle Transfermöglichkeit dieses technologi-



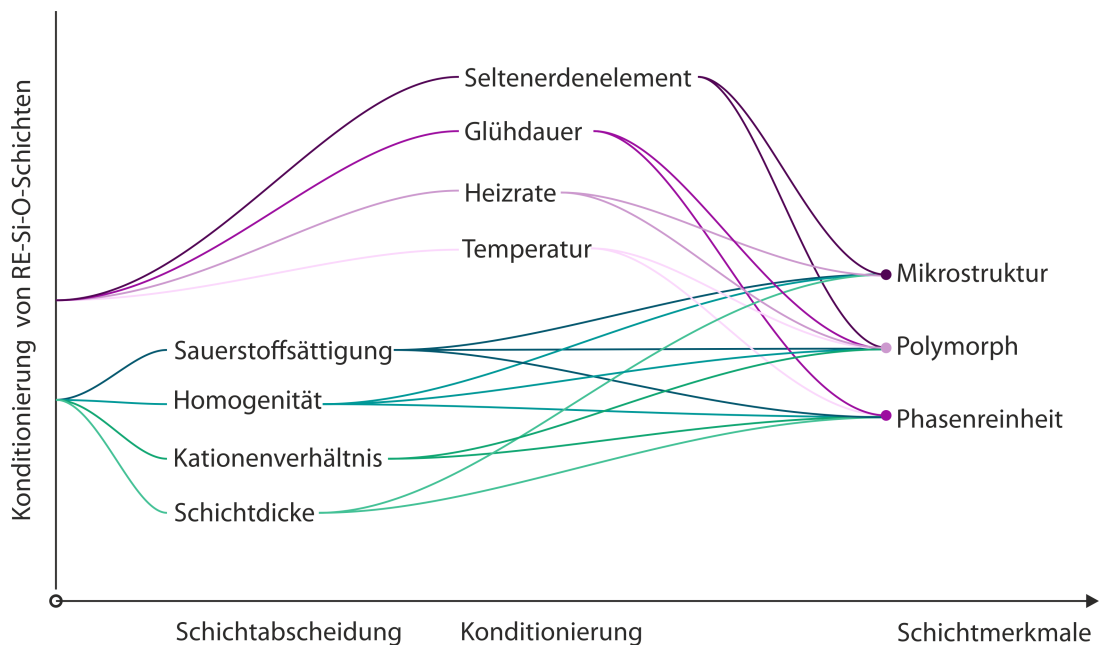
schen Kniffs scheinen gegenüber einer angepassten Kationenstöchiometrie jedoch gering. Einen Überschuss an Seltenerdenmetall gibt es auch immer bei der Herstellung der RE-Silikatschichten mittels APS-Verfahren. Auf Grund der benötigten hohen thermischen Energie kommt es dort stets zu einem Verlust an Silizium(-oxid) [37, 57-59, 62, 66, 206, 207]. Insbesondere bei *Richards* et al. [66] legen die Aufnahmen der Mikrostruktur von yttriumreichen Bereichen nahe, dass eine solche Mischung mindestens nicht schädlich oder sogar positiv für die Verdichtung sein kann. Dies wurde durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Detail untersucht und konnte bestätigt werden. Was für thermisch gespritzte YbMS – analog zu den hiesigen Ergebnissen für YMS – beobachtet wurde, war das Auftreten von vertikalen Segmentationsrissen durch die gesamte Schichtdicke [37, 66]. Bei freistehenden YbMS-Schichten traten sie nicht auf, was das CTE-Mismatch als Ursache bestätigt [207]. Die Untersuchungen zur YDS-Reaktion am YMS-Si-Interface (Kapitel 7.4.2) belegten die Notwendigkeit ein Seltenerdendisilikat als Zwischenschicht in das EBC-System einzubauen. Extrapoliert man die gemessene Reaktionsbreite (P95-Wert: 5,5  $\mu\text{m}$ ) auf 1000 Stunden, genügen voraussichtlich 10  $\mu\text{m}$ , um die schädliche Reaktion zu unterbinden. Die Überprüfung hiervon wurde in Kapitel 8 durchgeführt.

Vergleicht man die vollständig und unvollständig oxidierten YDS-Schichten miteinander fällt auf, dass beide eine unterschiedliche Glühbehandlung für eine optimale Schichtkonditionierung benötigen. Bei den substöchiometrisch oxidierten Schichten ist das neu entwickelte *rapid annealing* nach der Nachoxidation sehr gut geeignet, die Schichten direkt in der gewünschten Phase ( $\beta$ -YDS und X2-YMS) kristallisieren zu lassen. Bei den vollständig oxidierten Schichten gibt es den positiven Nebeneffekt des Spaltschließens durch Nachoxidation nicht. Deshalb ist für diese Schichten eine langsame Kristallisationsglühung bei 1250°C besser geeignet. Da an der *IMPAX* der Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden kann, ist es vielversprechend, diesen künftig niedriger zu wählen. So kann ein geringes Sauerstoffdefizit in der Schicht eingestellt werden, damit die vertikalen Leerräume nachträglich verschlossen werden können. Vergleicht man die Mikrostrukturen mit anderen HF-magnetrongesputterten YMS-Schichten von *Leisner* et al. [64] und *Mechnich* et al. [63], die eine exakte Kationenstöchiometrie aufwiesen, so waren diese Schichten deutlich poröser als die hier untersuchten Schichten. Der in dieser Arbeit (Kapitel 6) entwickelte reaktive Sputterprozess für Seltenerdendisilikate bietet also gute Möglichkeiten die Mikrostruktur zu designen, folgende Punkte müssen beachtet werden:

- Kationenverhältnis von RE/Si leicht überstöchiometrisch:
  - Dichtere Mikrostruktur
  - Keine Glasblasen (in REDS)
  - Schnellere Nachoxidation (bei substöchiometrisch oxidierten Schichten)
  - Nicht zu hoch zu wählen, sonst bilden sich ungewünschte Phasen (z.B. Apatit)
- Substöchiometrisch oxidierte RE-Si-O-Schichten:
  - Nachoxidation notwendig und von Kristallisation zu trennen
  - Gefahr der lokalen Entmischung bei erster Glühung durch unterschiedliche Sauerstoffaffinität führt zu lokal veränderter Phasenzusammensetzung
  - Anfällig für Apatitbildung (REDS) bei unvollständiger Nachoxidation
  - PVD-Wachstumsfehler (vertikale Stängelzwischenräume) verschließen sich

- Vollständig oxidierte RE-Si-O-Schichten:
  - Einfach bei Glühbehandlung (nur Kristallisationsglühung)
  - Geringere Porosität als substöchiometrisch oxidierte Schichten
  - Kein Ausgleich des Sinterschwunds durch Nachoxidation möglich

Um geeignete Herstellungsrouten für verschiedene EBC-Systeme ableiten zu können, müssen Kompromisse zwischen den verschiedenen Prozessparametern beim reaktiven Magnetronspattern und den in diesem Kapitel gefunden werden. In die resultierenden Schichtmerkmale fließen nicht nur die Konditionierung, sondern auch die nach der Schichtabscheidung erhaltenen Schichteigenschaften ein. Diese werden durch den reaktiven Sputterprozess bestimmt (Abbildung 70). Der Beschichtungsprozess bestimmt also die Schichteigenschaften wie chemischen Zusammensetzung, Homogenität und Schichtdicke. Diese wiederum ergeben in Kombination mit der Konditionierung die daraus erhaltenen Schichtmerkmale. Diese sind die Mikrostruktur (z.B. Porosität, Riss- und Spaltbildung), die Phasenreinheit und das entstehende Seltenerden-Polymorph. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 96 dargestellt. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass das bei der Konditionierung entstehende Seltenerden-Polymorph abhängig von der Sauerstoffsättigung vor der Konditionierung ist. Das tatsächlich entstehende Polymorph wird aber erst anschließend durch die Konditionierung eingestellt. Abhängig ist dies je nach Seltenerdenelement von allen Parametern der Konditionierung. In ähnlicher Weise hängen alle Schichtmerkmale nach der Konditionierung von den Glühparametern und den initialen Schichteigenschaften ab.



**Abbildung 96** Primäre Zusammenhänge zwischen der Schichtabscheidung und der Konditionierung auf die Schichtmerkmale von RE-Si-O-Schichten

Mit den optimalen Prozessparametern (Tabelle 19) für die Herstellung der Beschichtungen aus Kapitel 6 und aus den Erkenntnissen von Kapitel 7 ergaben sich folgende optimalen Abläufe zur Herstellung der drei Schichtsysteme für Kapitel 8:

**Tabelle 44** Herstellungsrouten für die in Kapitel 8 untersuchten Seltenerdensilikat-Doppellagen

Variante	Herstellungsschritt					
	1	2	3	4	5	6
EBC-A	Beschichtung $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{7-x}$	Oxidation 750-800-900°C	2 h RA 1250°C	Beschichtung $\text{Y}_2\text{SiO}_{5-x}$	Oxidation 700°C 10 h	2 h RA 1250°C
EBC-B	Beschichtung $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Beschichtung $\text{Y}_2\text{SiO}_5$	10 h 5 K/min 1250°C			
EBC-C	Beschichtung $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_{7-x}$	Oxidation 750-800-900°C	10 h 5 K/min 1250°C	Beschichtung $\text{Yb}_2\text{SiO}_{5-x}$	Oxidation 700°C 10 h	10 h 5 K/min 1250°C

## 8 Validierung der Erkenntnisse und Erforschung der EBC-Systemeigenschaften

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, dreilagige EBC-Systeme aus siliziumbasiertem BC, Seltenerdendisilikat-Zwischenschicht und Seltenerdenmonosilikat-Deckschicht mit Magnetronspattern herzustellen (Kapitel 3). In den drei vorangegangenen Hauptkapiteln wurden hierfür die Grundlagen geschaffen. Dazu wurde der Silizium-BC entwickelt, optimiert, mit  $\text{HfO}_2$  modifiziert und getestet (Kapitel 5), die Prozesstechnik zur Herstellung von RE-Si-O mit reaktivem Magnetronspattern entwickelt (Kapitel 6) und schließlich die Konditionierung der RE-Si-O-Schichten für den angedachten Verwendungszweck optimiert (Kapitel 7). Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurden für dieses Kapitel die optimalen Parameter zur Schichtherstellung ausgewählt (Kapitel 4.2.6).

Hier wurde überprüft, inwieweit sich die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den einzelnen Lagen im Schichtsystem verifizieren lassen. Die einzelnen Lagen der Schichtsysteme hatten eine Dicke von circa 10  $\mu\text{m}$ , was sich für die BC- und die REDS-Lage als zielführend erwiesen hat.

Die so hergestellten Schichtsysteme wurden zunächst im Zustand nach der Fertigstellung untersucht. Anschließend wurden sie im FCT bis 1000 h und im strömenden Wasserdampf (SVT) für zwei Stunden getestet. Anhand dieser Resultate konnte abschließend eine Bewertung der EBC-Systeme erfolgen.

Zusätzlich wurden zwei dreilagige Systeme auf SiC/SiCN-Substraten im FCT für 1000 h getestet. Damit konnten die kommenden Schritte in der Weiterentwicklung der PVD-EBCs und zu überwindende Hindernisse bei der Beschaffenheit des Grundmaterials aufgezeigt werden.

Zusätzlich zur Erforschung der EBC-Systemeigenschaften wurde das Verhalten der Einzelschichten im mehrlagigen System mit folgenden Resultaten aus den Kapiteln 5 - 7 verglichen:

- Bondcoat
  - Parabolische Wachstumskonstanten der Varianten S1, H1 und H2
  - Kritische TGO-Dicke bis sich *Mudcracks* bilden
  - Thermochemische Stabilität Si-HfO<sub>2</sub> – YbDS-Interface
- Prozesstechnik reaktives Co-Sputtern
  - Stabilität der gewählten Arbeitspunkte bei langer Beschichtungsdauer
  - Abgleich der erwarteten mit den erhaltenen Schichteigenschaften
- Konditionierung der RE-Si-O-Schichten
  - Herstellungsrouten für die drei EBC-Systeme
  - Deutung der erhaltenen Mikrostrukturen der EBC-Systeme als Resultat der Beschichtung, der Chemie und Glühungen

## 8.1 Ergebnisse der Validierungsexperimente

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse des *Furnace-Cycle-Test* und des *Steam-Volatilization-Test* der fünf Schichtsysteme gezeigt, um Aufschluss über die Systemeigenschaften der EBC-Systeme zu erlangen.

### 8.1.1 Prozessdaten und Schichtchemie

Geeignete Parameter für die Abscheidung der REDS- und REMS-Lagen wurden in Kapitel 6 gewonnen. Es wurden insgesamt sechs RE-Silikatlagen abgeschieden (Tabelle 20), die genutzten Beschichtungsparameter stehen in Tabelle 21. Die *as-coated* Eigenschaften der Lagen waren:

**Tabelle 45** Eigenschaften der in Kapitel 8 untersuchten Einzellagen nach der Beschichtung

Variante	Zielzusammensetzung	Anlage	$C_{RE}/C_{Si}$	$CO_2$ [At.-%]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$x_{rate}$ (AP) [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]
EBC-A1	$Y_2Si_2O_7\text{-}x$	Z400	1,12	44	9	4,5
EBC-A2	$Y_2SiO_5\text{-}x$	Z400	1,76	51	9,3	3,72
EBC-B1	$Y_2Si_2O_7$	IMPAX	1,02	65	10,9	1,52
EBC-B2	$Y_2SiO_5$	IMPAX	2,21	66	8,7	1,93
EBC-C1	$Yb_2Si_2O_7\text{-}x$	Z400	0,82	57	7,8	5,2
EBC-C2	$Yb_2SiO_5\text{-}x$	Z400	1,08	54	6,2	3,1

Wie zu erkennen, konnten nicht bei allen Lagen die optimalen Zielwerte erreicht werden. Die Sauerstoffanteile waren bei allen Yttriumsilikaten (beide Anlagen) im erwarteten Bereich. Dies galt auch für deren Schichtdicken. Der Sauerstoffanteil der Ytterbiumsilikate war deutlich höher als abgeschätzt. Bei der Lage EBC-C1 wurden circa 50 At.-% und bei der Schicht EBC-C2 um 40 At.-% erwartet; beide Werte wurden übertroffen. Die jeweiligen Lagendicken lagen unterhalb des erwarteten Werts von 10  $\mu\text{m}$ . Die Kationenverhältnisse stimmten nur für EBC-A1 und -B1, bei Variante -A2 (zu gering) und -B2 (zu hoch) wurden sie mit Abstrichen getroffen. Die Kationenverhältnisse der Yb-Silikate stimmten beide nicht, bei beiden gab es einen Siliziumüberschuss. Bei Variante EBC-C2 war er so groß, dass anstelle von YbMS YbDS abgeschieden wurde. Daher wird Variante EBC-C2 fortan als *oberes YbDS* bezeichnet.

### Prozessstabilität

Bei der Beschichtung von EBC-A1 war der Gesamtdruck zu Beginn um 0,005 Pa auf insgesamt 0,415 Pa erhöht, was ein Hinweis auf eine mögliche Vergiftung des Y-Targets ist. Analog war die Entladespannung am Y-Target zu Beginn verringert. Ansonsten lief der Prozess stabil, was auch für die Beschichtung EBC-A2 gilt.

Die Prozesse in der IMPAX für die Herstellung der Lagen EBC-B1 und -B2 liefen stabil. Einzig bei Variante -B1 lag die Leistung des Yttriumtargets zwischenzeitlich etwas unterhalb des Sollwerts, was auf die Toleranz der automatischen Regeltechnik zurückzuführen ist.

Bei den Beschichtungen der Yb-Silikate kam es zu Abweichungen im Prozess. Bei Variante EBC-C1 lag zu Beginn der Beschichtung eine Vergiftung am Yb-Target vor. Anfangs lief der Prozess bei Variante -C2 stabil. Nach kurzer Zeit (10 Minuten) kam es zu dauerhaftem Arcing an der Yb-Kathode. Diese konnten auch durch eine Anpassung des Sauerstoffflusses nicht unterdrückt werden. Als Folge kam es auch zu Oszillation der Leistung am Yb-Target.

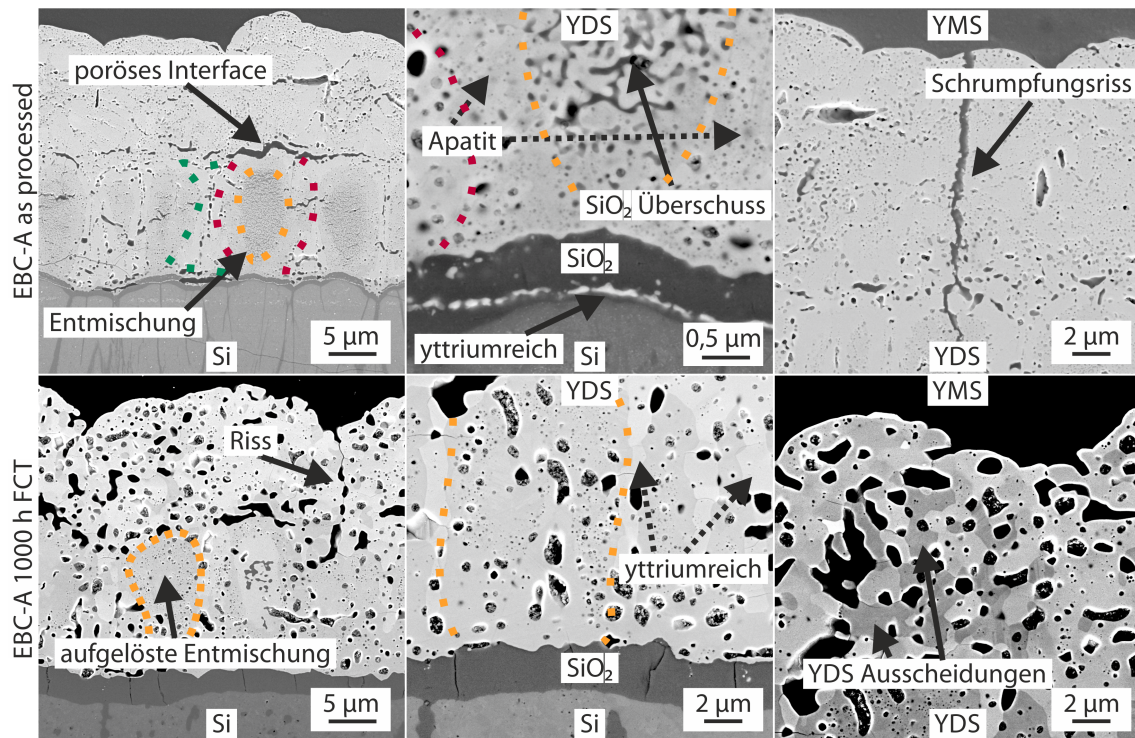
### 8.1.2 Furnace-Cycle-Test der dreilagigen EBC-Systeme

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse des FCT der dreilagigen EBC-Varianten auf Si-BC S1 zusammengefasst. Hierzu werden die Schichten mit Hilfe von REM-Aufnahmen zuerst im Ausgangszustand *as-processed* beschrieben. Anschließend wird der Zustand nach 1000 h Testdauer dargestellt. Die Ergebnisse der Zwischenstufen (Tabelle 22) werden hier nicht gezeigt, trugen aber zur Beurteilung bei. XRD-Analysen an den dreilagigen Systemen wurden nicht durchgeführt, da das erhaltene Messsignal aus mehreren Lagen stammen würde und damit nicht verwertbar wäre. Einzig an einer zweilagigen Vergleichsprobe (Si-BC + YDS) der Variante EBC-A1 ohne Deckschicht wurde für eine *Rietveld*-Analyse eine XRD-Messung durchgeführt.

