

Abschätzung von Sauerstoffdiffusionswerten für binäre B_2O_3 - und GeO_2 -haltige Kieselgläser aus Oxidationsdaten

Von Jürgen Schlichting, Karlsruhe

(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe)

(Eingegangen am 7. Juni 1982)

Sauerstoffdiffusionswerte binärer B_2O_3/SiO_2 - und GeO_2/SiO_2 -Gläser wurden aus Oxidationsdaten von Silicium-Einkristallmaterial, das mit den entsprechenden Gläsern mit Hilfe eines Gel-Prozesses beschichtet worden war, im Temperaturbereich von 700 bis 800 °C bestimmt. Es wurde gefunden, daß bereits ein Stoffmengengehalt von 5 % B_2O_3 im Kieselglas ausreicht, den

Sauerstoffdiffusionskoeffizienten um fünf Größenordnungen anzuheben. Es läßt sich ablesen, daß die die Eigenschaften bestimmende Struktur dieser binären Gläser besser durch die B_2O_3 - bzw. GeO_2 -Komponente als durch die Kieselglaskomponente beschrieben werden kann.

Evaluation of oxygen diffusion data for binary B_2O_3 - SiO_2 and GeO_2 - SiO_2 glasses from oxidation data

Oxygen diffusion results for binary B_2O_3 - SiO_2 and GeO_2 - SiO_2 glasses were determined, for the temperature range 700 to 800 °C, from oxidation data on silicon single crystal material gel coated with the appropriate glasses. It was found that no more than 5 % B_2O_3 needs to be added to vitreous silica to increase the

diffusivity of oxygen by about five orders of magnitude. It may be deduced that the properties of these binary glasses are better described by considering the structures of the B_2O_3 or GeO_2 component, rather than that of the silica.

Evaluation des caractéristiques de diffusion de l'oxygène à partir de données d'oxydation de verres de silice binaires contenant B_2O_3 et GeO_2

Les caractéristiques de diffusion de l'oxygène dans des verres binaires B_2O_3 - SiO_2 et GeO_2 - SiO_2 ont été déterminées entre 700 et 800 °C à partir de données d'oxydation de matériau monocristallin de silicium revêtus des verres considérés, ces verres étant obtenus par un procédé employant un gel. On a trouvé qu'une teneur de

5 % de B_2O_3 dans le verre de silice suffit pour élever d'environ cinq ordres de grandeur le coefficient de diffusion de l'oxygène. Il apparaît que B_2O_3 ou GeO_2 représentent mieux la structure déterminant les propriétés de ces verres binaires que SiO_2 .

1. Einleitung

Bei der Oxidation siliciumkeramischer Werkstoffe (Siliciumcarbid, Siliciumnitrid und Molybdändisilicid) sowie von Silicium im Temperaturbereich bis 1700 °C werden an der Oberfläche dieser Materialien glasige bzw. teilkristallisierte, nur aus Kieselglas bestehende Deckschichten ausgebildet, deren Wachstum in allen Fällen durch ein parabolisches Zeitgesetz beschrieben werden kann. Als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Gesamtoxidation ist der Sauerstofftransport durch diese als Oxidationsprodukt gebildete Deckschicht von der Gasphase in Richtung zur Kieselglas/Silicid-Grenzschicht nachgewiesen (zum Oxidationsverhalten siehe [1 bis 8]).

Bereits 1964 hatte Motzfeld [9] durch Vergleich von Literaturdaten gezeigt, daß die Oxidationsgeschwindigkeit von elementarem Silicium und von Siliciumcarbid mit der Permeationsgeschwindigkeit von molekularem Sauerstoff durch Kieselglas übereinstimmt. Von Muehlenbachs und Schaeffer [10] wurde 1977 der Austausch von gasförmigem Sauerstoff mit dem in SiO_2 -Gläsern gebundenen Sauerstoff