#### EBC-A

Abbildung 97 zeigt die REM-Querschliffe des Systems EBC-A. Nach Fertigstellung der Proben ließen sich diverse Merkmale ausmachen. Am auffälligsten war die Entmischung des YDS (A1). Dabei kam es an der Oberfläche und in der Nähe der Stängelzwischenräume zur Anreicherung an Yttrium mit der Folge, dass das Innere an Yttrium verarmte. Somit bildeten sich anstelle des YDS schwammartige poröse Bereiche aus YDS mit  $\text{SiO}_2$ -Überschuss aus, die durch Apatit voneinander getrennt waren. Dies ergaben EDX- und XRD-Messungen an einer Vergleichsprobe ohne YMS-Deckschicht. Eine *Rietveld*-Analyse der Lage EBC-A1 ergab im AP-Zustand folgende Phasenzusammensetzung (in Vol.-%): Y-Apatit: 50,5,  $\alpha$ -YDS: 47 und X1-YMS: 2,5. Am Interface zum Si-BC hatte sich bereits ein deutlich sichtbares TGO gebildet, das in direkter Nähe zum Si-BC von einem yttriumreichen Saum durchzogen war. Das Interface zwischen YDS (A1) und YMS (A2) war lokal porös und es bildeten sich horizontale Hohlräume. Im YMS selbst wurden stellenweise vertikale Schrumpfungsrisse beobachtet.

Nach 1000 h FCT bei 1250°C kam es zu mikrostrukturellen Veränderungen der Schicht, insgesamt wurde aber keine Delamination verzeichnet. Die Porosität war weniger fein verteilt, es kam zur Porenagglomeration sowie zu strukturellen Veränderungen durch Sintervorgänge, wie sie für keramische Werkstoffe üblich sind. Die Entmischung des YDS war nach 1000 h weitgehend aufgelöst, nur noch an wenigen Stellen fand sich in dieser Lage YMS wieder. Das TGO hatte eine Dicke von 2,5  $\mu\text{m}$ , deutlich sichtbar waren die vertikalen Segmentationsrisse. Horizontales Risswachstum und *Mudcracks* wurden nicht beobachtet. Im YMS kam es zur deutlichsten Veränderung der Mikrostruktur. Die Poren waren erheblich vergrößert und unregelmäßig in Größe und Gestalt. Zudem bestand die YMS-Lage nach dem FCT aus YMS und YDS. Die YDS-Ausscheidungen lagen meist vertikal angeordnet im YMS vor. Die Adhäsion am YDS war gut, es gab keine neugebildeten vertikalen Risse. Alle Risse stoppten am YDS.



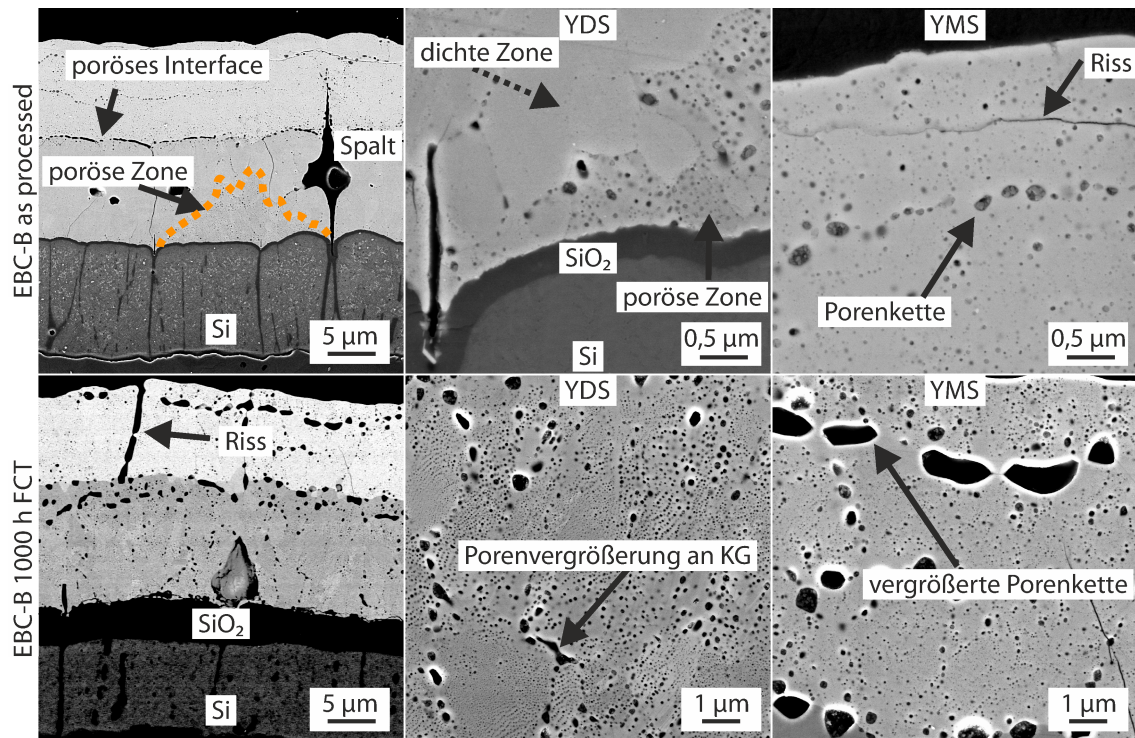
**Abbildung 97** REM-Aufnahmen des EBC-Systems A im Zustand AP (oben) und nach 1000 h FCT bei 1250°C (unten); links: Übersicht, mittig: Interface Si-BC / YDS (A1), rechts: YMS (A2)

## EBC-B

Abbildung 98 zeigt die REM-Querschliffe des Systems EBC-B. Im *as-processed* Zustand bildeten sich im YDS (B1) vertikale Spalte, die teils bis in das YMS fortsetzten. Im Zustand AC gab es sie noch nicht, sie bildeten sich also erst nach der zehnstündigen Glühung bei 1250°C. Innerhalb des YDS konnten zwei verschiedene Zonen ausgemacht werden: eine dichte und eine poröse Zone. Die poröse Zone war immer in der Nähe zum Si-YDS-Interface lokalisiert. Beide Zonen hatten die identische chemische Zusammensetzung. Das Interface zwischen YDS (B1) und Si-BC war intakt, das zwischen YDS (B2) und YMS (B2) hingegen nicht. Hier erstreckten sich über weite Teile Poren(-ketten). Auch innerhalb des YMS gab es stellenweise horizontale Porenketten sowie vereinzelt feine, horizontal angeordnete Risse.

Nach 1000 h FCT war die YMS-Lage großflächig von der YDS-Lage abgelöst. Dies trat bereits nach 100 h FCT auf. Der hier gezeigte Bereich war noch intakt. Die Adhäsion des YDS am TGO (2,2 µm) war hingegen vollständig gegeben. An der hier gezeigten Stelle ist die Porenvereinigung am YDS-YMS-Interface noch deutlich zu erkennen. Im YMS hatten sich nach der Kristallisation kaum neue vertikale Risse gebildet. Die vorhandenen Risse stoppten alle am YDS-Interface. Die bereits zu Beginn vorliegende horizontale Porenkette im YMS zeigte Porenvergrößerung, abgesehen davon war die YMS-Lage sehr porenarm. Die initial gebildeten vertikalen Spalte konnten durch Sintern nur unzureichend verschlossen werden, so dass das TGO lokal offen lag. Im YDS gab es nur noch eine mikroporöse Mikrostruktur, bei der es an den Korngrenzen zur Porenvergrößerung kam.

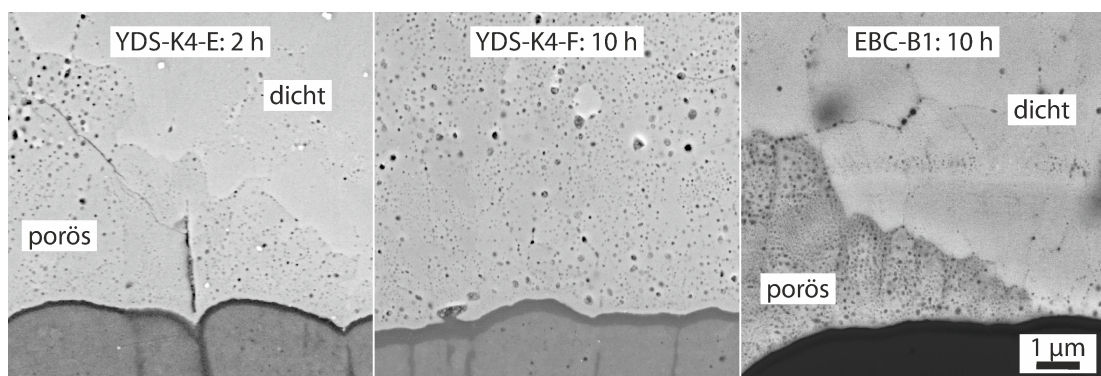




**Abbildung 98** REM-Aufnahmen des EBC-Systems B im Zustand AP (oben) und nach 1000 h FCT bei 1250°C (unten); links: Übersicht, mittig: Interface Si-BC / YDS (B1), rechts: YMS (B2)

### TEM-Analyse der YDS-Variante EBC-B1

An der YDS-Schicht des Systems EBC-B wurde eine TEM-Analyse mit EDX-Elementmapping und Einkristallbeugung der beiden Zonen durchgeführt. Zur Verdeutlichung der an der EBC-B1-Lage gemachten Beobachtung sind in Abbildung 99 die REM-Aufnahmen der identischen YDS-Schichten ohne YMS-Decklage (Kapitel 7.3.1.) danebengestellt. Sie zeigen die Schicht nach 2 h und 10 h isothermer Glühung bei 1250°C. Die Mikrostruktur von EBC-B1 (10 h Glühung) ähnelte der für zwei Stunden geglühten Schicht. Die für 10 h geglühte Schicht YDS-K4-F war dagegen homogen.

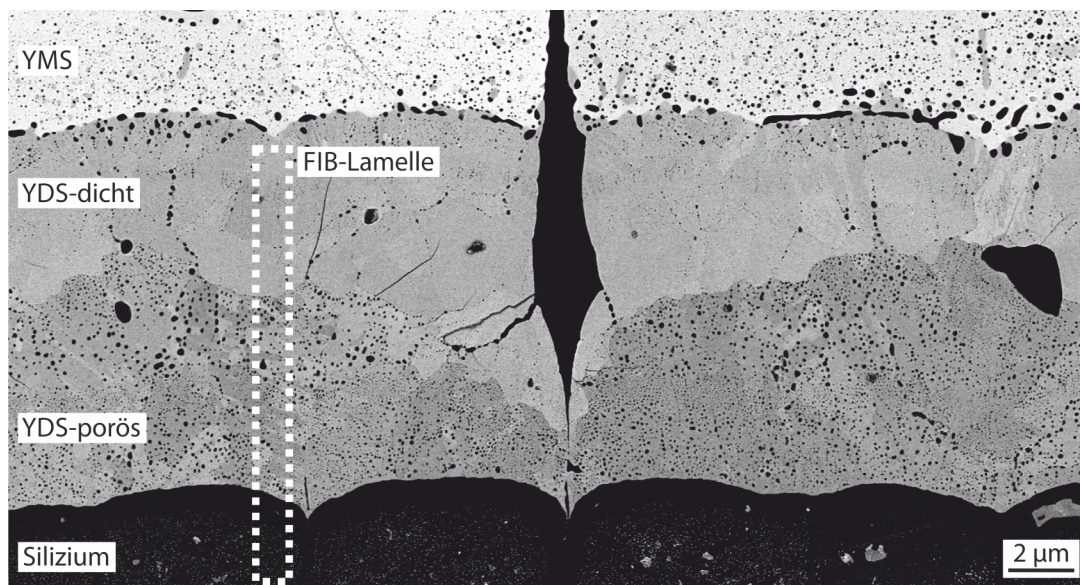


**Abbildung 99** REM-Aufnahmen identisch abgeschiedener und bei 1250°C geglühter YDS-Schichten; Variante YDS-K4-E und -F (Kapitel 7.3.1), Variante EBC-B1 mit YMS-Decklage (Tabelle 20 – EBC-B2)



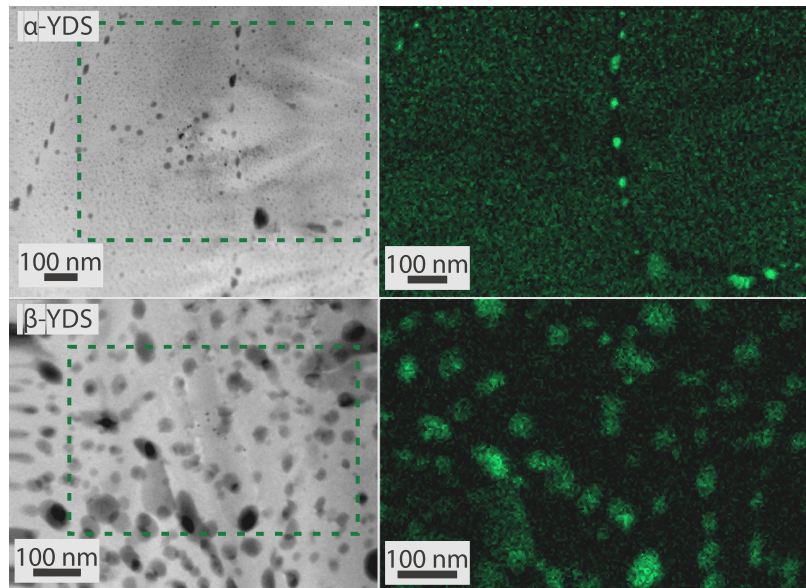
Die XRD-Analysen der Varianten YDS-K4-E ergaben, dass das Gefüge größtenteils aus  $\gamma$ -YDS und zu geringen Anteilen aus  $\beta$ -YDS bestand. Variante YDS-K4-F bestand fast vollständig aus  $\beta$ -YDS (Abbildung 82). An Variante EBC-B1 konnte keine XRD-Analyse durchgeführt werden, da diese Lage durch die YMS-Decklage abgeschirmt wurde. TEM-Analysen belegten aber eindeutig, dass sich hier – anders als bei der identisch geglühten Variante YDS-K4-F – ein zweiphasiges Gefüge aus  $\alpha$ -YDS und  $\beta$ -YDS gebildet hatte, nicht aber  $\gamma$ -YDS. Die scheinbar dichte Struktur war  $\alpha$ -YDS, die poröse Struktur  $\beta$ -YDS.

Aus der Probe EBC-B wurde von der EBC-B1-Lage eine FIB-Lamelle für die TEM-Präparation angefertigt. In Abbildung 100 ist der Bereich, aus dem diese Lamelle entnommen wurde, eingezeichnet.



**Abbildung 100** REM-Aufnahme der Probe EBC-B (AP) zeigt die Entnahmestelle der FIB-Lamelle

STEM-Dunkelfeldaufnahmen beider Bereiche sind in Abbildung 101 (jeweils links) zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass auch das  $\alpha$ -YDS porös war, die Poren waren nur viel kleiner. Im  $\beta$ -YDS-Gefüge waren die Poren sichtbar vergrößert, dazwischen war die Schicht jedoch dicht. Im rechten Bereich sind die TEM-EDX-Mappings von Argon zu sehen. Hier zeigte sich, dass das Argon während der Glühung nicht verschwand und in den Poren des YDS zu finden war – auch die feine Verteilung sowie die Anreicherung an den Korngrenzen lässt sich klar erkennen. Alle weiteren Elemente (Y, Si, O) waren gleichmäßig in der Schicht verteilt.

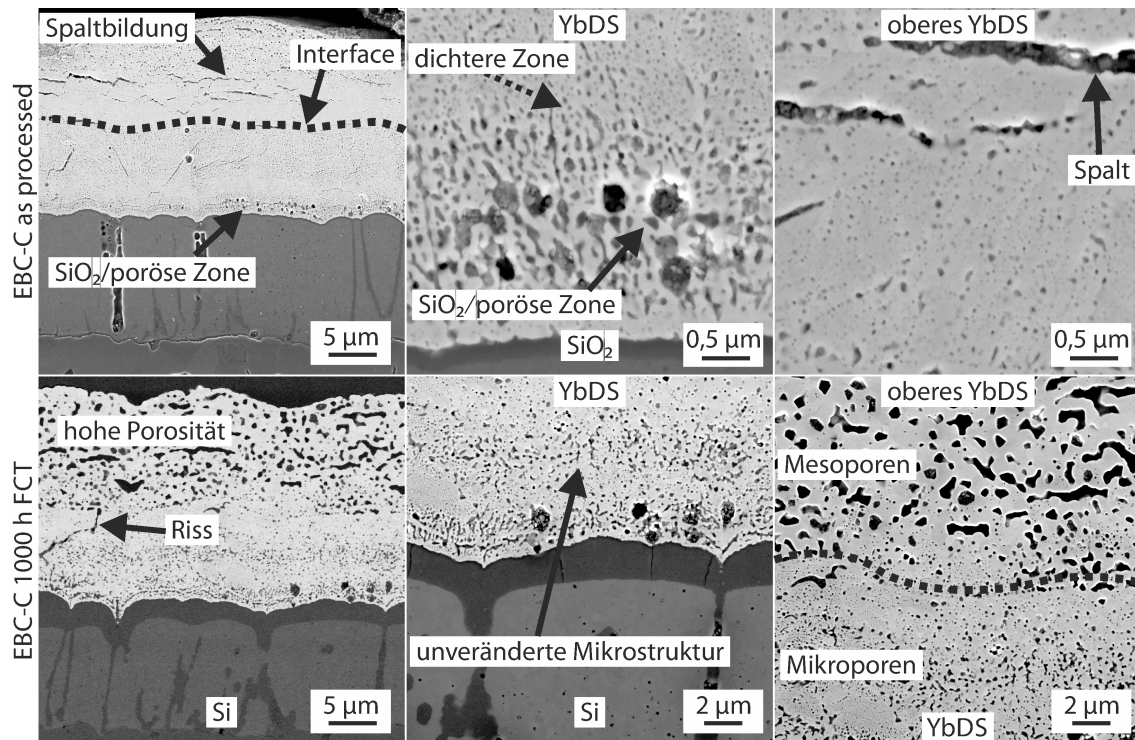


**Abbildung 101** STEM-Dunkelfeldaufnahmen (links) und TEM-EDX-Mappings von Argon (rechts) von zwei Stellen innerhalb der YDS-Lage von Variante EBC-B1 mit unterschiedlicher Mikrostruktur

### EBC-C

Abbildung 102 zeigt die REM-Querschliffe des Systems EBC-C. Im *as-processed*-Zustand war wegen der geringen Unterschiede in der Kationenstöchiometrie kein Unterschied im Kontrast der beiden Lagen erkennbar. Die Mikrostruktur beider Bereiche unterschied sich jedoch. In der unteren YbDS war die Mikrostruktur weitestgehend homogen mit fein verteilter Porosität. Am Interface zum Si-BC war eine poröse Zone mit einem Überschuss an Siliziumoxid zu erkennen. Im oberen YbDS gab es im Bereich über dem Interface zu EBC-C1 einen Bereich mit wenig Porosität. Darüber war die Schicht poröser und von horizontalen Spalten durchzogen.

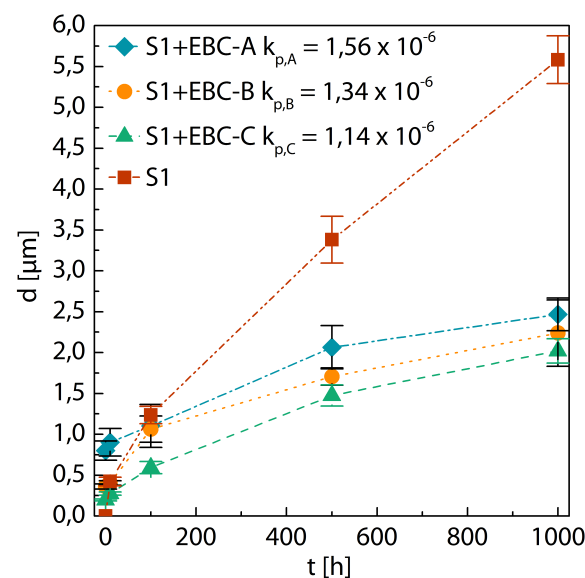
Nach 1000 h FCT war das Schichtsystem noch vollständig intakt. Lediglich in der Draufsicht offenbarten sich Stellen, an denen überschüssiges Siliziumoxid an die Oberfläche getreten war. Die beiden YbDS-Schichten unterschieden sich wesentlich voneinander. Während die untere Lage im Laufe des Tests nur eine geringe Veränderung erfuhr und weiterhin mikroporös war, kam es bei der oberen YbDS-Schicht zur Porenvergrößerung. Die untere Schicht haftete sehr gut auf dem TGO des Si-BC, das eine finale Dicke von 2  $\mu\text{m}$  hatte.



**Abbildung 102** REM-Aufnahmen des EBC-Systems C im Zustand AP (oben) und nach 1000 h FCT bei 1250°C (unten); links: Übersicht, mittig: Interface Si-BC / YbDS (C1), rechts: oberes YbDS (C2)

### Vergleich der drei EBC-Systeme

Die REM-Aufnahmen der drei EBC-Systeme wurden mittels *ImageJ* analysiert. An allen Systemen wurde die Zunahme der TGO-Dicke über die Testzeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 103 zu sehen. Die Werte bei 0 h entsprechen der TGO-Dicke im Zustand AP. Alle Varianten zeigten ein parabolisches TGO-Wachstum. Sowohl die initiale und finale TGO-Dicke, als auch die parabolischen Wachstumskonstanten nahmen von EBC-A bis EBC-C ab.



**Abbildung 103** TGO des Si-BC in EBC-Systemen nach 1000 h FCT bei 1250°C an Luft ( $k_p$  in  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )

Zusätzlich zum TGO wurden die einzelnen Lagen vor und nach dem FCT vermessen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgelistet. Es lässt sich festhalten, dass alle Seltenerdensilikatschichten (bis auf EBC-B2) leicht an Schichtdicke gewannen. Die beiden YMS-Lagen zeigten dabei fast keine Veränderung, obwohl es große Unterschiede in der Porosität gab. Große Zunahmen gab es bei den YDS-Lagen und bei der oberen YbDS-Lage. Die Schichten mit den höchsten prozentualen Steigerungen zeigten auch im Querschliff (Abbildung 97, Abbildung 98 und Abbildung 102) die größten mikrostrukturellen Veränderungen.

**Tabelle 46** Mittlere Lagendicken der drei EBC-Systeme nach AP und nach 1000 h FCT bei 1250°C

Variante	as-processed [ $\mu\text{m}$ ]				1000 h FCT [ $\mu\text{m}$ ]			
	EBC	REDS	REMS	TGO	EBC	REDS	REMS	TGO
EBC-A	25,4	12,8	12,4	0,8	28,6 (+12,6 %)	15,7 (+22,7 %)	12,6 (+1,6 %)	2,5
EBC-B	21,4	11,1	10	0,4	22,4 (+4,7 %)	12,8 (+15,3 %)	9,9 (-1 %)	2,2
EBC-C	19,8	9,4	10,6	0,2	21,4 (+8,1 %)	9,6 (+2,1 %)	12 (+13,2 %)	2

Neben den Lagendicken wurden die Schichten hinsichtlich ihrer Mikrostruktur analysiert. Hierzu wurden die maximalen Feretdurchmesser und die Gesamtporosität ermittelt (bei EBC-B1 beide Zonen). Die Ergebnisse für die Zeitpunkte AP und nach 1000 h FCT sind in Abbildung 104 zusammengetragen. Die linke Spalte zeigt jeweils die REDS-Schicht, die rechte Spalte die REMS. Der Übersicht halber wurde in der Darstellung auf Feretdurchmesser  $>1,5 \mu\text{m}$  verzichtet, da ihre Anzahl gering war. In der Berechnung der Kennwerte fanden sie aber Berücksichtigung.

Bei allen Schichten konnte eine Abnahme der Porenanzahl und eine Verschiebung der Mediane zu größeren Feretdurchmesser verzeichnet werden. Die Porosität aller Schichten legte ebenfalls zu. Eine besonders stabile Mikrostruktur hatten die Schichten EBC-B2 und EBC-C1. Die größten Veränderungen gab es bei Variante EBC-A2, EBC-B1 und EBC-C2. Dort legte die Porosität um mindestens 100 % zu, auch der maximale Feretdurchmesser verschob sich signifikant.



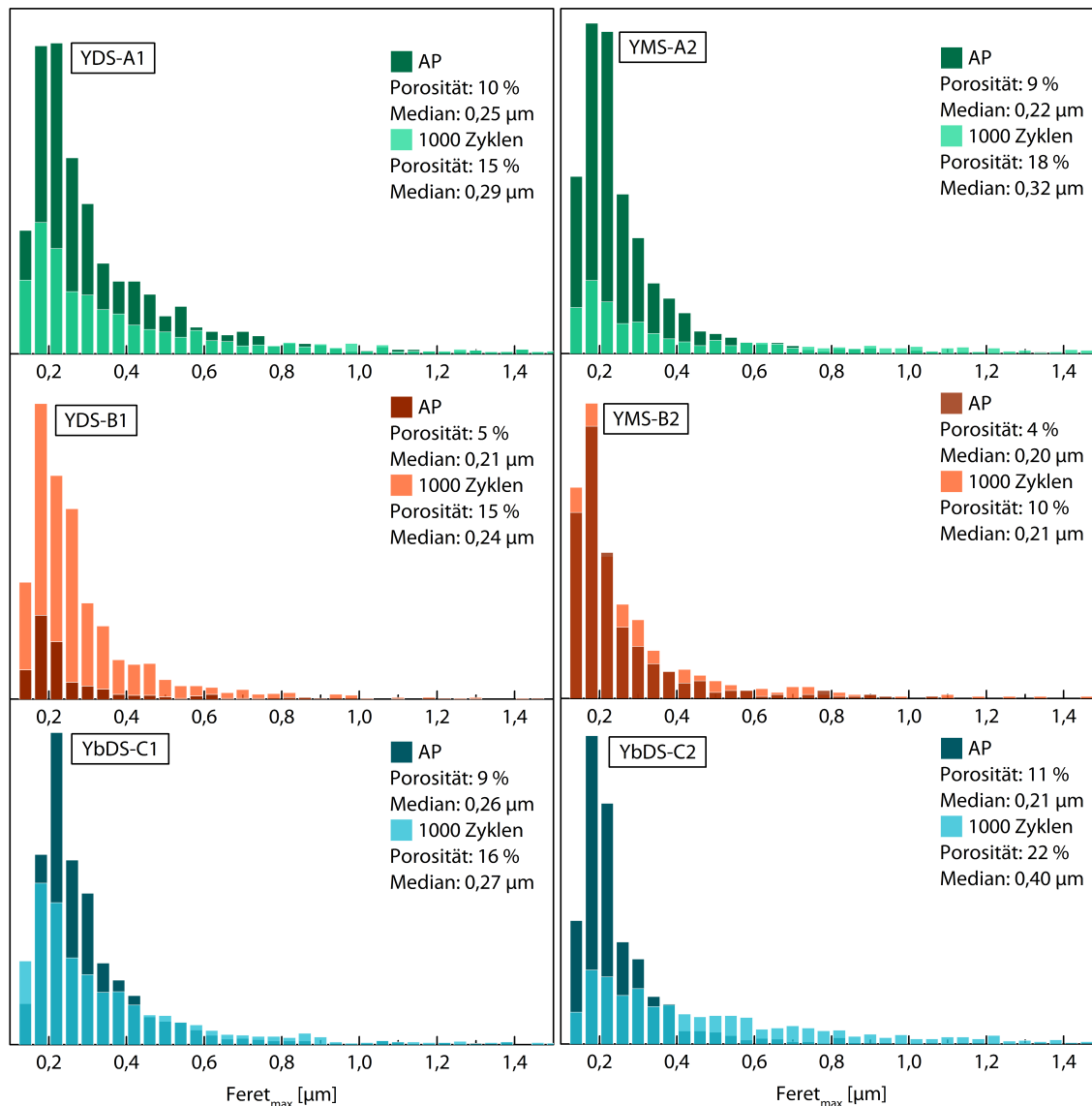


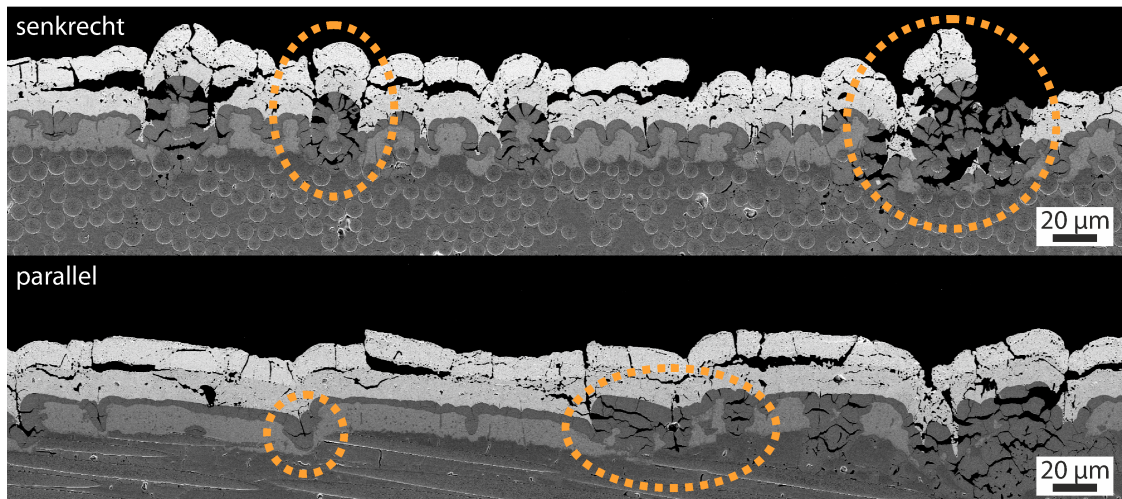
Abbildung 104 Porosität der RE-Silikate der drei EBC-Systeme AP und nach 1000 h FCT bei 1250°C

### 8.1.3 Furnace-Cycle-Test der EBC-Systeme auf SiC/SiCN-CMC

Auf den SiC/SiCN-CMC-Substraten (Kapitel 4.1.1) wurden die Systeme EBC-B und EBC-C abgeschieden und diese anschließend bis 1000 h im FCT getestet. Anders als die Oberfläche der monolithischen  $\alpha$ -SiC-Substrate war die CMC-Oberfläche äußerst heterogen und wies an der Oberfläche unterschiedliche Strukturen wie Fasern, Knotenpunkte und Matrix (Abbildung 11) auf. Der Einfluss dieser Merkmale auf die Lebensdauer der EBC-Systeme wurde hier überprüft.

#### EBC-B auf SiC/SiCN-CMC

Abbildung 105 zeigt die REM-Querschliffe des Systems EBC-B auf SiC/SiCN-CMC-Substrat nach 1000 h FCT. Zu sehen sind Schnitte von zwei unterschiedlichen Faserorientierungen, senkrecht zur Schnittebene (oben) und parallel dazu (unten).

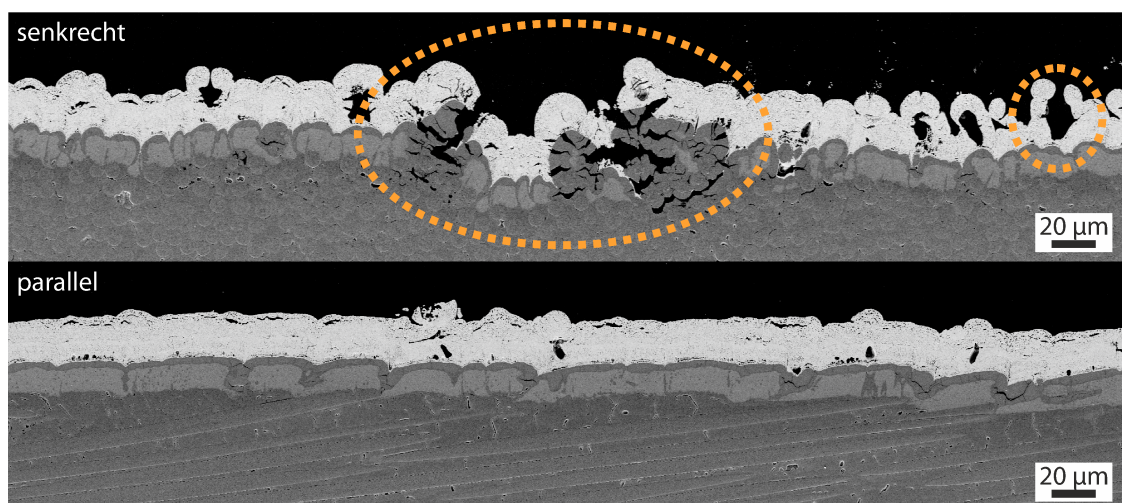


**Abbildung 105** REM-Aufnahmen des EBC-Systems B auf SiC/SiCN-CMC nach 1000 h FCT bei 1250°C

Im senkrechten Anschnitt lässt sich klar erkennen, dass die Fasern lokale Abschattung hervorgerufen, die zu einem ungleichmäßigen Schichtwachstum mit vielen Zwischenräumen führten. Die auf dem Si-BC aufgebrachte YDS-Lage konnte diesen Effekt mit zunehmender Schichtdicke nur unvollständig ausgleichen. Die Delamination des YMS vom YDS trat hier ebenso auf, wie auch auf dem monolithischen Substrat beobachtet. Der Si-BC war stellenweise vollständig oxidiert, sodass die Schicht geschädigt wurde und das Substrat ungeschützt war. Parallel zur Faserorientierung wuchs die Schicht auf den Fasern sehr homogen auf, an den Faserenden kam es aber auch hier zu Abschattungseffekten. Dort kam es verstärkt zur Oxidation des Si-BC.

### **EBC-C auf SiC/SiCN-CMC**

Abbildung 106 zeigt die REM-Querschliffe des Systems EBC-B auf SiC/SiCN-CMC-Substrat nach 1000 h FCT. Zu sehen sind Schnitte von zwei unterschiedlichen Faserorientierungen, senkrecht zur Schnittebene (oben) und parallel dazu (unten).



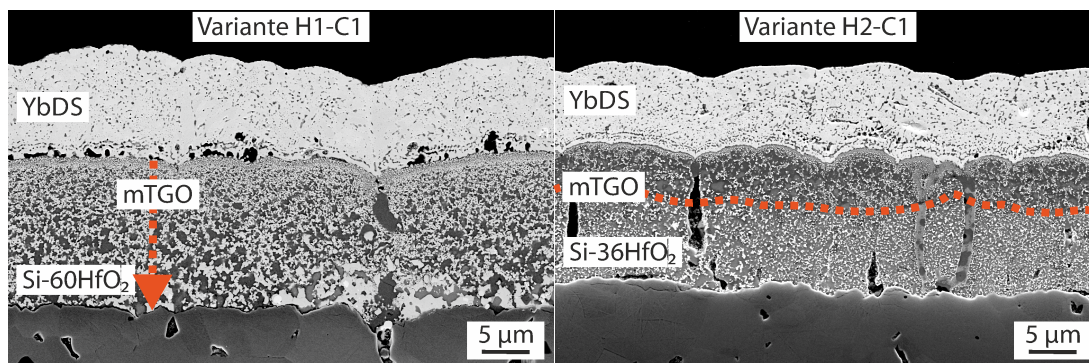
**Abbildung 106** REM-Aufnahmen des EBC-Systems C auf SiC/SiCN-CMC nach 1000 h FCT bei 1250°C

Im senkrechten Anschnitt sind die Abschattungseffekte durch die einzelnen Fasern auf das Schichtwachstum deutlich erkennbar. Im YbDS waren stellenweise große Poren zu sehen, die zur Oberfläche geöffnet waren. Abplatzungen der Schicht oder einzelner Lagen traten ebenso wie auf  $\alpha$ -SiC nicht auf. In Bereichen besonders großer Inhomogenität war die Schicht vollständig geschädigt. Parallel zur Faserorientierung war das Schichtsystem vollständig intakt. Besonders in Bereichen mit Matrixüberschuss auf der Oberfläche wuchs die Schicht homogen und vergleichbar zur Mikrostruktur auf der  $\alpha$ -SiC-Probe auf.

#### 8.1.4 Furnace-Cycle-Test der EBC-Systeme mit hafniumoxidverstärktem Silizium-Bondcoat

An den neu entwickelten hafniumoxidverstärkten BC H1 und H2 wurde exemplarisch der Einfluss einer YbDS-Decklage (EBC-C1) auf das thermozyklische Oxidationsverhalten untersucht. Zudem wurde die thermochemische Kompatibilität am Interface überprüft, da es hier potenziell zu Reaktionen mit dem REDS kommen kann.

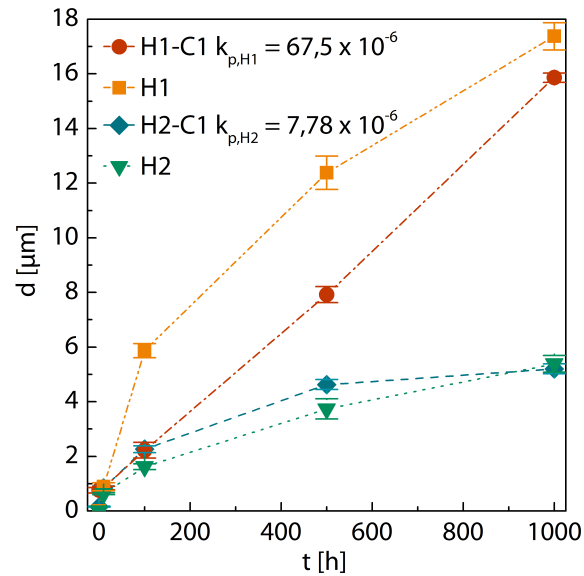
Abbildung 107 zeigt die REM-Aufnahmen der BC-Varianten H1 und H2 mit der YbDS-Lage EBC-C1 nach 1000 h FCT im Querschliff. Beide Systeme waren nach diesem Test vollständig intakt, es kam zu keiner schädlichen Reaktion am Interface. Die hochdotierte Variante H1 war vollständig durchoxidiert, während die Schicht bei Variante H2 nur zu etwa einem Drittel oxidiert war. Bei beiden Proben bildete sich nah am Interface ein mTGO mit fein verteilten hafniumreichen Teilchen. Darunter war das mTGO weniger homogen und der Abstand zwischen den hafniumreichen Partikeln (besonders bei H2) größer.