nach der Isotopenaustauschmethode bestimmt und daraus die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff neu berechnet. Unter Zugrundelegung der gleichen Aktivierungsenergie für alle drei Vorgänge, der Permeation von molekularem Sauerstoff, der Tracer-Sauerstoffdiffusion und der Oxidationsgeschwindigkeit bei der Oxidation von siliciumkeramischen Werkstoffen und Silicium, sowie der experimentell gesicherten direkten Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck dieser genannten Vorgänge (für den letzteren Fall, das Oxidationsverhalten von Siliciumcarbid, Siliciumnitrid und Molybdändisilicid, wurde dieser Nachweis erst kürzlich vom Autor erbracht [11]) wurde von Schaeffer [12 und 13] eine Korrelation für die drei Mechanismen, unter Mitberücksichtigung der Überlegungen von [14 und 15], aufgestellt. Danach ist es bei Kenntnis der Konzentration des Netzwerk-Sauerstoffs in SiO_2 -Glas sowie der Konzentration des in der Ringstruktur des SiO_2 -Glases vorhandenen molekularen Sauerstoffs möglich, die verschiedenen Daten in Hinblick auf einen gemeinsamen Mechanismus umzurechnen. Einzelheiten und Diskussion sind bei Schaeffer [12 und 13] zu finden.

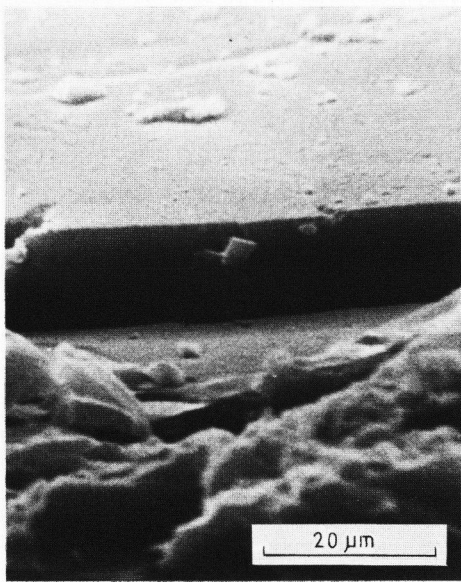


Bild 1. Über den Gelprozeß auf Silicium-Einkristallmaterial aufgebrachte B_2O_3/SiO_2 -Glasschicht, getempert bis $700^\circ C$, Silicium voroxidiert bei $1100^\circ C$, 5 min.

Diese mechanistischen Überlegungen zeigen des weiteren, daß die Sauerstoffdiffusion in Kieselglas von der aus SiO_4 -Tetraedern aufgebauten Ringstruktur geprägt ist und daß durch eine Modifizierung dieser Ringstruktur auch die Sauerstofftransportvorgänge beeinflusst werden. Dieser Befund wurde ebenfalls von Schaeffer [12 und 13] diskutiert und in Arbeiten des Autors experimentell an Oxidationsuntersuchungen bestätigt [16 bis 25]. So konnte z. B. gezeigt werden, daß Borgehalte in siliciumkeramischen Werkstoffen, z. B. in Siliciumcarbid, die Oxidationsgeschwindigkeit und damit auch die Sauerstoffpermeation durch die durch Oxidation gebildete Kieselglas-Deckschicht um zwei bis drei Größenordnungen angehoben wird. Es ist offensichtlich, daß durch den Einbau von B_2O_3 -Komponenten in Kieselglas die Glasringstruktur aufgeweitet wird und somit der Sauerstofftransport erhöht wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich, wenn Alkalioxide in der Kieselglas-Deckschicht eingebaut sind. Da in der Literatur nur vereinzelte Angaben über die Sauerstoffdiffusion in modifizierten Kieselgläsern vorliegen und für die hier in Betracht zu ziehenden binären Gläser gänzlich fehlen (Schwierigkeit bei der Herstellung dieser Gläser), liegt der Gedanke nahe, diese Angaben aus dem Oxidationsverhalten zu errechnen, wenn es gelingt, diese speziellen Gläser auf einen siliciumkeramischen Werkstoff aufzubringen und die Oxidationsgeschwindigkeit zu bestimmen. Ein möglicher Weg wird im Folgenden beschrieben.

Gläser beliebiger Zusammensetzung lassen sich durch Hydrolyse und anschließenden thermischen Abbau von Alkoxiden (Alkoholate oder Ester der oxidbildenden Metalle) herstellen [26 bis 28]. Hierbei

hat es sich gezeigt, daß dünne Schichten sehr leicht auf andere Gläser aufgebracht werden können, während die Herstellung von kompakten Glasformteilen noch problematisch ist [29]. Die Aufbringung von dünnen Glasschichten auf keramischen Werkstoffen, getestet mit Siliciumcarbid, wurde von Neumann zusammen mit dem Autor [30 und 31] durchgeführt. Für eine ausreichende Haftung der Glasschicht ist eine Voroxidation der Basiswerkstoffe notwendig.