**Abbildung 107** REM-Aufnahmen von H1 und H2 mit YbDS (EBC-C1) nach 1000 h FCT bei 1250°C

An beiden Proben wurde zu verschiedenen Zeitpunkten die Dicke des mTGO an REM-Aufnahmen gemessen. Die ermittelten Kurven sind in Abbildung 108 dargestellt. Während bei Variante H1-C1 das mTGO linear anwuchs, folgte die Oxidation der Variante H2-C1 einem parabolischen Wachstum.

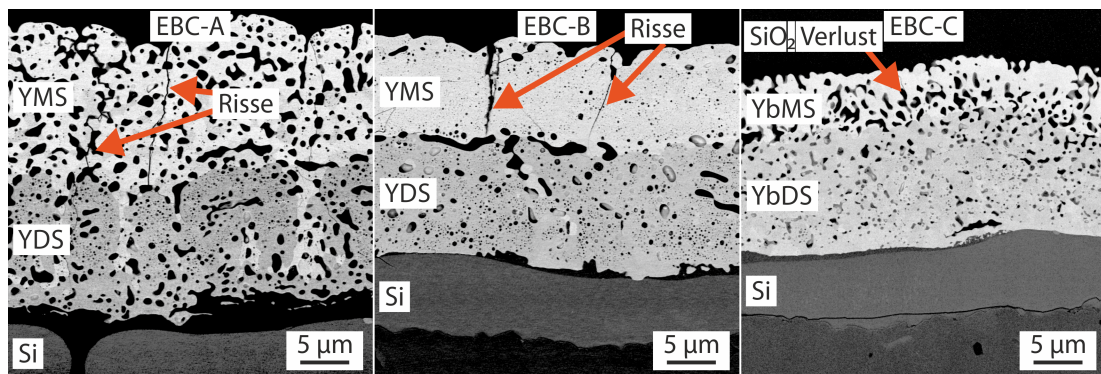




**Abbildung 108** mTGO-Wachstum der hafniumoxidverstärkten BC mit und ohne YbDS-Lage (EBC-C1) nach 1000 h FCT bei 1250°C ( $k_p$  in  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )

### 8.1.5 Test der EBC-Systeme in strömendem Wasserdampf

Die drei EBC-Systeme wurden abschließend für 2 h bei 1250°C einem *Steam-Volatilization-Test* (SVT) unterzogen, bei dem die Proben von 100 % Wasserdampf Atmosphäre mit 10 m/s umströmt wurden. Die entsprechenden REM-Aufnahmen sind in Abbildung 109 zu sehen.

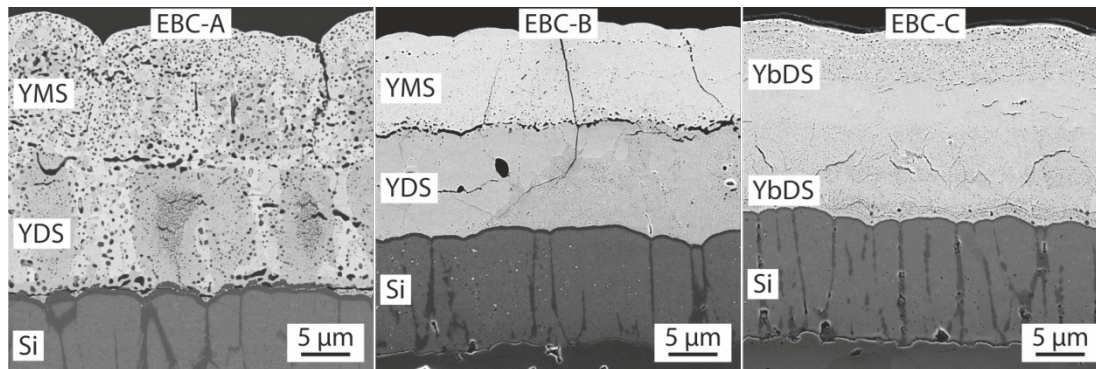


**Abbildung 109** REM-Aufnahmen der EBC-Systeme A, B und C (v.l.n.r.) nach 2 h SVT bei 1250°C

Bei Variante EBC-A hatte sich auf dem Si-BC ein TGO gebildet, das sich im Wasserdampf nicht verflüchtigte. Beide EBC-Lagen waren porös, wobei die YMS-Lage eine hohe Porosität hatte und von großen Poren durchzogen war. Vereinzelt fanden sich im YMS vertikale Risse, YDS war dort nicht zu finden. Auch die Entmischung im YDS im AP-Zustand war bereits nach zwei Stunden Test verschwunden. Vergleicht man den Zustand des Schichtsystems mit dem nach 10 h FCT an Luft (Abbildung 110), fällt auf, dass die Entmischung der YDS-Lage hier noch nicht verschwunden war, obwohl die Probe bereits 8 h länger geblüht wurde. Es fällt auch auf, dass das TGO bei EBC-A im SVT erheblich schneller wächst. Dieser Vergleich von unterschiedlichen



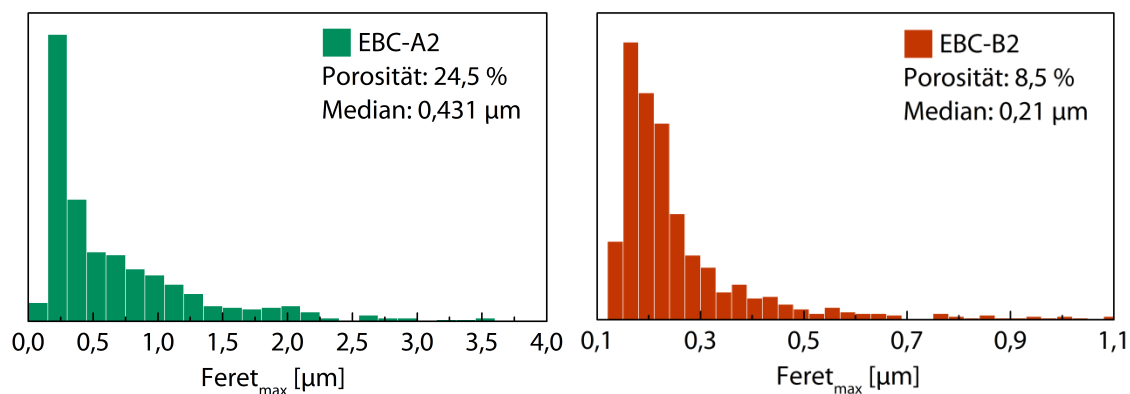
Zeitpunkten ist legitim, da bereits bei *Leisner et al.* [64] gezeigt werden konnte, dass in diesem SVT alle Stofftransport- und Umwandlungsprozesse um den Faktor 10 - 100 schneller ablaufen.



**Abbildung 110** REM-Aufnahmen der EBC-Systeme A, B und C (v.l.n.r.) nach 10 h FCT bei 1250°C

Bei Variante EBC-B war auf dem Si-BC nur ein sehr dünnes TGO zu erkennen, das lokal aber bereits dicker war. Im Vergleich zur Probe, die 10 h im FCT getestet wurde, war die maximale TGO-Dicke im SVT höher. Beide EBC-Lagen waren nach 2 h SVT stabil, das YMS und auch das YDS wurden nicht angegriffen. Anders als bei der Probe im AP-Zustand (Abbildung 99) und auch nach 10 h FCT (Abbildung 110) waren die zwei Zonen unterschiedlicher Porosität im YDS nicht mehr vorhanden. Im YMS kam es zu vertikaler Rissbildung, die jedoch nicht bis in das YDS wuchsen. Jedoch fanden sich im gezeigten Ausschnitt größere Spalte unterhalb der Stellen, wo die Risse auf die YDS-Lage trafen. Die Spaltbildung, wie nach der Kristallisationsglühung entstanden (Abbildung 98), konnte an dieser Probe nicht beobachtet werden.

Bei Variante EBC-C war auf dem Si-BC nur ein sehr dünnes TGO zu erkennen. Das EBC-System war an keiner Stelle beschädigt, allerdings kam es an der Oberfläche der oberen YbDS-Lage zu einem ausgeprägten SiO<sub>2</sub>-Verlust bis in eine Tiefe von circa 5 µm. Die entspricht einer Korrosionsrate von 2,5 µm/h. Übrig blieb ein offenporöses Gerüst aus YbMS. Das YbDS hatte im Vergleich zur Probe, die 10 h im FCT getestet wurde (Abbildung 110) viel größere Poren.



**Abbildung 111** Porosität der YMS-Lagen EBC-A2 (links) und -B2 (rechts) nach 2 h SVT bei 1250°C

Um beide YMS-Lagen besser miteinander vergleichen zu können und eine Beurteilung hinsichtlich ihrer Schutzfunktion zu erleichtern, wurden die Porosität beider Schichten gemessen. Die Verteilungen der maximalen Feretdurchmesser sind in Abbildung 111 dargestellt. Die Porosität lag bei Variante EBC-A2 mit 24,5 % um den Faktor drei über der von Variante EBC-B2. Auch die Porengröße war bei Variante EBC-A2 im Mittel doppelt so groß wie bei Variante EBC-B2.

## 8.2 Diskussion der EBC-Systeme

Für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse der EBC-Systeme und deren Bewertung wird folgende Wirkungskette zu Grunde gelegt: Beschichtungsprozess → Schichteigenschaften → Zustand nach Konditionierung → Verhalten im Test. Wie aus den Schichteigenschaften (Tabelle 45) hervorgeht, wurden nicht alle anvisierten Zielgrößen (Kationenverhältnis, Sauerstoffsättigung und Schichtdicke) bei allen Schichtvarianten erreicht. Die Ursache hierfür findet sich in den Abweichungen der Prozessbedingungen und den temporären Fluktuationen der Prozessparameter, die in Kapitel 8.1.1 im Abschnitt *Prozessstabilität* dargestellt wurden. Grundsätzlich sind die in dieser Arbeit ermittelten Prozessfenster zur Schichtherstellung dann reproduzierbar, wenn das RE-Target frei von Oxidbelegungen ist. Bei Variante EBC-A2 war das Kationenverhältnis zu gering, dafür lag der Sauerstoffanteil über dem mit diesem Elementpaar in der Z400 üblicherweise erzielbaren Konzentration von etwa 45 At.-%. Dies spricht für einen Arbeitspunkt, der bereits eine partielle Vergiftung der Y-Targetfläche hervorrief, wodurch sich die Erosionsrate leicht verringerte. Bei Variante EBC-B1 kam es, wie bereits in Kapitel 8.1.1 erwähnt, zu Schwankungen der Leistung des Y-Targets, die auf die Regeltechnik der Anlage zurückzuführen waren. Ein signifikanter Effekt auf die spätere Mikrostruktur ließ sich aber nicht beobachten. Die größten Abweichungen der Schichteigenschaften gab es bei den Yb-Silikaten. Bei beiden, insbesondere bei EBC-C2, wurde deutlich zu wenig Ytterbium in die Schicht eingebaut, wodurch sich auch die Schichtdicken verringerten. Beim YbDS war der Grund eine anfängliche Vergiftung des Yb-Targets, von der es sich – trotz der Verminderung des Sauerstoffflusses – nicht mehr vollständig erholte. Dadurch verminderte sich die Erosionsrate über die gesamte Beschichtungsdauer. Bei Variante EBC-C2, also der nominellen YbMS-Schicht, kam es nach zehn Minuten zu dauerhaftem Arcing an der Yb-Kathode, infolge dessen sich die Erosionsrate hier erheblich verringerte.

### EBC-A

Bei Variante EBC-A1 kam es nach Beginn der Beschichtung zu einer kurzzeitigen Vergiftung des Y-Targets. Daher fand sich beim YDS (AP) am Interface zum Si-BC eine dünne, yttriumreiche Lage über der eine dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht lag. Zur Entmischung im YDS kam es bei der Konditionierung wie folgt: Auf Grund des Yttriumüberschusses war die Nachoxidation bei der dreistufigen Glühung beschleunigt, was vor allem die Bildung von Yttriumoxid begünstigte, da es schneller oxidiert. Dieser Effekt gleicht den in Kapitel 7 (Abbildung 92 und Abbildung 94) gemachten Beobachtungen. Daraus wurde ein Schema abgeleitet, das in Abbildung 95 mündete. Das reaktive Yttrium diffundierte in die sauerstoffnahen Bereiche und reicherte sich an der

Oberfläche und in die kolumnaren Zwischenräume an. Im Inneren der Stängel blieb die schwammartige Struktur mit  $\text{SiO}_2$ -Überschuss übrig. Die XRD-Analysen in Kombination mit den EDX-Analysen bestätigen diese Beobachtung: Das Innere der Stängel bestand aus YDS und (röntgen-)amorphem  $\text{SiO}_2$ , die Zwischenräume aus Apatit. In Kapitel 7 wurde ein RE-Überschuss als günstig befunden. Dass dies bei Schichten mit Sauerstoffmangel kritisch sein kann, wurde hier erneut gezeigt. In Kapitel 7.5.3 wurden bereits Lösungsvorschläge vorgestellt. Eine weitere Lösung könnte sein, die Haltezeit bei niedrigen Temperaturen zu verkürzen, so dass auch Silizium eher oxidiert wird. Nach dem FCT war die Entmischung verschwunden, da die thermochemische Triebkraft für diese Rückreaktion sehr groß war. Bei Variante EBC-A2 bestand die Schicht nicht rein aus YMS, weil hier ein Si-Überschuss vorlag. Nach dem FCT war diese Schicht daher auch sehr porös (Abbildung 104), da die lokalen Abweichungen der chemischen Zusammensetzung zur Entmischung führten, die Porenbildung begünstigt.

### **EBC-B**

Beim YDS dieser Variante bildete sich nach der Konditionierung  $\alpha$ -YDS anstelle von  $\beta$ -YDS (Abbildung 101), wie es bei der identischen (gleiche Beschichtung und Glühung) Variante YDS-K4-F (Abbildung 82) der Fall war. Auch wurde erwartet, dass sich  $\gamma$ -YDS vor  $\alpha$ -YDS bilden würde. Dies lässt den Schluss zu, dass die darüber liegende YMS-Schicht durch Spannungen die Kristallisation hin zu höheren Temperaturen verzögerte. Hierfür spricht auch, dass das  $\beta$ -YDS einzig im unteren Bereich im Kontakt zum Si-BC vorhanden war. Da  $\beta$ -YDS erst bei höheren Temperaturen aus  $\alpha$ -YDS gebildet wird als aus  $\gamma$ -YDS, lag nach der Konditionierung das gemischte Gefüge vor. Die Spaltbildung zwischen YDS und YMS ist der Schrumpfung bei der Kristallisation zuzuschreiben, sie wurde auch bei YDS-Schichten ohne Decklage beobachtet (Abbildung 83). Ihr könnte entgegengewirkt werden, wenn die Schichten ein leichtes Sauerstoffdefizit hätten. Hierzu sollte künftig eine systematische Studie mit kleineren Sauerstoffpartialdrücken als 11 % durchgeführt werden. Die Adhäsion der YMS-Schicht auf dem YDS war schwach. Schon AP gab es entlang des Interfaces Porenbildung. Der Grund hierfür war die verringerte Wirkung des Plasmaätzens vor der Beschichtung, da die YDS Schicht hier vollständig oxidiert war und somit elektrisch isolierend wirkte. Abhilfe schaffen könnte HF-Ätzen oder die beiden Schichten in einem Lauf (aber ohne Gradierung) zu beschichten. Im YMS bildeten sich zudem nur bei der Kristallisation vertikale Risse, die verhinderten, dass im weiteren FCT Verlauf höhere Spannungen in die Schicht eingebracht werden konnten.

### **EBC-C**

Die nominelle YbDS-Schicht EBC-C1 zeigte nah am Interface zum BC größere Poren, die einem  $\text{SiO}_2$ -Überschuss zuzuschreiben sind (Abbildung 102). Daher kam es zu den explosionsähnlichen Ausstülpungen bei der CMC-Probe im FCT (Abbildung 106). Der FCT bewirkte ansonsten kaum eine Veränderung dieser Lage. Vereinzelt fanden sich feine Risse, die auf das spröde Verhalten der Siliziumoxidanreicherungen zurückzuführen ist. Im nominellen YbMS (EBC-C2), das hier das obere YbDS war, gab es AP zwei Bereiche mit unterschiedlichen Mikrostrukturen. In der Nähe zur Zwischenschicht war die Schicht dicht, die oberen drei Viertel hingegen porös.

Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig. Zwar destabilisierte sich der Prozess nach zehn Minuten, ein EDX-Linescan dieser Schicht zeigte aber keine Veränderung des Kationenverhältnisses. Stattdessen verringerte sich der Sauerstoffanteil stetig von 55 At.-% bis auf 50 At.-% in Oberflächennähe. Der Grund hierfür konnte nicht gefunden werden. Nach dem FCT konnte eine starke Porenagglomeration beobachtet werden, die in EBC-C2 deutlich stärker ausfiel als bei der äquivalenten YDS-Schicht (EBC-A1, Abbildung 97). Da die Ytterbiumsilikate in dieser Arbeit nicht derart umfassend untersucht wurden, kann dieser Unterschied materialabhängig sein.

### Allgemeine Effekte beim Furnace-Cycle-Test

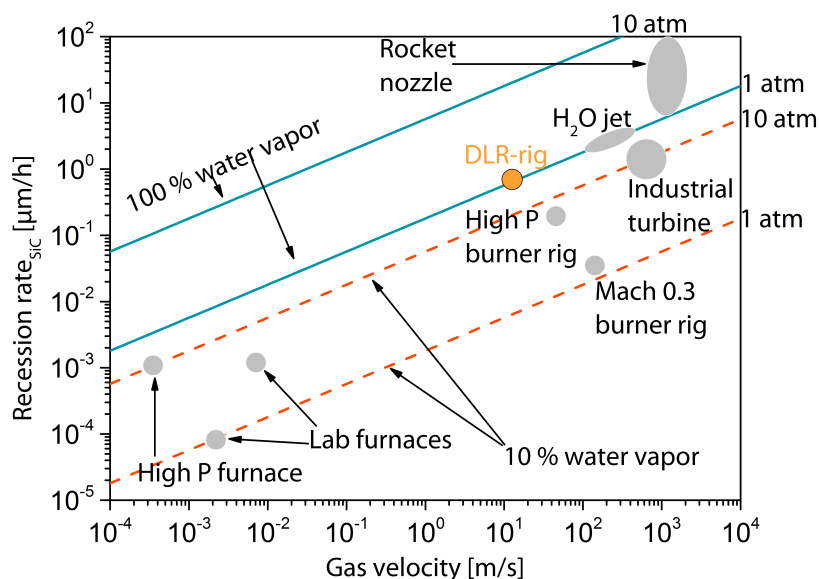
Die Schichten der Z400 YDS (EBC-A1) und YbDS (EBC-C2) hatten die größte Zunahme der Schichtdicke (Tabelle 46). Diese Veränderung ist mit den Abweichungen der Schichtdicken allein, wie sie Kapitel 6.2.3 für die Z400 gefunden wurden (Abbildung 58), nicht zu erklären. Auf Grund der hier gewählten Probenanordnung liegt die maximale Schichtdickenabweichung theoretisch bei unter 4 %. Die YDS-Schicht der IMPAX (EBC-B1) gewann auch an Dicke, aber erheblich geringer. Der Unterschied ist die zusätzliche Nachoxidation der Z400-Schichten, bei der es zu lokaler Entmischung kommt, die in Porenformation mündet. Da die initiale Porosität somit deutlich höher war als in der IMPAX, konnte es auch zu einer größeren gemessenen Porositätszunahme kommen. Die TEM-Aufnahmen der Schicht EBC-B1 (Abbildung 101) legen nahe, dass es bei allen Schichten nur zu geringer Porositätssteigerung kam, die Poren teilweise aber zu klein waren, um sie quantifizieren zu können. So geht aus Abbildung 104 hervor, dass es bei allen Silikatschichten zur Porenvereinigung und damit Verschiebung des Medians der maximalen Feretdurchmesser kam. Das bedeutet, dass die offene Porosität und damit die Angriffsmöglichkeiten für Wasserdampf zunahmen. Dieser Effekt ist typisch für keramische Materialien und ist Sintervorgängen und der Triebkraft zur Minimierung der Porenoberfläche (Porenagglomeration) zuzuschreiben. Alle REDS-Schichten hatten eine finale Porosität um 15 %, was als unkritisch zu bewerten ist. Die Funktion der IL ist nicht primär der Schutz vor Wasserdampf, sondern die Anbindung von REMS an den BC und induzierte Spannungen durch CTE-Mismatch zu minimieren. Für diese beiden Funktionen ist Porosität nicht zwingend nachteilig. Für die REMS gilt dies nicht, da sie Schutz vor Wasserdampf bieten sollen. Hier war die YMS-Schicht aus der IMPAX am vielversprechendsten. Sie hatte nach 1000 h FCT nur eine sehr geringe Porosität und auch die kleinsten Porendurchmesser. Offen bleibt, welche Mikrostruktur (Porosität und Porengröße) für die Schutzfähigkeit vor strömendem Wasserdampf kritisch ist und welche Grenzwerte für beide Parameter gelten. In der Literatur finden sich hierzu keine Werte, weshalb dies für PVD-Schichten untersucht werden sollte.

Die Glühungen zur Konditionierung führten nur bei EBC-A zu einem dickeren TGO im AP Zustand, weil sich dort nicht unmittelbar die YDS-Lage ausbildete. Ansonsten wirkt sich die Nachbehandlung kaum negativ auf den Zustand der BCs aus. Die parabolischen Wachstumskonstanten des Si-BC S1 mit EBC-Schichten (Abbildung 103) lag für alle drei Varianten signifikant unterhalb der des freien Siliziums S1 (Abbildung 21). Die Reduktion lag bei EBC-A bei Faktor 5,5 und am niedrigsten bei EBC-C, wo sie um den Faktor 7,5 darunterlag. Im Vergleich zu den von Lee [206] für Si-BC mit YbDS (APS) ermittelten Oxidationskonstanten (bei 1316°C),

waren die hier gemessenen Werte um 30-40 % niedriger. Damit wird die Lebensdauer des Si-BC nochmals verlängert, so dass aus diesem Gesichtspunkt die 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke für den BC ausreichend sind. Bei Variante EBC-C war die Oxidation am niedrigsten, da darüber eine fast doppelt so dicke REDS-Schicht lag wie bei den anderen beiden EBC-Varianten. Die Sauerstoffdiffusion durch REDS ist langsamer als durch REMS. Am auffälligsten ist, dass es mit EBC zu weniger (horizontalen) Rissen im TGO und auch nicht zu *Mudcracks* kam (vergleiche Abbildung 22 mit Abbildung 97 nach 1000 h FCT). Dies lag zum einen an den dünneren Oxidschichten (mit EBC), zum anderen könnten die EBC-Lagen Druckspannungen in das TGO eingebracht haben, die der Rissöffnung und dem Risswachstum entgegengewirkten. Die Oxidation beider hafniumoxidverstärkten BCs H1-C1 und H2-C1 (Abbildung 108) konnte nicht wesentlich verlangsamt werden, da der Sauerstoff auch bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck schnell über das Hafniumoxidnetzwerk in die Schicht eindiffundieren konnte. Jedoch fanden sich auch bei Variante H1 und H2 mit EBC-Decklagen weniger Risse im mTGO. Die Frage, ob diese BC mit dem YbDS aus thermochemischer Sicht kompatibel sind, konnte beantwortet werden. Es gab an der Grenzfläche, entgegen der von *Poerschke et al.* [208] beschriebenen Reaktionen zwischen  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und  $\text{HfO}_2$ , keine im REM beobachtbare Grenzflächenreaktionen oder damit assoziierbare Porenbildung. Ob dies auch bei höheren Temperaturen gilt, bei denen verstärkte BCs eingesetzt werden sollen, sollte künftig untersucht werden.

### Wasserdampfstabilität der EBC-Systeme

Alle drei Systeme konnten die Wasserdampfkorrosion des Si-BC und des Grundwerkstoffs verhindern (Abbildung 109). Zwar waren die Testzeit und die Anzahl der getesteten Proben gering, jedoch stellt der hier verwendete *DLR-rig* ein probates Mittel zum schnellen Screening der Tauglichkeit eines EBC-Systems dar. Die nach *Lucato et al.* [209] berechneten Korrosionsraten von Si(C) liegen für diesen Teststand bei 5  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Für den Vergleich mit anderen Prüfkonzepten in wasserdampfhaltiger Atmosphäre wurde er in Abbildung 112 eingetragen.



**Abbildung 112** Einordnung des *DLR-rig* in Bezug auf die SiC-Abtragsrate nach *Lucato et al.* [209]

Im YMS der Variante EBC-A kam es zu einer deutlichen Zunahme der Porosität (vergleiche Abbildung 104 mit Abbildung 111), die großteils auf die Verflüchtigung des  $\text{SiO}_2$ -Überschusses der Lage EBC-A2 (YDS) zurückzuführen ist. Das Kationenverhältnis betrug dort  $c_Y/c_{\text{Si}} = 1,76$ , sodass diese Lage einen YDS-Anteil von circa 25 Mol-% hatte (abgeschätzt nach Hebelgesetz). YDS korrodiert in der Anwesenheit von Wasserdampf nach Gleichung 11 (Kapitel 2) zu YMS, wodurch die Porosität von 9 % auf 24,5 % erhöht wurde (vergleiche Abbildung 111 – links mit Abbildung 104 – oben rechts). Damit war diese YMS-Lage nach 2 h SVT viel poröser als nach 1000 h FCT – dort lag die Porosität bei 18 %. Das YMS kann nach Gleichung 12 theoretisch auch mit Wasser reagieren, unter den hier getesteten Bedingungen gilt es aber als stabil [60, 103]. Bei Variante EBC-B mit einem optimalen leichten Yttriumüberschuss im YMS kam es hingegen zu fast keiner Veränderung der Mikrostruktur des YMS (Abbildung 109). Auch eine Korrosion der Schicht trat nicht auf, was für die Stabilität der YMS-Schicht im Wasserdampf spricht. Im Vergleich zur Variante EBC-A2 nahm bei Variante EBC-B2 die Porosität der YMS-Lage vom Zustand AP zum SVT nur unwesentlich zu. Sie stieg von 4 % auf 8,5 % an (vergleiche Abbildung 111 – rechts mit Abbildung 104 – Mitte rechts), was noch unterhalb der Porosität nach 1000 h FCT (10 %) lag. Auch unterhalb der sehr porösen YMS-Schicht bei EBC-A wurde das YDS nicht angegriffen. Dies lässt den Schluss zu, dass bei diesen Strömungsgeschwindigkeiten der Einfluss der Porosität auf die Korrosion nicht zu groß ist. Da dies für hohe Strömungsgeschwindigkeiten, wie sie in der Turbine auftreten, mutmaßlich nicht gilt, ist die Struktur von Variante EBC-B2 (Abbildung 111) günstiger. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Porosität <10 % und ein mittlerer Porendurchmesser von <0,2  $\mu\text{m}$  als hermetisch dicht angesehen werden können. Die Gesamtporosität bestimmt dabei den Grad der Wasserdampfkorrosion, die Porengröße die Fähigkeit die Strömungsgeschwindigkeit zu minimieren. Aus diesem Gesichtspunkt sind magnetrongesputterte PVD-Schichten gegenüber APS-Schichten im Vorteil, da deren mittlerer Porendurchmesser deutlich größer ist (vergleiche [57, 61, 62]). Damit ist das System EBC-B am vielversprechendsten und sollte künftig weiter optimiert werden. Die vertikalen Spalte gab es bei der im SVT getesteten Probe zwar nicht (vergleiche Abbildung 98), jedoch hätten sie fatale Auswirkungen auf die Schutzfunktion und sollten durch eine Optimierung des Herstellungsprozesses vermieden werden. Als unkritisch für die hier verwendeten Testbedingungen können die vertikalen Segmentierungsrisse der REMS eingeordnet werden. In Abbildung 109 ist dieser Defekt bei EBC-A2 und bei EBC-B2 zu erkennen. Das darunterliegende YDS wurde jedoch nicht angegriffen, sonst hätte dort YMS detektiert werden müssen.

Dass REDS keine ausreichende Schutzwirkung vor Wasserdampf bieten und schnell korrodieren, wurde am Beispiel von YbDS (Abbildung 109 – EBC-C) deutlich gezeigt. Es korrodierte an der Oberfläche unter sehr aggressiven Bedingungen mit einer Rate von 2,5  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Die Korrosionsrate von Bakan et al. [59] für YbDS (+YbMS-Mischung) lag bei 0,1  $\mu\text{m}/\text{h}$  bei 0,15 atm Wasserdampf (Strömungsgeschwindigkeit 100 m/s). Vergleich man beide Ergebnisse und berücksichtigt die Einordnung der Prüfstände nach Abbildung 112 (Faktor  $\sim 30$ ), so ist das hier gemessene Ergebnis mit 0,083  $\mu\text{m}/\text{h}$  (umgerechnet) als deckungsgleich zu bewerten. Von Leisner et al. [64] wurden im gleichen Teststand bei 1200°C für eine Stunde vier Proben getestet: Reines Silizium und das ungeschützte SiC/SiCN-CMC wurden unter diesen Bedingungen stark

korrodiert. An Proben mit einer dünnen ( $4\text{ }\mu\text{m}$ ) YMS-Deckschicht korrodierte das Grundmaterial nicht, allerdings kam es zu erheblichen mikrostrukturellen Veränderungen im YMS und unerwünschter Phasenbildung an der Si(C)-YMS-Grenzfläche. In Bezug hierauf zeigten alle in dieser Arbeit entwickelten EBC-Systeme eine deutliche Verbesserung hinsichtlich ihrer Systemstabilität (thermochemisch, mikrostrukturell und Phasenstabilität) und damit ihrer Schutzfunktion. Dies wurde erreicht, indem das Hauptaugenmerk bei der Schichtentwicklung auf die Hermetik gelegt wurde: Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass dünne EBC-Systeme (Gesamtschichtdicke  $< 50\text{ }\mu\text{m}$ ) SiC/SiC-CMCs vor strömendem Wasserdampf schützen können.

### **Diskussion der Ergebnisse auf SiC/SiCN-CMCs**

Wie die Ergebnisse in Kapitel 8.1.3 zeigten, ist ein Transfer der Ergebnisse auf SiC/SiCN-CMC-Substrate nicht ohne weiteres möglich. Deren Oberfläche ist auch im geschliffenen Zustand (ohne definierten  $R_a$ -Wert) für PVD-Beschichtungen nicht homogen zu beschichten, da diese zu den abbildenden Beschichtungsverfahren zählen. Die Resultate parallel zur Faser und in Bereichen mit Matrixüberschuss (Abbildung 105 und Abbildung 106) waren vielversprechend. Im senkrechten Querschnitt war die Faseroberfläche weniger gleichmäßig beschichtet, da es zu Abschattungseffekten kam. Eine Lösung hierfür kann ein dickerer Si-BC sein, wie von *Leisner et al.* [64] bereits erfolgreich gezeigt. Die Problematik der Knotenpunkte (Abbildung 12) wird hierdurch nicht gelöst werden können. Das gilt auch für mit APS-Verfahren hergestellte dicke Siliziumschichten. In der Bewältigung dieser Herausforderung besteht der größte Handlungsbedarf – von Seiten des Beschichtungsprozesses und auch von Seiten der CMC-Hersteller.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein EBC-System zum Schutz von SiC/SiC-CMCs für den Einsatz im Heißgasbereich von Flugzeuggasturbinen entwickelt. Hierzu wurde ein dreilagiges EBC-Schichtdesign aus einem siliziumbasierten Bondcoat, einer Seltenerdendisilikat-Zwischenschicht und einer Seltenerdenmonosilikat-Deckschicht entworfen. Die Gesamtschichtdicke von unter 50  $\mu\text{m}$  entspricht einer weiteren Reduktion von 80  $\mu\text{m}$  gegenüber den 130  $\mu\text{m}$  der neuesten EBC-Generation. Um dies realisieren zu können, wurden solche Schichtsysteme erstmals mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Die EBC-Systeme sollten unter thermozyklischer Belastung an allen Grenzflächen thermochemisch langzeitstabil sowie undurchlässig für strömenden Wasserdampf sein. Um diese Ziele erreichen zu können, mussten mehrere Entwicklungsstränge parallel verfolgt werden. Im Einzelnen waren das die Entwicklung von fortschrittlichen siliziumbasierten Bondcoats, der Prozesstechnik für die Herstellung von Seltenerdendisilikaten mit reaktivem Magnetronspütern und der Konditionierung dieser Schichten. Somit konnten abschließend mehrere EBC-Systeme hergestellt und im *Furnace-Cycle-Test* und im *Streaming-Vapour-Test* auf ihre Systemeigenschaften hin untersucht werden. Die wesentlichen Aspekte dieser Entwicklung und ihre Verknüpfung sind in Abbildung 113 dargestellt. Die herausragenden Punkte werden im Folgenden aufgelistet.

In Kapitel 5 wurde der Einfluss des Beschichtungsprozesses auf die Abscheidung von siliziumbasierten Bondcoats untersucht. Mit Hilfe des *Furnace-Cycle-Tests* und mechanischer Charakterisierung der Schichten konnten drei vielversprechende Varianten (S1, H1 und H2) identifiziert werden. Hierzu wurde erstmalig der Einfluss von Temperatur und Substrat-BIAS auf die Mikrostruktur und damit das Oxidationsverhalten von reinen Silizium-Bondcoats untersucht. Diese Untersuchung ergab, dass die typischen Manipulationsmöglichkeiten der PVD-Verfahren für die Mikrostruktur bei den vergleichsweise dicken Siliziumschichten nicht den gewünschten Effekt erbrachten. Zwar konnten eindeutige mikrostrukturelle Effekte beobachtet werden, diese führten aber nach anschließender Glühung zu einer hohen Porosität der Schicht. Auch die kritische TGO-Dicke für Siliziumschichten auf Siliziumkarbid ohne weitere EBC-Lagen darüber war bislang unbekannt. Hier wurde herausgefunden, dass die kritische TGO-Dicke reiner Siliziumschichten bei circa 5  $\mu\text{m}$  liegt und dass der Versagensmechanismus die Abplatzung von TGO-Segmenten in Form von Mudcracks ist. Bemerkenswert ist, dass die Oxidation in den interkolumnaren Zwischenräumen des Siliziums nicht schädlich ist und das Substrat gut vor Oxidation geschützt wird. Durch die Neuentwicklung von zwei hafniumoxidverstärkten Bondcoats konnte beides erheblich verbessert werden. Durch die mechanische Verstärkung konnte die kritische Dicke der Oxidschicht auf mindestens 12  $\mu\text{m}$  erhöht und der Ausfall durch Mudcracks unterbunden werden. Die Entstehung verschiedener Mikrostrukturen der verstärkten Bondcoats und ihr Einfluss auf das Oxidationsverhalten wurden im Detail untersucht. Es wurde herausgefunden, dass sich in Abhängigkeit vom Hafniumoxidgehalt entweder große Netzwerke (H1) oder lokal begrenzte Netzwerke (H2) des Oxids bilden. Überdies wurde erstmals die Entstehung von Hafnon bei Temperaturen von 1250°C beobachtet, wodurch  $\text{SiO}_2$  in-



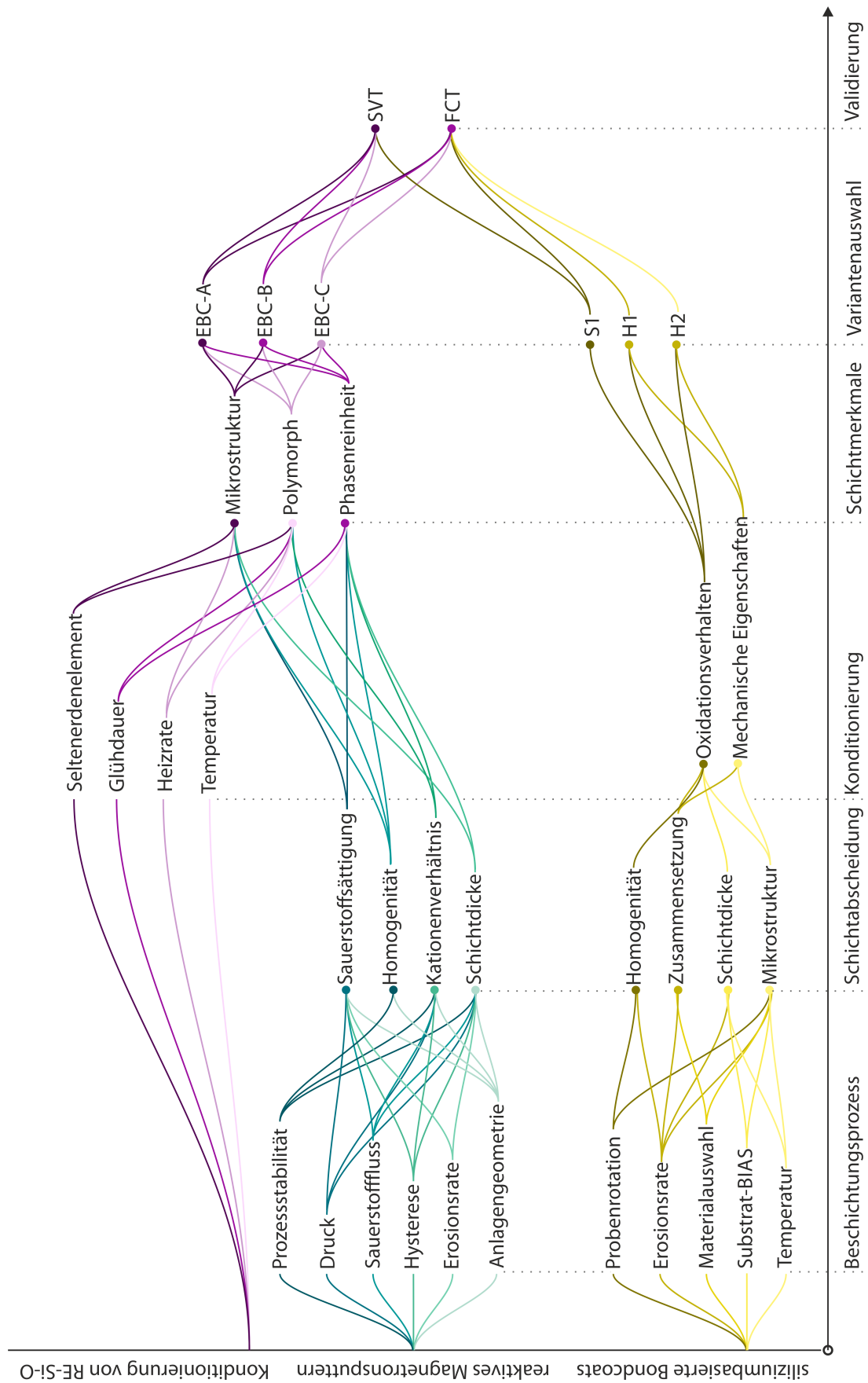
situ verbraucht wird; der zugrundeliegende Mechanismus zur Entstehung wurde abgeleitet. Zusätzlich wurde in Kapitel 8 der Nachweis erbracht, dass hafniumoxidverstärkte Bondcoats mit Seltenerdendisilikaten (hier YbDS) thermochemisch bis 1000 h bei 1250°C kompatibel sind. Zudem reduzierte sich für reines Silizium mit EBC-Lagen darüber die Oxidationsgeschwindigkeit um den Faktor fünf, während jene der beiden hafniumoxidverstärkten Varianten davon unbeeinflusst blieben.