2. Versuchsbeschreibung

Als Ausgangsmaterial wurde Silicium-Einkristallmaterial verwendet. Die Probekörper (Kuben mit 1 cm Kantenlänge und polierter Oberfläche) wurden vor der eigentlichen Präparation der Glasdeckschichten in einem Rohofen bei $1100^\circ C$ 5 min voroxidiert. Die Präparation der Probekörper erfolgte durch Eintauchen in alkoholische Lösungen der Alkoxide, Mischungen von Silantetramethylester mit Germaniumtetraethylester bzw. mit Borsäure. Im letzteren Fall muß die Borsäure bei etwa $60^\circ C$ in Lösung gebracht werden. Die Hydrolyse erfolgt an Luft. Die sich ausbildenden Gelschichten wurden getrocknet und anschließend auf $700^\circ C$ mit einer Aufheizrate von 37 K/h an Luft in einem Rohofen erwärmt. Bild 1 zeigt eine B_2O_3/SiO_2 -Glasschicht auf einem Silicium-Einkristallmaterial (Probe gebrochen). Die Schichtdicke beträgt bei allen im Folgenden beschriebenen Materialien $10 \pm 2 \mu m$ (im Rasterelektronenmikroskop und durch Gewichtsmessungen an Vorproben bestimmt; sie läßt sich durch Einstellen der ursprünglichen Gellösung sowie die Abbautemperatur steuern). Die Zusammensetzung der im Folgenden beschriebenen Glasschichten ist als Stoffmengengehalt (in %) angegeben.

Die Oxidation erfolgte in Sauerstoff thermogravimetrisch, jeweils 20 h bei 700 , 750 und $800^\circ C$, in einigen Fällen auch bei $900^\circ C$.

3. Ergebnisse und Diskussion

Alle untersuchten Probematerialien zeigten eine parabolische Gewichtszunahme mit der Zeit. Die ermittelten parabolischen Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten sind in Bild 2 als Funktion der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich ist das Oxidationsverhalten von Silicium ohne zusätzlich aufgebrachte Glasschicht miteingezeichnet (auf Grund von Messungen des Autors). Es ist zu erkennen, daß die Oxidationsgeschwindigkeitskonstante durch die B_2O_3 - und GeO_2 -Gehalte der Deckschicht deutlich bis zu fünf Größenordnungen, am stärksten bei hohem Borgehalt, angehoben wird. Dieser Befund deckt sich mit Beobachtungen des Autors bei der Oxidation borhaltiger SiC-Materialien [20 und 24]. Bemerkenswert ist, daß relativ geringe Gehalte an Bor oder Germanium einen großen Einfluß ausüben.

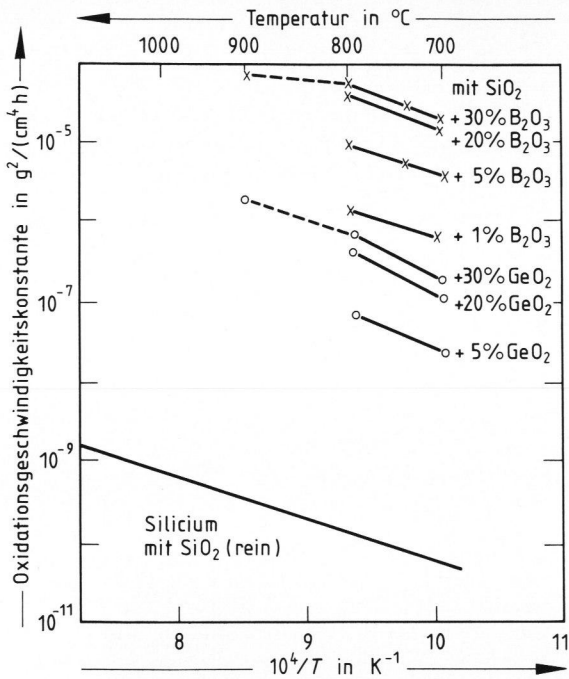


Bild 2. Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten von elementarem Silicium, beschichtet mit verschiedenen binären B₂O₃/SiO₂- und GeO₂/SiO₂-Gläsern. Die Zahlenwerte geben den Stoffmengengehalt in % an.