Ein reaktiver Co-Sputterprozesses mit zwei metallischen Targetmaterialien (Silizium und RE = Yttrium / Ytterbium) unter Zugabe von Sauerstoff zur Herstellung von RE-Si-O-Schichten wurde neu entwickelt (Kapitel 6). Hierzu wurde der Einfluss von einer Vielzahl an Prozessparametern auf die Hysterese sowie auf die Schichtabscheidung (Sauerstoffsättigung, Kationenverhältnis und Schichtrate) untersucht und für verschiedene Beschichtungsanlagen, Werkstoffe und Zielzusammensetzungen (Seltenerdendi- und Seltenerdenmonosilikat) Prozessfenster gefunden. Somit war es erstmals möglich, vergleichsweise dicke RE-Silikatschichten durch reaktives Magnetronspütern herzustellen, das eine exzellente Kontrolle über die Schichtchemie bot. Wie bei der Konditionierung der RE-Si-O-Schichten herauskam, ist dies von großem Vorteil. Als wesentliche Stellgrößen für die Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses wurden die Pumpleistung und die *Collecting Area* identifiziert, die beide möglichst groß gewählt werden sollten. Bei den variierbaren Stellgrößen konnte sich – mit Abstrichen – einzig die Verwendung von Stickstoff als sekundäres Reaktivgas als potenziell stabilisierend erweisen. Die Herstellung der sechs EBC-Lagen für Kapitel 8 verdeutlichte den positiven Einfluss der *pulsed-DC*-Versorgung und der Regelung des Sauerstoffflusses über den Sauerstoffpartialdruck auf die Homogenität der Beschichtung und deren Reproduzierbarkeit: Einzig in der *IMPAX*-Anlage wurden Schichten mit den gewünschten Eigenschaften abgeschieden. Die Substrattemperatur wurde als neuer Indikator für den Zustand des Beschichtungsprozesses gefunden, der die frühzeitige Beobachtung einer einsetzenden Targetvergiftung erlaubt. Da eine Zustandsänderung früher erkannt wird als mit bekannten Regelmechanismen, wird eine rechtzeitige Anpassung des Sauerstoffflusses ermöglicht. Des Weiteren wurde ein neues Modell für die Schichtabscheidung beim reaktiven Sputterprozess entworfen, das es erlaubt, über die *Consumption* vereinfachend die Sauerstoffkonzentration der abgeschiedenen Schicht vorherzusagen.

In Kapitel 7 wurde die Konditionierung von aus der Beschichtung amorphen Yttriumdi- und Yttriummonosilikatschichten unter Einbeziehung einer Vielzahl relevanter Einflussfaktoren detailliert untersucht. Erstmals wurde das komplexe Zusammenspiel von initialen Schichtmerkmalen (Sauerstoffsättigung, Homogenität, Schichtdicke und Kationenverhältnis) und der anschließenden Glühbehandlung auf die finalen Schichteigenschaften (Porosität, Mikrostruktur, Polymorph und Phasenzusammensetzung) im Detail untersucht. So konnten für verschiedene Werkstoffe, die in unterschiedlichen Beschichtungsanlagen hergestellt wurden, optimale Glühbehandlungen gefunden werden. Für substöchiometrisch oxidierte Y-Si-O-Schichten wurde herausgefunden, dass die Ausbildung der gewünschten Phasen  $\beta$ -Yttriumdisilikat und X<sub>2</sub>-Yttriummonosilikat sensitiv gegenüber dem Anteil oxidierten Siliziums ist und eine mehrstufige Nachoxidation erfordert. In Kombination mit einer Kristallisationsglühung mit sehr hohen

Heizraten (*rapid annealing*) wurde es erstmals möglich, Yttriumdi- und Yttriummonosilikat ohne unerwünschte Polymorphe herzustellen. Im Unterschied hierzu sollten sauerstoffgesättigte Y-Si-O-Schichten ohne Sauerstoffdefizit bei der Kristallisation mit 10 K/min aufgeheizt werden, damit die gewünschte Phase und eine günstige Mikrostruktur entstehen. Wie die Untersuchungen im *Furnace-Cycle-Test* in Kapitel 8 ergaben, konnten beide gewünschten Polymorphe durch die Konditionierung gezielt hergestellt werden und waren bei nachfolgenden Temperaturwechseln zwischen Raumtemperatur und 1250°C stabil. Diese Erkenntnis ist besonders für das Yttriummonosilikat neu und steht dem aktuellen Stand der Wissenschaft entgegen. Große Fortschritte konnten auch bei der Verringerung der Porosität von Seltenerdensilikaten erzielt werden, die für die Hermetik des Schichtsystems von herausragender Bedeutung ist: Durch die gezielte Erhöhung des Seltenerdenanteils kommt es zur Bildung von Ausscheidungen, die Poren verschließen. Bei Yttriumdisilikat liegt der optimale Bereich um  $c_Y/c_{Si} = 1,1$ , für Yttriummonosilikat um  $c_Y/c_{Si} = 2,5$ . Diese überstöchiometrischen Kationenverhältnisse führten bei den substöchiometrisch oxidierten RE-Si-O-Schichten zu einem bislang nicht beschriebenen Effekt: Auf Grund der deutlich stärkeren Sauerstoffaffinität der Seltenerdenmetalle kommt es zu einer Entmischung, bei der die Seltenerdenmetalle in sauerstoffreiche Zonen – die Oberfläche und interkolumnare Zwischenräume – diffundieren und die inneren Bereiche der Stängel verarmen.

In Kapitel 8 flossen alle in den vorigen Kapiteln gewonnen Erkenntnisse zur Herstellung mehrlagiger EBC-Systeme mit Magnetronspattern ein. Die *Furnace-Cycle-Test*- und *Streaming-Vapour-Test*-Experimente lieferten weitere Erkenntnisse zu den Systemeigenschaften: Es konnte erstmals belegt werden, dass ein hinreichend dichtes, thermochemisch stabiles EBC-System geeignet ist,  $\alpha$ -SiC über eine Dauer von 1000 h im *Furnace-Cycle-Test* und für 2 h im *Streaming-Vapour-Test* (äquivalent zu ca. 100 h im 0,3 Mach Burner-Rig bei 10 % Wasserdampf) zu schützen. Der Transfer der EBC-Systeme auf SiC/SiC-CMC-Substrate war in Teilen erfolgreich: Die zwei Schichtsysteme hafteten sehr gut und zeigten im Vergleich zum monolithischen Substrat nur geringe Unterschiede im Schädigungsbild. Allerdings gilt dies nur parallel zur Faserorientierung. Senkrecht dazu verhinderte die inhomogene Oberfläche der Faserbündel ein homogenes Aufwachsen der Schicht. Auch die Knotenpunkte der Faserbündel erwiesen sich als kritisch und konnten nicht geschützt werden. Als Folge des *Furnace-Cycle-Tests* kam es bei allen EBC-Varianten zu einer Zunahme der Porosität und zur vertikalen Rissbildung im Yttriummonosilikat. Im *Streaming-Vapour-Test* stellte sich heraus, dass diese Risse die Wasserdampfkorrosion der Schicht und des Substrats nicht erhöhen. Die mikrostrukturellen Veränderungen der EBC-Systeme liefen unter Wasserdampfeinfluss stark beschleunigt ab. Zudem konnte gezeigt werden, dass es bei Seltenerdendisilikaten und bei Seltenerdenmonosilikaten mit Siliziumüberschuss im strömenden Wasserdampf zu einer Verflüchtigung des Siliziumoxids kommt. Hierbei bleibt eine offenporöse Mikrostruktur übrig, die nicht mehr schützend ist. Es konnte bewiesen werden, dass ein EBC-System unter harschen Bedingungen dann langzeitstabil ist und Schutz vor Wasserdampf gewährleisten kann, wenn die keramische Deckschicht unversehrt ist. Die Systemintegrität wird durch das Intermediate Layer gewährleistet. Es minimiert Spannungen und die Sauerstoffdiffusion und bewirkt thermochemische Stabilität an allen Grenzflächen, womit die Funktionalität der neuen Schichtarchitektur bewiesen wurde.



**Abbildung 113** Verknüpfungen der wesentlichen Untersuchungen und Merkmale dieser Arbeit zur Entwicklung von EBC-Systemen mit PVD-Verfahren für SiC/SiC-CMCs

## Ausblick

In den Diskussionen der einzelnen Ergebniskapitel wurden bereits künftige, als sinnvoll erachtete Schritte zur weiteren Verbesserung der einzelnen Lagen und der Prozesstechnik aufgeführt. Die vielversprechendsten Ansätze der verschiedenen Aspekte zur weiteren Entwicklung der EBC-Systeme werden hier zusammengefasst und um die Erkenntnisse der Validierungsexperimente ergänzt:

- Der Siliziumbondcoat sollte auf dem CMC dicker abgeschieden werden, um die Inhomogenitäten der Oberfläche besser ausgleichen zu können – darauf kann eine dünnere, hafniumoxidverstärkte Schicht aufgebracht werden.
- Die hafniumoxidverstärkten Bondcoats sollten mit EBC-Lagen darüber im strömenden Wasserdampf getestet werden, um evtl. verbesserte Notlaufeigenschaften entwickeln zu können und den Hafniumoxidgehalt zu optimieren.
- In der *Z400* Beschichtungsanlage sollte das Potenzial der Verwendung von Stickstoff als zweitem Reaktivgas zur Stabilisierung der Hysterese weiter untersucht werden, um den Yttriumanteil in der Schicht weiter erhöhen zu können.
- In der *IMPAX* Beschichtungsanlage sollte der Sauerstoffpartialdruck systematisch reduziert werden und bei der anschließenden Konditionierung der Schichten untersucht werden, ob sich somit die vertikalen Spalte schließen lassen.
- In der *IMPAX* Beschichtungsanlage sollte die Haftung des Seltenerdenmonosilikats auf dem Seltenerdendisilikat verbessert werden, indem die Oberfläche mit Hochfrequenz-BIAS geätzt oder aber beide Schichten in einem Beschichtungslauf aufgebracht werden.
- Bei der Konditionierung sollte systematisch untersucht werden, wie weit die Seltenerdensilikatschichten durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Seltenerdenmetall zu Silizium verdichtet werden können. Diese Experimente sollten an vollständig oxidierten Schichten durchgeführt werden, damit es nicht zur Entmischung kommt.
- Die Experimente an EBC-Systemen im *Streaming-Vapour-Test* sollten intensiviert werden, um die Systemeigenschaften besser verstehen zu können, wodurch das gesamte EBC-System und die Schichtarchitektur fortentwickelt werden könnten.
- Beim *Furnace-Cycle-Test* sollte die Testtemperatur erhöht und der Effekt einer zusätzlichen CMAS-Barriere auf die Systemeigenschaften untersucht werden. Als CMAS-Barriere sind Yttriumoxidschichten denkbar, die mit Elektronenstrahlverdampfen hergestellt werden.



## Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi): "Die Luftfahrtstrategie der Bundesregierung", Berlin (2014)
- [2] ACARE "Strategic Research Innovation Volume 1" (2017),  
<https://www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/files/document/ACARE-Strategic-Research-Innovation-Volume-1.pdf>, 19.12.2019
- [3] F. W. Zok: "Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency", in: American Ceramic Society Bulletin 95 (2016), Nr. 5, S. 22-28
- [4] N. P. Padture: "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion", in: Nat Mater 15 (2016), Nr. 8, S. 804-809
- [5] K. N. Lee: "Environmental Barrier Coatings for SiCf/SiC", in: N.P. Bansal, J. Lamon (Eds.) "Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA) (2015), S. 430 - 451
- [6] S. N. Basu; V. K. Sarin: "Thermal and Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics", in: Comprehensive Hard Materials (2014), S. 469-489
- [7] P. J. Pritchard: "Fluid Mechanics", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA) (2011)
- [8] J. H. Perepezko: "The Hotter the Engine, the Better", in: Science 326 (2009), Nr. 5956, S. 1068-1069
- [9] W. J. G. Bräunling: "Flugzeugtriebwerke: Grundlagen, Aero-Thermodynamik, Ideale und Reale Kreisprozesse, Thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme", 2028, Vieweg, Berlin, Heidelberg, GERMANY (2015)
- [10] D. R. Clarke; M. Oechsner; N. P. Padture: "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines", in: MRS Bulletin 37 (2012), Nr. 10, S. 891-898
- [11] T. Kellner: "Space Age Ceramics Are Aviation's New Cup Of Tea", GE Reports, (2016)  
<https://www.ge.com/reports/space-age-cmcs-aviations-new-cup-of-tea/>, 19.12.2019
- [12] G. Norris: "GE Unveils CMC Production Ramp-Up Plan", in: Aviation Daily, New York City (USA) (2015)
- [13] G. Gardiner: "Aeroengine composites, Part 1: The CMC invasion", Gardner Business Media Inc., Cincinnati (USA) (2015)
- [14] A. Evans; F. W. Zok: "The Physics and Mechanics of Fibre-reinforced Brittle Matrix Composites", in: Journal of Materials Science 29 (1994), S. 3857-3896
- [15] J. E. Grady: "CMC Technology Advancements for Gas Turbine Engine Applications", NASA, Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass, San Diego, USA (2013)
- [16] B. Heidenreich: "C/SiC and C/C-SiC Composites", in: N. P. Bansal, J. Lamon (Eds.) "Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA) (2015), S. 147-216
- [17] D. Zhu: "Advanced Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramic Matrix Composite Turbine Components", "Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA) (2016), S. 187-202
- [18] Saint-Gobain "Hexoloy® SA Silicon Carbide - Technical Data" (2012),  
<https://www.refractories.saint-gobain.com/hexoloy/hexoloy-sic-materials>, 02.03.2018
- [19] J. Kriegesmann: "Processing of silicon carbide-based ceramics", in: Comprehensive Hard Materials 2 (2014), S. 89-175

- [20] N. S. Jacobson: "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", in: Journal of American Ceramic Society 76 (1993), Nr. 1, S. 3 - 28
- [21] M. J. F. Guinel; M. G. Norton: "Oxidation of silicon carbide and the formation of silica polymorphs", in: Journal of Materials Research 21 (2006), Nr. 10, S. 2550-2563
- [22] L. U. J. T. Ogbuji; E. J. Opila: "A Comparison of the Oxidation Kinetics of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", in: Journal of the Electrochemical Society 142 (1995), Nr. 3, S. 925-930
- [23] N. Jacobson; D. S. Fox; J. Smialek; E. J. Opila; C. Dellacorte; K. N. Lee: "Performance of Ceramics in Severe Environments", in: S.D. Cramer, B.S. Covino Jr. (Eds.) "Corrosion: Materials", ASM International, Novelty (USA) (2005), S. 565-578
- [24] M. P. Boyce: "Gas turbine engineering handbook", Elsevier, Amsterdam (NL) (2011)
- [25] N. S. Jacobson: "High-temperature durability considerations for HSCT combustor", von: National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, OH (United States). Lewis Research Center (1992),
- [26] K. J. LaRochelle; G. N. Morscher: "Tensile Stress Rupture Behavior of a Woven Ceramic Matrix Composite in Humid Environments at Intermediate Temperature — Part I", in: Applied Composite Materials 13 (2006), Nr. 3, S. 147-172
- [27] D. L. Poerschke; M. N. Rossol; F. W. Zok; T. Parthasarathy: "Intermediate Temperature Internal Oxidation of a SiC/SiCN Composite with a Polymer-Derived Matrix", in: Journal of the American Ceramic Society 99 (2016), Nr. 9, S. 3120-3128
- [28] E. J. Opila; R. E. Hann: "Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor", in: Journal of the American Ceramic Society 80 (1997), Nr. 1, S. 197-205
- [29] R. C. Robinson; J. L. Smialek: "SiC Recession Caused by SiO<sub>2</sub> Scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model", in: Journal of American Ceramic Society 82 (1999), Nr. 7, S. 1817-1825
- [30] E. J. Opila; N. S. Jacobson: "SiO(G) Formation from Sic in Mixed Oxidizing-Reducing Gases", in: Oxidation of Metals 44 (1995), Nr. 5-6, S. 527-544
- [31] J. A. DiCarlo: "Advances in SiC/SiC Composites for Aero-Propulsion Applications", in: N. P. Bansal, J. Lamon (Eds.) "Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology, and Applications", Wiley, New York (2013), S. 217-234
- [32] M. T. Tong; S. M. Jones; J. P. C. Arcara; W. J. Haller: "A Probabilistic Assessment of NASA Ultra-Efficient Engine Technologies for a Large Subsonic Transport", Turbo Expo, Vienna (2004), S. 149-156
- [33] K. N. Lee: "Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics", in: Surface & Coatings Technology 133-134 (2000), S. 1-7
- [34] J. A. DiCarlo; H.-M. Yun; G. N. Morscher; R. T. Bhatt: "SiC/SiC Composites for 1200°C and Above", in: N. P. Bansal (Eds.) "Handbook of Ceramic Composites", Kluwer Academic, New York (2005)
- [35] P. J. Meschter; E. J. Opila; N. S. Jacobson: "Water Vapor-Mediated Volatilization of High-Temperature Materials", in: Annual Review of Materials Research 43 (2013), Nr. 1, S. 559-588
- [36] K. N. Lee; D. S. Fox; J. I. Eldridge; D. Zhu; R. C. Robinson; N. P. Bansal; R. A. Miller: "Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS", in: Journal of the American Ceramic Society 86 (2003), Nr. 8, S. 1299-1306
- [37] K. N. Lee; D. S. Fox; N. P. Bansal: "Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics", in: Journal of the European Ceramic Society 25 (2005), Nr. 10, S. 1705-1715

- [38] I. Spitsberg; J. Steibel: "Thermal and Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC CMCs in Aircraft Engine Applications", in: International Journal of Applied Ceramic Technology 1 (2004), Nr. 4, S. 291-301
- [39] D. Zhu; N. P. Bansal; R. A. Miller: "Thermal conductivity and stability of HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> evaluated for 1650°C thermal/environmental barrier coating applications", in: Ceramic Transactions 153 (2004), S. 331-343
- [40] D. Zhu; R. A. Miller; D. S. Fox: "Thermal and Environmental Barrier Coating Development for Advanced Propulsion Engine Systems", 48th Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Honolulu (USA) (2008)
- [41] D. Zhu; R. A. Miller: "Multi-functionally graded environmental barrier coatings for silicon-base ceramic components", US Secretary of Army (2010), Patent: US 7,740,960 B1
- [42] D. Zhu; J. B. Hurst: "Advanced High Temperature and Fatigue Resistant Environmental Barrier Coating Bond Coat Systems for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites", U.S.A. as represented by the administrator of the National Aeronautics and Space Administration (2013), Patent: US 2013,0344,319, A1
- [43] K. N. Lee; R. A. Miller; N. S. Jacobson; E. J. Opila: "Environmental durability of mullite coating/SiC and mullite-YSZ coating/SiC systems", in: J.B. Wachtman (Eds.) "Ceramic Engineering and Science Proceedings", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA) (1995), S. 1037-1044
- [44] C. V. Cojocar; D. Lévesque; C. Moreau; R. S. Lima: "Performance of thermally sprayed Si/mullite/BSAS environmental barrier coatings exposed to thermal cycling in water vapor environment", in: Surface and Coatings Technology 216 (2013), S. 215-223
- [45] K. N. Lee; R. A. Miller; N. S. Jacobson: "New Generation of Plasma- Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide", in: Journal of the American Ceramic Society 78 (1995), Nr. 3, S. 705-710
- [46] K. N. Lee; R. A. Miller: "Oxidation behavior of mullite-coated SiC and SiC/SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200°-1400°C", in: Journal of the American Ceramic Society 79 (1996), Nr. 3, S. 620-626
- [47] K. N. Lee; R. A. Miller: "Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics", in: Surface and Coatings Technology 86-87 (1996), Nr. PART 1, S. 142-148
- [48] K. N. Lee: "Key Durability Issues With Mullite-Based Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics", in: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 122 (2000), Nr. 4, S. 632-636
- [49] K. N. Lee; J. I. Eldridge; R. C. Robinson: "Residual Stresses and Their Effects on the Durability of Environmental Barrier Coatings for SiC Ceramics", in: Journal of the American Ceramic Society 88 (2005), Nr. 12, S. 3483-3488
- [50] G. Corman; K. Luthra; J. Jonkowski; J. Mavec; P. Bakke; D. Haught; M. Smith: "Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composites for Shrouds and Combustor Liners of Advanced Industrial Gas Turbines", von: United States, Department of Energy (2011), <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc846943/>, 07.01.2020
- [51] H. E. Eaton; G. D. Linsey; K. L. More; J. B. Kimmel; J. R. Price; N. Miriyala: "EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment", ASME Turbo Expo 2000, München (2000)



- [52] A. J. Fernández-Carrión; M. Allix; A. I. Becerro; M. White: "Thermal Expansion of Rare-Earth Pyrosilicates", in: *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013), Nr. 7, S. 2298-2305
- [53] D. Zhu; R. A. Miller: "Hafnia-Based Materials Development for Advanced Thermal/Environmental Barrier Coating Applications", von: NASA Glenn Research Center (2004),
- [54] R. Hull: "Properties of crystalline silicon", INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (UK) (1999)
- [55] Y. Xu; X. X. Hu; F. F. Xu; K. W. Li: "Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective", in: *Ceramics International* 43 (2017), Nr. 8, S. 5847-5855
- [56] B. T. Richards; S. Sehr; F. de Franqueville; M. R. Begley; H. N. G. Wadley: "Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure", in: *Acta Materialia* 103 (2016), S. 448-460
- [57] X. Zhong; Y. R. Niu; H. Li; H. J. Zhou; S. M. Dong; X. B. Zheng; C. X. Ding; J. L. Sun: "Thermal shock resistance of tri-layer Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si coating for SiC and SiC-matrix composites", in: *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018), Nr. 10, S. 4743-4752
- [58] B. T. Richards; H. N. G. Wadley: "Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings", in: *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014), Nr. 12, S. 3069-3083
- [59] E. Bakan; Y. J. Sohn; W. Kunz; H. Klemm; R. Vassen: "Effect of processing on high-velocity water vapor recession behavior of Yb-silicate environmental barrier coatings", in: *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019), Nr. 4, S. 1507-1513
- [60] M. Fritsch: "Heißgaskorrosion keramischer Werkstoffe in H<sub>2</sub>O-haltigen Rauchgasatmosphären", Fraunhofer IrB Verlag, Stuttgart (2016)
- [61] B. T. Richards; K. A. Young; F. de Francqueville; S. Sehr; M. R. Begley; H. N. G. Wadley: "Response of ytterbium disilicate-silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor", in: *Acta Materialia* 106 (2016), S. 1-14
- [62] E. Bakan; G. Mauer; R. Vaßen: "An Assessment of Thermal Spray Technologies for Deposition of Environmental Barrier Coatings (EBC)", ASM International, International Thermal Spray Conference and Exposition Düsseldorf, Germany (2017), S. 380-381
- [63] P. Mechnich; A. Lange; R. Braun; C. Büttner: "Corrigendum to "Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coatings fabricated by RF magnetron sputtering" [Surf. Coat. Technol. (2013)]", in: *Surface and Coatings Technology* 242 (2014), S. 252
- [64] V. Leisner; A. Lange; P. Mechnich; U. Schulz: "Magnetron Sputtered Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Environmental Barrier Coatings For SiC/SiC CMCS", "Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development; Ceramic Transactions, Volume CCLXIII", John Wiley & Sons, Inc., (2017), S. 197-209
- [65] B. T. Richards; M. R. Begley; H. N. G. Wadley; J. L. Smialek: "Mechanisms of Ytterbium Monosilicate/Mullite/Silicon Coating Failure During Thermal Cycling in Water Vapor", in: *Journal of the American Ceramic Society* (2015),
- [66] B. T. Richards; H. Zhao; H. N. G. Wadley: "Structure, composition, and defect control during plasma spray deposition of ytterbium silicate coatings", in: *Journal of Materials Science* 50 (2015), Nr. 24, S. 7939-7957

- [67] K. Liddell; D. P. Thompson: "X-Ray-Diffraction Data for Yttrium Silicates", in: British Ceramic Transactions 85 (1986), Nr. 1, S. 17-22
- [68] Y. Okada; Y. Tokumaru: "Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K", in: Journal of Applied Physics 56 (1984), Nr. 2, S. 314-320
- [69] N. N. Greenwood; A. Earnshaw: "Chemie der Elemente", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1988)
- [70] O. Madelung; U. Rössler; M. Schulz: "Silicon (Si), Debye temperature, heat capacity, density, hardness, melting point", Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2002)
- [71] W. D. Sylwestrowicz: "Mechanical properties of single crystals of silicon", in: Philosophical Magazine 7 (1962), Nr. 83, S. 1825-1845
- [72] K. Sumino: "Deformation behavior of silicon", in: Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science 30 (1999), Nr. 6, S. 1465-1479
- [73] D. Zhu: "Development and Performance Evaluations of HfO<sub>2</sub>-Si and Rare Earth-Si Based Environmental Barrier Coating Systems for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites", International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego (2014)
- [74] M. A. Hopcroft; W. D. Nix; T. W. Kenny: "What is the Young's Modulus of Silicon?", in: Journal of Microelectromechanical Systems 19 (2010), Nr. 2, S. 229-238
- [75] H. Z. Massoud; J. D. Plummer; E. A. Irene: "Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen - Accurate Determination of the Kinetic Rate Constants", in: Journal of the Electrochemical Society 132 (1985), Nr. 7, S. 1745-1753
- [76] B. E. Deal; A. S. Grove: "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", in: Journal of Applied Physics 36 (1965), Nr. 12, S. 3770-3778
- [77] B. E. Deal: "The oxidation of silicon in dry oxygen, wet oxygen, and steam", in: Journal of the Electrochemical Society 110 (1963), Nr. 6, S. 527-533
- [78] W. Pabst; E. Gregorova: "Elastic Properties of Silica Polymorphs - a Review", in: Ceramics-Silikaty 57 (2013), Nr. 3, S. 167-184
- [79] W. M. Haynes: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton (USA) (2011)
- [80] J. Rodríguez-Viejo; F. Sibieude; M. T. Clavaguera-Mora; C. Monty: "18O diffusion through amorphous SiO<sub>2</sub> and cristobalite", in: Applied Physics Letters 63 (1993), Nr. 14, S. 1906
- [81] K. N. Lee; E. J. Opila; R. A. Miller: "Oxidation and Pore Formation at the Mullite/SiC Interface in Air and Water Vapor", in: Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion, ed. DA Shores, RA Rapp, and PY Hou, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1997), S. 124-138
- [82] S. Matthes: "Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie Petrologie und Lagerstättenkunde", Springer-Verlag GmbH, Berlin (1983)
- [83] P. P. Bihuniak: "Effect of Trace Impurities on Devitrification of Vitreous Silica", in: Journal of the American Ceramic Society 66 (1983), Nr. 10, S. 188-189
- [84] D. M. Hatch; S. Ghose: "The  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in cristobalite, SiO<sub>2</sub> - Symmetry Analysis, Domain-Structure, and the Dynamic Nature of the Beta-Phase", in: Physics and Chemistry of Minerals 17 (1991), Nr. 6, S. 554-562

- [85] A. J. Leadbetter; A. F. Wright: "The  $\alpha$ — $\beta$  transition in the cristobalite phases of SiO<sub>2</sub> and AlPO<sub>4</sub> I. X-ray studies", in: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 33 (1976), Nr. 1, S. 105-112
- [86] D. R. Peacor: "High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion \*", in: Zeitschrift für Kristallographie 138 (1973), Nr. 138, S. 274-298
- [87] J. B. Bates: "Raman Spectra of  $\alpha$  and  $\beta$  Cristobalite", in: The Journal of Chemical Physics 57 (1972), Nr. 9, S. 4042
- [88] E. Bourova; P. Richet: "Quartz and Cristobalite: high-temperature cell parameters and volumes of fusion", in: Geophysical Research Letters 25 (1998), Nr. 13, S. 2333-2336
- [89] R. H. Doremus: "Oxidation of Silicon by Water and Oxygen and Diffusion in Fused Silica", in: Journal of Physical Chemistry 80 (1976), Nr. 16, S. 1773-1775
- [90] E. J. Opila; N. S. Jacobson; D. L. Myers; E. H. Copland: "Predicting oxide stability in high-temperature water vapor", in: Jom 58 (2006), Nr. 1, S. 22-28
- [91] E. J. Opila; J. L. Smialek; R. C. Robinson; D. S. Fox; N. S. Jacobson: "SiC Recession Caused by SiO<sub>2</sub> Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model", in: Journal of American Ceramic Society 82 (1999), Nr. 7, S. 1826-1834
- [92] H. Salmang; H. Scholze: "Keramik", 78-83, Springer Berlin Heidelberg New York, (2007)
- [93] M. Vos; P. L. Grande; D. K. Venkatachalam; S. K. Nandi; R. G. Elliman: "Oxygen self-diffusion in HfO<sub>2</sub> studied by electron spectroscopy", in: Phys Rev Lett 112 (2014), Nr. 17, S. 175901-175901-175905
- [94] H.-J. Kleebe; K. Nonnenmacher; E. Ionescu; R. Riedel; G. D. Soraru: "Decomposition-Coarsening Model of SiOC/HfO<sub>2</sub>Ceramic Nanocomposites Upon Isothermal Anneal at 1300°C", in: Journal of the American Ceramic Society 95 (2012), Nr. 7, S. 2290-2297
- [95] Y. Shinoda; D. B. Marshall; R. Raj: "Oxidation, mechanical and thermal properties of hafnia-silicon carbide nanocomposites", in: Journal of the European Ceramic Society 34 (2014), Nr. 7, S. 1783-1790
- [96] D. Shin; R. Arróyave; Z.-K. Liu: "Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system", in: Calphad 30 (2006), Nr. 4, S. 375-386
- [97] S. L. Dole; O. Hunter; C. J. Wooge: "Elastic Properties of Monoclinic Hafnium Oxide at Room Temperature", in: Journal of the American Ceramic Society 60 (1977), Nr. 11-1, S. 488-490
- [98] M. Berdova; X. W. Liu; C. Wiemer; A. Lamperti; G. Tallarida; E. Cianci; M. Fanciulli; S. Franssila: "Hardness, elastic modulus, and wear resistance of hafnium oxide-based films grown by atomic layer deposition", in: Journal of Vacuum Science & Technology A 34 (2016), Nr. 5,
- [99] D. Zhu; S. Farmer; T. R. McCue; B. J. Harder; J. B. Hurst: "Environmental Stability and Oxidation Behavior of HfO<sub>2</sub>-Si and YbGd(O) Based Environmental Barrier Coating Systems for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites", 41st International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach (USA) (2017)
- [100] C. E. Curtis; L. M. Doney; J. R. Johnson: "Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide", in: Journal of the American Ceramic Society 37 (1954), Nr. 10, S. 458-465
- [101] A. Weyl; D. Janke: "High-temperature ionic conduction in multicomponent solid oxide solutions based on HfO<sub>2</sub>", in: Journal of the American Ceramic Society 79 (1996), Nr. 8, S. 2145-2155

- [102] S. Ueno; D. D. Jayaseelan; T. Ohji; H.-T. Lina: "Corrosion and oxidation behavior of  $\text{ASiO}_4$  (A=Ti, Zr and Hf) and silicon nitride with an  $\text{HfSiO}_4$  environmental barrier coating", in: *Journal of Ceramic Processing Research* 6 (2005), Nr. 1, S. 81-84
- [103] M. Fritsch; H. Klemm; M. Herrmann; A. Michaelis; B. Schenk: "The water vapour hot gas corrosion of ceramic materials", in: *CFI Ceramic Forum International* 87 (2010), Nr. 11-12, S. E28-E32
- [104] G. C. C. Costa; N. S. Jacobson: "Mass spectrometric measurements of the silica activity in the  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system and implications to assess the degradation of silicate-based coatings in combustion environments", in: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015), Nr. 15, S. 4259-4267
- [105] D. M. Cupid; H. J. Seifert: "Thermodynamic Calculations and Phase Stabilities in the Y-Si-C-O System", in: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 28 (2007), Nr. 1, S. 90-100
- [106] J. Felsche: "Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type  $\text{R.E.}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", in: *Journal of the Less Common Metals* 21 (1970), Nr. 1, S. 1-14
- [107] Z. Sun; M. Li; Y. C. Zhou: "Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides", in: *International Materials Reviews* 59 (2014), Nr. 7, S. 357-383
- [108] I. Hartenbach; S. F. Meier; T. Schleid: " $\zeta\text{-Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ : A new structure type within the yttrialite series", in: *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* 61 (2006), Nr. 9, S. 1054-1060
- [109] V. Kahlenberg; R. Kaindl; J. Konzett: " $\eta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  - Structural investigations on a quenchable high-pressure mixed anion silicate", in: *Solid State Sciences* 9 (2007), Nr. 6, S. 542-550
- [110] W. J. Heward; R. Sarrafi-Nour; Y. Gao: "The structure of yttrialite and its identification using laboratory and synchrotron-based powder x-ray diffraction", in: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 2, S. 511-516
- [111] V. Kahlenberg; W. Wertl; D. M. Többers; R. Kaindl; P. Schuster; H. Schottenberger: "Rietveld analysis and Raman spectroscopic investigations on  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", in: *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 634 (2008), Nr. 6-7, S. 1166-1172
- [112] H. W. Dias; F. P. Glasser; R. P. Gunwardane; R. A. Howie: "The crystal structure of  $\delta\text{-yttrium pyrosilicate}$ ,  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", in: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 191 (1990), Nr. 1-4, S. 117
- [113] A. I. Becerro; M. Naranjo; M. D. Alba; J. M. Trillo: "Structure-directing effect of phyllosilicates on the synthesis of  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Phase transitions in  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", in: *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), Nr. 7, S. 1835-1842
- [114] J. Ito; H. Johnson: "Synthesis and study of yttrialite", in: *The American Mineralogist* 53 (1968), S. 1940-1952
- [115] J. W. Nowok; J. P. Kay; R. J. Kulas: "Thermal expansion and high-temperature phase transformation of the yttrium silicate  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", in: *Journal of Materials Research* 16 (2011), Nr. 08, S. 2251-2255
- [116] J. Felsche: "The crystal chemistry of the rare-earth silicates", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1973), S. 99-197
- [117] Z. Sun; M. Li; Y. Zhou: "Thermal properties of single-phase  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", in: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009), Nr. 4, S. 551-557
- [118] Z. Tian; L. Zheng; J. Wang; P. Wan; J. Li; J. Wang: "Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (RE=Tb, Dy, Ho,

- Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications", in: Journal of the European Ceramic Society 36 (2016), Nr. 1, S. 189-202
- [119] N. G. Batalieva; Y. A. Pyatenko: "Artificial Yttrialite (Y-Phase) - Representative of a New Structure Type in Rare-Earth Diorthosilicate Series", in: SOVIET PHYSICS CRYSTALLOGRAPHY, USSR 16 (1972), Nr. 5, S. 786
- [120] T. R. Dinger; R. S. Rai; G. Thomas: "Crystallization Behavior of a Glass in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-AlN System", in: Journal of the American Ceramic Society 71 (1988), Nr. 4, S. 236-244
- [121] G. J. Redhammer; G. Roth: "β-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K", in: Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 59 (2003), Nr. 10, S. 103-106
- [122] N. G. Batalieva; Y. A. Pyatenko: "Atomic coordinates and interatomic distances in the structure of the monoclinic modification of Y<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]", in: Journal of Structural Chemistry 9 (1968), Nr. 5, S. 820
- [123] A. N. Christensen: "Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis", in: Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures 209 (1994), Nr. 1, S. 7-13
- [124] A. N. Christensen; R. G. Hazell; A. W. Hewat: "Thermal Analysis and Crystal Structure of Tetragonal Strontium Oxalate Dihydrate and of Triclinic Strontium Oxalate Hydrate", in: Acta Chemica Scandinavica 51 (1997), S. 37-43
- [125] J. Wang; S. Tian; G. Li; F. Liao; X. Jing: "Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (R = rare earth elements)", in: Materials Research Bulletin 36 (2001), Nr. 10, S. 1855-1861
- [126] H. F. McMurdie; E. H. Evans; M. C. Morris; B. Paretzkin; W. Wong-Ng; L. Ettlinger; C. R. Hubbard: "Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship", in: Powder Diffraction 1 (1986), Nr. 2, S. 64-77
- [127] B. Maksimov; K. YA; V. Ilyukhin; N. Belov: "Crystal structure of γ-oxysilicate Y<sub>2</sub> [SiO<sub>4</sub>] O", in: Doklady Akademii Nauk SSSR 183 (1968), Nr. 5, S. 1072
- [128] R. R. Wills; J. A. Cunningham; J. M. Wimmer; R. W. Stewart: "Stability of the Silicon Yttrium Oxynitrides", in: Journal of the American Ceramic Society 59 (1976), Nr. 5-6, S. 269-270
- [129] J. Parmentier; K. Liddell; D. P. Thompson; H. Lemerrier; N. Schneider; S. Hampshire; P. R. Bodart; R. K. Harris: "Influence of iron on the synthesis and stability of yttrium silicate apatite", in: Solid State Sciences 3 (2001), Nr. 4, S. 495-502
- [130] P. Mechnich: "Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coatings fabricated by RF magnetron sputtering", in: Surface and Coatings Technology 237 (2013), S. 88-94
- [131] T. S. Key; K. F. Presley; R. S. Hay; E. E. Boakye; N. V. Stus: "Total Thermal Expansion Coefficients of the Yttrium Silicate Apatite Phase Y<sub>4</sub>.69(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O", in: Journal of the American Ceramic Society 97 (2014), Nr. 1, S. 28-31
- [132] R. A. Robie; B. S. Hemingway; J. R. Fisher: "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures", von: U.S. Geological Survey Bulletin (1979),
- [133] M.-H. Lu; H.-M. Xiang; Z.-H. Feng; X.-Y. Wang; Y.-C. Zhou; J. Smialek: "Mechanical and Thermal Properties of Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: A Promising Material for T/EBCs Applications", in: Journal of the American Ceramic Society 99 (2016), Nr. 4, S. 1404-1411