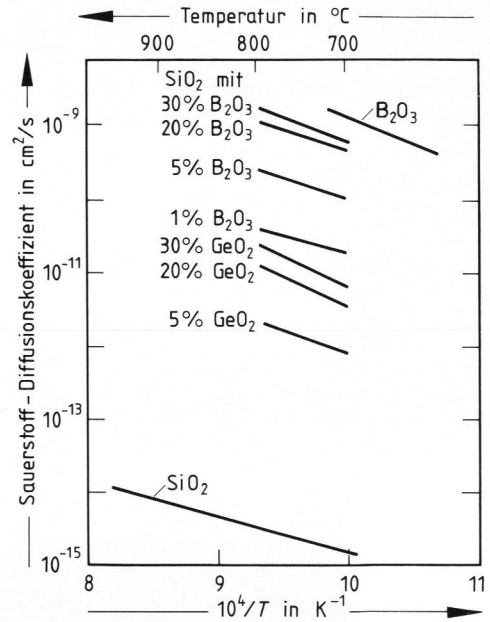


Bild 3. Berechnete Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in verschiedenen binären Kieselgläsern als Funktion der Temperatur, zum Vergleich Sauerstoffdiffusionsdaten für reines Kieselglas [10] und für B₂O₃-Glas [32]. Die Zahlenwerte geben den Stoffmengengehalt in % an.

Untersuchungen bei höheren Temperaturen (900 °C) zeigten niedrigere Oxidationsgeschwindigkeiten, bedingt durch B₂O₃- bzw. GeO₂-Verdampfung.

Unter Verwendung der von Schaeffer [12 und 13] gegebenen Korrelation zwischen Sauerstoffdiffusion und Oxidationsgeschwindigkeitskonstante wurden diese Daten berechnet und in Bild 3 als Funktion der Temperatur eingezeichnet. Zum Vergleich sind die Diffusionsdaten für Kieselglas [12 und 13] extrapoliert zu tieferen Temperaturen sowie Sauerstoffdiffusionsdaten für Boroxid [32] miteingezeichnet. Man erkennt, daß die Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit bereits durch geringe Borgehalte deutlich angehoben wird. Germaniumgehalte üben einen etwas geringeren Einfluß aus. Es ist bemerkenswert, daß für alle binären Glasschichten höhere Aktivierungsenergien berechenbar sind als für Kieselglas. Für borhaltige Schichten entspricht dieser Wert (138 kJ/mol) dem von Tokuda [32] angegebenen Wert für reines Boroxid, nicht aber demjenigen für reines Kieselglas (82 kJ/mol). Der Wert für die borhaltigen Schichten fällt auf 118 kJ/mol beim niedrigsten Borgehalt. Für die germaniumhaltigen Schichten wurden 147, für Kieselglas mit 5 % Germanium 116 kJ/mol ermittelt.

Bild 4 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der hier berechneten Sauerstoffdiffusionskonstanten der binären Gläser. Man erkennt, daß ein B₂O₃-Zusatz von 5 % (Stoffmengengehalt) den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten auf einen Wert anhebt, der 80 %

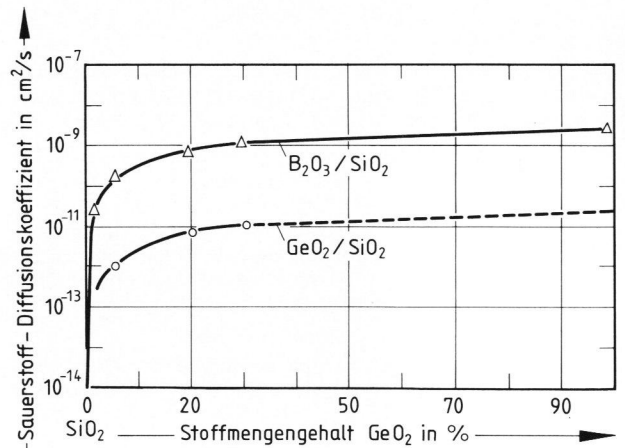


Bild 4. Konzentrationsabhängigkeit der Sauerstoffdiffusionskoeffizienten (Werte für 750 °C).