- [134] G. Buisson; C. Michel: "Serie isomorphe d'orthosilicates ( $\text{T}_2\text{SiO}_5$ ) et d'orthogermanates ( $\text{T}_2\text{GeO}_5$ ) de terres rares", in: *Materials Research Bulletin* 3 (1968), Nr. 2, S. 193-197
- [135] A. N. Christensen: "Investigation by the Use of Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Data of the Geometry of the  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  Ions in the High Temperature Phases of Rare Earth Disilicates Prepared from the Melt in Crucible-Free Synthesis", in: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 209 (1994), S. 7-13
- [136] S. Stecura; W. J. Campbell: "Thermal expansion and phase inversion of rare-earth oxides", von: Bureau of Mines (1960), <https://www.osti.gov/biblio/4840970/>, 07.01.2020
- [137] H. Chen; Y. Gao; Y. Liu; H. Luo: "Hydrothermal synthesis of ytterbium silicate nanoparticles", in: *Inorg Chem* 49 (2010), Nr. 4, S. 1942-1946
- [138] H. B. Zhao; B. T. Richards; C. G. Levi; H. N. G. Wadley: "Molten silicate reactions with plasma sprayed ytterbium silicate coatings", in: *Surface & Coatings Technology* 288 (2016), S. 151-162
- [139] Z. S. Khan; B. Zou; X. Chen; H. M. Saleem; T. Zia; M. B. Khan; X. Cao: "Thermal cycling behavior and hot corrosion performance of the plasma sprayed  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  coatings deposited on Cf/SiC composites", in: *Journal of Asian Ceramic Societies* 3 (2015), Nr. 1, S. 123-129
- [140] S. M. He; R. D. Mu; Z. H. Xu; L. M. He; G. H. Huang: "Study of water vapor corrosion at  $1300^\circ\text{C}$  of  $\text{Si}/3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BSAS}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  environmental barrier coatings", in: *Cailiao Gongcheng/Journal of Materials Engineering* (2011), Nr. 7, S. 34-38+43
- [141] S. M. He; X. Xiong; L. M. He: "High temperature oxidation behavior of new  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  environmental barrier coatings at  $1400^\circ\text{C}$ ", in: *Cailiao Gongcheng/Journal of Materials Engineering* 43 (2015), Nr. 4, S. 37-41
- [142] T. Yokoi; N. Yamaguchi; M. Tanaka; D. Yokoe; T. Kato; S. Kitaoka; M. Takata: "Preparation of a dense ytterbium disilicate layer via dual electron beam physical vapor deposition at high temperature", in: *Materials Letters* 193 (2017), S. 176-178
- [143] K. N. Lee; H. Fritze; Y. Ogura: "Coatings for engineering ceramics", in: M. van Roode, M. K. Ferber, D. W. Richerson (Eds.) "Progress in Ceramic Gas Turbine Development", ASME, New York City (USA) (2003), S. 641-664
- [144] S. N. Basu; T. Kulkarni; H. Z. Wang; V. K. Sarin: "Functionally graded chemical vapor deposited mullite environmental barrier coatings for Si-based ceramics", in: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), Nr. 2, S. 437-445
- [145] J. Xu; V. K. Sarin; S. Dixit; S. N. Basu: "Stability of interfaces in hybrid EBC/TBC coatings for Si-based ceramics in corrosive environments", in: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 49 (2015), Nr. 1, S. 339-349
- [146] S. N. Basu; P. Hou; V. K. Sarin: "Formation of mullite coatings on silicon-based ceramics by chemical vapor deposition", in: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 16 (1998), Nr. 4, S. 343-352
- [147] Y. Xu; Z. Yan: "Investigation on the preparation of  $\text{Si}/\text{mullite}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  environmental barrier coatings onto silicon carbide", in: *Journal of Rare Earths* 28 (2010), Nr. 3, S. 399-402
- [148] D. D. Jayaseelan; S. Ueno; T. Ohji; S. Kanzaki: "Sol-gel synthesis and coating of nanocrystalline  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substrate", in: *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004), Nr. 1, S. 192-195

- [149] G. Chen; K. N. Lee; S. N. Tewari: "Slurry development for the deposition of a GdSiO<sub>4</sub>+Mullite environmental barrier coating on silicon carbide", in: Journal of Ceramic Processing Research 8 (2007), Nr. 2, S. 142-144
- [150] T. Suetsuna; M. Ishizaki; M. Ando; N. Kondo; T. Ohji; S. Kanzaki: "Lutetium disilicate coating on silicon nitride for high temperature oxidation resistance", in: Journal of the Ceramic Society of Japan 112 (2004), Nr. 1305, S. 301-304
- [151] D. M. Mattox: "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)", William Andrew Publishing, Boston (2010)
- [152] G. Erkens; J. Vetter; J. Müller; T. auf dem Brinke; M. Fromme; A. Mohnfeld: "Plasmagestützte Oberflächenbeschichtung", Süddeutscher Verlag onpact GmbH, München (2010)
- [153] F.-W. Bach; A. Laarmann; K. Möhwald; T. Wenz: "Moderne Beschichtungsverfahren", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2005)
- [154] S. Spencer: "Table of Argon Sputtering Yields at 0°", von: National Physical Laboratory (2005), <https://www.npl.co.uk/research/mass-spectrometry/secondary-ion/sputter-yield-values>, 07.01.2020
- [155] I. Petrov; P. B. Barna; L. Hultman; J. E. Greene: "Microstructural evolution during film growth", in: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 21 (2003), Nr. 5, S. S117-S128
- [156] J. A. Thornton: "High-Rate Thick-Film Growth", in: Annual Review of Materials Science 7 (1977), S. 239-260
- [157] B. Movchan; A. Demchishin: "STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDES, AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN VACUUM", in: Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653-60 (Oct 1969). 28 (1969), Nr. 4, S. 653-660
- [158] R. Messier; A. P. Giri; R. A. Roy: "Revised Structure Zone Model for Thin-Film Physical Structure", in: Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films 2 (1984), Nr. 2, S. 500-503
- [159] J. A. Thornton: "The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings", in: Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films 4 (1986), Nr. 6, S. 3059-3065
- [160] S. Berg; T. Nyberg: "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes", in: Thin Solid Films 476 (2005), Nr. 2, S. 215-230
- [161] E. Särhammar; K. Strijckmans; T. Nyberg; S. Van Steenberge; S. Berg; D. Depla: "A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination", in: Surface and Coatings Technology 232 (2013), S. 357-361
- [162] N. Martin; C. Rousselot: "Modelling of reactive sputtering processes involving two separated metallic targets", in: Surface and Coatings Technology 114 (1999), Nr. 2, S. 235-249
- [163] A. Belkind; Z. Zhao; D. Carter; L. Mahoney; G. McDonough; G. Roche; R. Scholl; H. Walde: "Pulsed-DC Reactive Sputtering of Dielectrics: Pulsing Parameter Effects", in: Proceedings of the SVC 43th Annual Technical Conference (2000), S. 86-90
- [164] W. D. Sproul; D. J. Christie; D. C. Carter: "Control of reactive sputtering processes", in: Thin Solid Films 491 (2005), Nr. 1-2, S. 1-17
- [165] J. Sellers: "Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD", in: Surface & Coatings Technology 98 (1998), Nr. 1-3, S. 1245-1250

- [166] L. B. Jonsson; T. Nyberg; I. Katardjiev; S. Berg: "Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes", in: Thin Solid Films 365 (2000), Nr. 1, S. 43-48
- [167] P. T. Gao; L. J. Meng; M. P. dos Santos; V. Teixeira; M. Andritschky: "Influence of sputtering power and the substrate-target distance on the properties of ZrO<sub>2</sub> films prepared by RF reactive sputtering", in: Thin Solid Films 377 (2000), S. 557-561
- [168] P. Yashar; J. Rechner; M. S. Wong; W. D. Sproul; S. A. Barnett: "High-rate reactive sputtering of yttria-stabilized zirconia using pulsed d.c. power", in: Surface and Coatings Technology 94-95 (1997), S. 333-338
- [169] P. J. Kelly; P. S. Henderson; R. D. Arnell; G. A. Roche; D. Carter: "Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films", in: Journal of Vacuum Science & Technology A 18 (2000), Nr. 6, S. 2890-2896
- [170] D. Carter; H. Walde; G. McDonough; G. Roche: "Parameter Optimization in Pulsed DC Reactive Sputter Deposition of Aluminum Oxide", 45th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, Lake Buena Vista, Florida (2002), S. 570-577
- [171] T. Nyberg; S. Berg; U. Helmersson; K. Hartig: "Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes", in: Applied Physics Letters 86 (2005), Nr. 16, S. 164106
- [172] S. Berg; E. Särhammar; T. Nyberg: "Upgrading the "Berg-model" for reactive sputtering processes", in: Thin Solid Films 565 (2014), S. 186-192
- [173] E. Särhammar; T. Nyberg; S. Berg: "Applying "the upgraded Berg model" to predict hysteresis free reactive sputtering", in: Surface and Coatings Technology 279 (2015), S. 39-43
- [174] D. Severin; O. Kappertz; T. Kubart; T. Nyberg; S. Berg; A. Pflug; M. Siemers; M. Wuttig: "Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides", in: Applied Physics Letters 88 (2006), Nr. 16,
- [175] T. Serikawa; A. Okamoto: "Effect of N<sub>2</sub>-Ar Mixture on the Reactive Sputtering Characteristics of Silicon", in: Thin Solid Films 101 (1983),
- [176] P. Lei; W. P. Leroy; B. Dai; J. Zhu; X. Chen; J. Han; D. Depla: "Study on reactive sputtering of yttrium oxide: Process and thin film properties", in: Surface and Coatings Technology 276 (2015), S. 39-46
- [177] F. G. Cougnon; K. Strijckmans; R. Schelfhout; D. Depla: "Hysteresis behavior during facing target magnetron sputtering", in: Surface and Coatings Technology 294 (2016), S. 215-219
- [178] R. M. R. Anton: "Thermomechanische und thermochemische Untersuchungen an Magnetron gesputterten Hf/Y-Oxid dotierten Siliziumschichten", Universität des Saarlandes, German Aerospace Center (DLR), Institute of Materials Research, Masterarbeit (2018)
- [179] N. K. Eils: "Hochtemperaturverhalten von Mullit in unterschiedlichen Atmosphären: Wasserdampfkorrosion und Diffusionsprozesse", Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Dissertation (2008)
- [180] DIN EN ISO 14577-4:2017-04: "Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nichtmetallische Schichten (ISO 14577-4:2016); Deutsche Fassung EN ISO 14577-4:2016", Beuth Verlag GmbH, Berlin (2017)



- [181] W. C. Oliver; G. M. Pharr: "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments", in: Journal of Materials Research 7 (1992), Nr. 6, S. 1564-1583
- [182] S. Mukherjee; D. Gall: "Structure zone model for extreme shadowing conditions", in: Thin Solid Films 527 (2013), S. 158-163
- [183] A. Anders: "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching", in: Thin Solid Films 518 (2010), Nr. 15, S. 4087-4090
- [184] R. Ruh; H. J. Garret; R. F. Domagala; N. M. Tallan: "The System Zirconia-Hafnia", in: Journal of the American Ceramic Society 51 (1968), Nr. 1, S. 23-27
- [185] E. Ionescu; B. Papendorf; H.-J. Kleebe; R. Riedel: "Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part II: Stability Toward Decomposition and Microstructure Evolution at  $T \gg 1000^\circ\text{C}$ ", in: Journal of the American Ceramic Society 93 (2010), Nr. 6, S. 1783-1789
- [186] R. Anton; V. Leisner; P. Watermeyer; M. Engstler; U. Schulz: "Hafnia-doped Silicon Bond Coats manufactured by PVD for SiC/SiC CMCs and Mo-Si-B alloys", in: submitted to Acta Materialia (2019),
- [187] D. J. Cherniak: "Si diffusion in zircon", in: Physics and Chemistry of Minerals 35 (2008), Nr. 4, S. 179-187
- [188] A. Nistal; E. García; C. García-Diego; P. M. M.I. Osendi: "Flame spraying of adherent silicon coatings on SiC substrates", in: Surface and Coatings Technology 270 (2015), S. 8-15
- [189] "Hafnon". URL <https://www.mindat.org/min-1792.html>. - Zugriffssdatum: 05.06.2019. - Hudson Institute of Mineralogy
- [190] "Cristobalite". URL <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cristobalite.pdf>. - Zugriffssdatum: 05.06.2019. - Mineral Data Publishing
- [191] K. Nassau: "Cubic Zirconia: an update", in: Gems & Gemology 17 (1981), S. 9-19
- [192] M. Fritsch; H. Klemm: "The water-vapour hot gas corrosion behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  materials,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -coated alumina in a combustion environment", in: D. Zhu, U. Schulz, A. Wereszczak, E. Lara-Curzio (Eds.) "Advanced Ceramic Coatings and Interfaces: Ceramic Engineering and Science Proceedings", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA) (2006), S. 149-159
- [193] D. Depla; S. Mahieu: "Reactive Sputter Deposition", Springer, Berlin (2008)
- [194] S. Berg; H. O. Blom; M. Moradi; C. Nender; T. Larsson: "Process modeling of reactive sputtering", in: Journal of Vacuum Science & Technology A 7 (1989), Nr. 3, S. 1225-1229
- [195] G. Brauer; M. Baudler: "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978)
- [196] J. Lutišan; J. Cvengroš: "Mean free path of molecules on molecular distillation", in: The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal 56 (1995), Nr. 2, S. 39-50
- [197] D. Severin; O. Kappertz; T. Nyberg; S. Berg; A. Pflug; M. Wuttig: "Increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides using a ceramic nitride target", in: Journal of Applied Physics 105 (2009), Nr. 9, S. 093302
- [198] C. Leyens: "Wechselwirkung zwischen Herstellungsparametern und Schichteigenschaften ausgewählter metallischer und keramischer Systeme bei der Magnetron-

- Kathodenzerstäubung", "Grund- und Werkstoffe", VDI-Verlag, Düsseldorf, (1998), S. 1-118
- [199] T. S. Verkhoglyadove; L. S. Dvorina: "High-temperature oxidation of silicides of some rare-earth metals", in: (1967),
- [200] S. Y. Chiam; W. K. Chim; A. C. H. Huan; J. Zhang; J. S. Pan: "Coverage dependent reaction of yttrium on silicon and the oxidation of yttrium silicide investigated by x-ray photoelectron spectroscopy", in: Journal of Vacuum Science & Technology A 25 (2007), Nr. 3, S. 500-507
- [201] J. A. Haefling; F. A. Schmidt; O. N. Carlson: "Air oxidation of yttrium and some yttrium-base alloys", in: Journal of the Less Common Metals 7 (1964), Nr. 6, S. 433-440
- [202] R. A. Golden; E. J. Opila: "High-temperature oxidation of yttrium silicides", in: Journal of Materials Science 53 (2017), Nr. 6, S. 3981-4000
- [203] Y. Ogura; M. Kondo; T. Morimoto; A. Notomi; T. Sekigawa: "Oxygen permeability of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ", in: Materials Transactions 42 (2001), Nr. 6, S. 1124-1130
- [204] A. I. Becerro; M. Naranjo; A. C. Perdigón; J. M. Trillo: "Hydrothermal chemistry of silicates: Low-temperature synthesis of  $\gamma$ -yttrium disilicate", in: Journal of the American Ceramic Society 86 (2003), Nr. 9, S. 1592-1594
- [205] H. Okamoto: "Si-Yb (Silicon-Ytterbium)", in: Journal of Phase Equilibria and Diffusion 28 (2007), Nr. 3, S. 311-311
- [206] K. N. Lee: "Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life", in: Journal of the American Ceramic Society 102 (2019), Nr. 3, S. 1507-1521
- [207] X. Zhong; Y. Niu; H. Li; Y. Zeng; X. Zheng; C. Ding; J. Sun: "Microstructure evolution and thermomechanical properties of plasma-sprayed Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coating during thermal aging", in: Journal of the American Ceramic Society 100 (2017), Nr. 5, S. 1896-1906
- [208] D. L. Poerschke; J. S. Van Sluytman; K. B. Wong; C. G. Levi: "Thermochemical compatibility of ytterbia-(hafnia/silica) multilayers for environmental barrier coatings", in: Acta Materialia 61 (2013), Nr. 18, S. 6743-6755
- [209] S. L. dos Santos e Lucato; O. H. Sudre; D. B. Marshall: "A Method for Assessing Reactions of Water Vapor with Materials in High-Speed, High-Temperature Flow", in: Journal of the American Ceramic Society 94 (2011), S. 186-195

## Abkürzungsverzeichnis

AC	as-coated
$A_c$	collecting area
AP	as-processed
APS	Air Plasma Spray
AsB	Angle Selective Backscatter
BC	Bondcoat
BSAS	Barium-Strontium-Aluminiumsilicate
BT	Institut für Bauweisen und Strukturtechnologie
C	Consumption
$c$	Konzentration
CMAS	Calcium-Magnesium Aluminosilikate
CMC	Keramischer Faserverbundwerkstoff - Ceramic Matrix Composite
CTE	Wärmeausdehnungskoeffizient
CVD	Chemical Vapour Deposition
CVI	Chemical Vapour Infiltration
DC	Gleichstrom
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBC	Environmental Barrier Coating
EB-PVD	Elektronenstrahlverdampfen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Elektronegativität
EsB	Energy and Angle Selective Backscatter
$f$	Frequenz
FCT	Furnace-Cycle-Test
HF	Hochfrequenz

---

<i>I</i>	Strom
IL	Intermediate Layer
KG	Korngrenze
KGV	Korngrößenverteilung
LPPS	Low Pressure Plasma Spray
LSI	Liquid Silicon Infiltration
mTGO	gemischtes thermisch gewachsenes Oxid
NASA	National Aeronautics and Space Administration
<i>p</i>	Druck
<i>P</i>	Targetleistung
PGV	Partikelgrößenverteilung
PID	proportional-integral-derivative
PIP	Polymer Infiltration and Pyrolysis
PS-PVD	Plasma Spray-Physical Vapour Deposition
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung - Physical Vapour Deposition
$R_a$	Mittenrauwert
RE	Seltenerdenmetall
REDS	Seltenerdendisilikat
REM	Rasterelektronenmikroskop
REMS	Seltenerdenmonosilikat
RT	Raumtemperatur
SDT	Slurry Dip Technique
SE-2	Sekundärelektronendetektor
SVT	Steam-Volatilization-Test
TBC	Wärmedämmschichtsystem - Thermal Barrier Coating
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetric Analysis
TGO	Thermisch gewachsenes Oxid

## Abkürzungsverzeichnis

---

TWO	Thermowechselofen
$U$	Spannung
UEET	Ultra Efficient Engine Technology
VPS	Vacuum Plasma Spray
WF	Institut für Werkstoff-Forschung
XRD	Röntgendiffraktometrie
$Y$	Zerstäubungsausbeute
YbDS	Ytterbiumdisilikat
YbMS	Ytterbiummonosilikat
YDS	Yttriumdisilikat
YMS	Yttriummonosilikat
YSZ	Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkonoxid
$\theta$	normierte Targetoberfläche
$\rho$	Dichte
$\tau_{off}$	Totzeit
$\phi$	Gasfluss