demjenigen von reinem Boroxid entspricht. Dieser starke Anstieg ist aus der B₂O₃-Glasstruktur verständlich. Aus der Literatur ist bekannt, daß B₅O₆-Boroxolgruppen zu einem Netzwerk verknüpft sind, das größere Hohlräume als Kieselglas aufweist [33 und 34]. Es zeigt sich somit, daß wenige dieser Strukturelemente in Kieselglas ausreichen, die sehr enggefaßte Ringstruktur des Kieselglases aufzuweiten und somit die Sauerstoffdurchlässigkeit zu beschleunigen. Legt man auch für die untersuchten GeO₂-haltigen Kieselgläser vergleichbare Überlegungen zugrunde, so läßt sich für reines GeO₂-Glas

ein Sauerstoffdiffusionskoeffizient bei 750 °C von $3 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-11}$ abschätzen. Die Aktivierungsenergie sollte in diesem Fall in der Größenordnung von 150 kJ/mol liegen.

Abschließend muß angemerkt werden, daß die Diskussion der Ergebnisse nur dann richtig ist, wenn

die Struktur der durch thermischen Abbau von Gelen gebildeten Gläser die gleiche Struktur aufweist wie Gläser, die durch einen Schmelzprozeß erhältlich sind. Die Beantwortung dieser Frage ist Gegenstand einer intensiven Forschung auf internationaler Ebene, deren Ergebnisse noch abzuwarten sind.

4. Literatur

- [1] Schlichting, J.: Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff. Oxidations- und Heißkorrosionsverhalten. I und II. Ber. Dt. keram. Ges. **56** (1979) S. 196–200, 256–261.
- [2] Fitzer, E. und Ebi, R.: Kinetic studies on the oxidation of SiC. In: Marshall, R. C.; Faust, J. W. und Ryan, C. E. (Hrsg.): Silicon carbide 1973. Columbia: Univ. South Carolina Press 1974. S. 320–328.
- [3] Ebi, R.: Hochtemperaturoxidation von Siliziumcarbid und Siliziumnitrid in technischen Ofenatmosphären. Univ. Karlsruhe, Diss. 1973.
- [4] Schlichting, J.: Oxidationsverhalten von dichten und porösen Si_3N_4 -Werkstoffen. Sprechsaal **114** (1981) Nr. 2, S. 95–98.
- [5] Fitzer, E. und Reinmuth, K.: Die Reaktion hochschmelzender Silizide mit Stickstoff und Sauerstoff. In: Benesovsky, F. (Hrsg.): 6. Plansee-Seminar, Reutte 1968: Hochtemperaturwerkstoffe. Wien, New York: Springer 1969. S. 767–802.
- [6] Deal, B. E. und Grove, A. S.: General relationship for the thermal oxidation of silicon. J. appl. Phys. **36** (1965) S. 3770–3778.
- [7] Deal, B. E.: The oxidation of silicon in dry oxygen, wet oxygen, and steam. J. electrochem. Soc. **110** (1963) S. 527–533.
- [8] Revesz, A. G. und Evans, R. J.: Kinetics and mechanism of thermal oxidation of silicon with special emphasis on impurity effects. J. Phys. Chem. Solids **30** (1969) S. 551–564.
- [9] Motzfeld, K.: Rates of oxidation of silicon and silicon carbide in oxygen and correlation with permeability of silica glass. Acta Chem. Scand. **18** (1964) S. 1596–1606.
- [10] Muehlenbachs, K. und Schaeffer, H. A.: Oxygen diffusion in vitreous silica – utilization of natural isotopic abundances. Canadian Mineralogist **15** (1977) S. 179–184. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R0846.]
- [11] Schlichting, J.: Habil.-Schrift. (In Vorb.)
- [12] Schaeffer, H. A.: The structure of glass and its relation to the solubility and mobility of gases. In: Riley, F. L. (Hrsg.): Nitrogen ceramics. Leyden: Noordhoff 1977. S. 241–256.
- [13] Schaeffer, H. A.: Sauerstoff- und Siliciumdiffusion in silicatischen Gläsern. Univ. Erlangen-Nürnberg, Habil.-Schrift 1980.
- [14] Haul, R. und Dümbgen, G.: Untersuchung der Sauerstoffbeweglichkeit in Titandioxyd, Quarz und Quarzglas mit Hilfe des heterogenen Isotopenaustausches. Z. Elektrochem. **66** (1962) S. 636–641. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 263.]
- [15] Danckwerts, P. V.: Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving boundary. Trans. Faraday Soc. **46** (1950) S. 701–712.
- [16] Schlichting, J. und Gauckler, L. J.: Oxidation of some β Si_3N_4 materials. Powder Met. Int. **9** (1977) S. 36–39. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R0070.]
- [17] Schlichting, J.: Einfluß von Aluminium auf das Oxidationsverhalten von MoSi_2 . Planseeber. Pulvermetallurgie **25** (1977) S. 195–204.
- [18] Schlichting, J.: High temperature oxidation of disilicides in the system MoSi_2 - TiSi_2 . Ceramurgia Int. **4** (1978) S. 162–166.
- [19] Schlichting, J.: Einfluß von Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten von Molybdänsilizid. Mater. Chem. **4** (1979) S. 93–100.
- [20] Schlichting, J. und Kriegesmann, J.: Oxidationsverhalten von heißgepreßtem Siliciumcarbid. Ber. Dt. keram. Ges. **56** (1979) S. 72–75.
- [21] Schlichting, J.: Oxidation kinetics of silicon ceramics from the view point of refractory materials resistant against hot corrosion. Rev. Int. hautes Temp. Réfract. **16** (1979) S. 67–72. [Ref. Glastechn. Ber. **53** (1980) 80R1430.]
- [22] Schlichting, J.: Einfluß von Germanium auf das Oxidationsverhalten von Molybdänsilizid. Planseeber. Pulvermetallurgie **27** (1979) S. 148–153.
- [23] Schlichting, J.: Transport mechanism through oxidic surface layers on silicon ceramics. In: Vincenzini, P. (Hrsg.): Energy and ceramics. Amsterdam: Elsevier 1980. S. 390–398.
- [24] Schlichting, J. und Schwetz, K.: Oxidationsverhalten von gesintertem Siliciumcarbid. In: Ortner, H. M. (Hrsg.): Proceedings of the 10th Plansee Seminar. 1981. Innsbruck: Verl.-Anst. Tyrolia 1981. S. 487–495.
- [25] Schlichting, J.: Oxygen transport through SiO_2 surface layers on Si containing ceramic materials. High Temp. – High Pressure. (Im Druck.)
- [26] Dislich, H.: Darstellung von Mehrkomponentengläsern ohne Durchlaufen der Schmelzphase. Glastechn. Ber. **44** (1971) S. 1–8.
- [27] Dislich, H.: Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern. Angew. Chem. **83** (1971) S. 428–435. [Ref. Glastechn. Ber. **47** (1974) 74R1509.]
- [28] Schröder, H.: Oxide layers deposited from organic solutions. In: Hass, G. und Thun, R. E. (Hrsg.): Physics of thin films. Vol. 5. New York: Acad. Press 1969. S. 87–141.
- [29] Gottardi, V. (Hrsg.): Glasses and glass ceramics from gels. Proc. Int. Workshop, Padua 1981. J. Non-Crystalline Solids **48** (1982) Nr. 1, S. 1–230.
- [30] Neumann, S.: Thermischer Abbau von Gelen zur Herstellung von Gläsern zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit keramischer Werkstoffe. Univ. Karlsruhe, Inst. chem. Techn., Dipl.-Arb. 1981.
- [31] Schlichting, J. und Neumann, S.: $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ -glasses from gels to increase oxidation resistance of porous silicon containing ceramics. J. Non-Crystalline Solids **48** (1982) Nr. 1, S. 185–194.
- [32] Tokuda, T.; Ito, T. und Yamaguchi, T.: Self diffusion in a glassformer melt. Oxygen transport in boron trioxide. Z. Naturforsch. **26a** (1971) S. 2058–2060. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R1361.]
- [33] Mozzi, R. L. und Warren, B. E.: The structure of vitreous boron oxide. J. appl. Cryst. **3** (1970) S. 251–257.
- [34] Krogh-Moe, J.: The structure of vitreous and liquid boron oxide. J. Non-Crystalline Solids **1** (1968/69) S. 269–284. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-0385.] 82R1584