

# **The effect of Si and Y additives on the phase stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Ing.**

**Farwah Nahif**

aus Kabul, Afghanistan

**Berichter:** Univ.-Prof. Jochen M. Schneider, Ph.D.  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Mitterer

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Dezember 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar



Materials Chemistry Dissertation

No.: 23 (2014)

**Farwah Nahif**

**The effect of Si and Y additives  
on the phase stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films**

Shaker Verlag  
Aachen 2014

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2013)

Copyright Shaker Verlag 2014

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2495-1

ISSN 1861-0595

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

*„Bring vor, was wahr ist;  
schreib so, dass es klar ist.  
Und verficht's, bis es mit dir gar ist!“*

Ludwig E. Boltzmann



## Abstract

In this thesis, the effect of Si and Y alloying on the phase stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorphs was investigated by ab initio calculations and experimental approach.

In the first part the effect of Si alloying on the phase stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorphs has been studied. Using density functional theory, the effect of Si on the stability and electronic structure of  $\gamma$ - and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  has been investigated. The concentration range from 0 to 5 at.% is probed and the additive is positioned at different substitutional sites in the  $\gamma$ -phase. The calculations for  $(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_3$  predict a trend towards spontaneous decomposition into  $\alpha$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . Therefore, the formation of the metastable  $\gamma$ - $(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_3$  phase can only be expected during non-equilibrium processing where the decomposition is kinetically hindered. The Si-induced changes in stability of this metastable solid solution may be understood based on the electronic structure. As the Si concentration is increased, stiff silicon–oxygen bonds are formed giving rise to the observed stabilization of the  $\gamma$ -phase. The effect of Si alloying on the phase transformation sequence and phase formation temperatures of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films deposited by filtered cathodic arc was investigated by annealing experiments in air. By addition of Si the transformation of  $\gamma$ - to  $\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is restrained by  $100^\circ\text{C}$ . The thermal stability range of the  $\delta$ - and  $\theta$ -phase is also increased by  $\geq 200^\circ\text{C}$  with respect to the unalloyed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film and the formation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is restrained by  $200^\circ\text{C}$  upon addition of Si. Based on the here observed Si addition induced changes in phase formation, crystallite size and bonding it appears reasonable that the presence of  $\text{SiO}_2$  at the grain boundaries impeding mass transport governs the Si induced stability enhancement of the metastable  $\gamma$ -  $\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases and the restrained  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  formation. The competing proposal assuming a random substitution of Al by Si on the lattice sites is not consistent with the XPS data.

In the second part of the thesis the effect of 0.6 to 7.5 at.-% Y addition on the stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has been investigated using density functional theory and post-annealing of Y alloyed alumina thin films deposited by filtered cathodic arc. The calculations indicate decomposition of the Y alloyed  $\gamma$ - and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid solutions into  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and the corresponding alumina phase. This prediction is consistent with experiments: The lattice parameters of the unalloyed and Y alloyed  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films are comparable and are hence inconsistent with the predicted expansion in equilibrium volume as Y is incorporated into the  $\gamma$ -phase. The metastable character of  $\gamma$ -(Al,Y) $_2\text{O}_3$  is also consistent with the formation of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in the as-deposited state as identified by X-ray diffraction. While the phase transition from the unalloyed  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase takes place at 1000°C, it is restrained to 1200°C for the Y alloyed alumina thin films and additional formation of  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  is observed. The by  $100\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$  restrained transition of the metastable  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorph to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  may be explained by the segregation of Y at the metastable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain boundaries impeding mass transport and hence retard both grain growth of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  formation.

Furthermore,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films with 1.9 to 7 at.-% Y addition deposited by filtered cathodic arc technique at 650°C substrate temperature and -130 V bipolar pulsed dc substrate bias have been investigated regarding phase formation. Based on X-ray diffraction and transmission electron microscopy the formation of  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  at Y concentrations  $\geq 1.9$  at.-% was observed in an amorphous matrix. The formation of yttrium aluminate precipitates at 650 °C underlines the potential of synthesis techniques utilizing ion bombardment of the film forming species for low temperature synthesis as the reported synthesis temperature for the bulk synthesis is 1600°C.

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Si und Y Legierung auf die Phasenstabilität von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Polymorphen anhand von ab initio Berechnungen und Experimenten untersucht.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Einflusses von Si-Additiven auf die Phasenstabilität von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Polymorphen. Unter Einsatz der Dichtefunktionaltheorie wurde der Effekt von 0 bis 5 at.-% Si auf die Stabilität und die elektronische Struktur von  $\gamma$ - and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht. Die Al-Kationen in der  $\gamma$ - and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase wurden dabei durch die entsprechende Anzahl Si-Kationen ersetzt. Innerhalb der  $\gamma$ -Phase wurden die Si-Kationen sowohl auf tetraedrischen als auch oktaedrischen Gitterplätzen angeordnet. Die Berechnungen für  $(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_3$  prognostizieren eine spontanen Entmischung in  $\alpha$ -/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . Daher ist die Bildung einer metastabilen  $\gamma$ - $(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_3$  nur während eines Nicht-Gleichgewichts-Prozesses, wenn die Entmischung kinetisch gehindert ist, zu erwarten. Die Si-induzierten Stabilitätsänderungen der Mischphase können basierend auf der elektronischen Struktur verstanden werden: Eine Erhöhung der Si-Konzentration führt zu der Bildung von steifen Si-O Bindungen, die somit zu der beobachteten Stabilität der  $\gamma$ -Phase führen. Darüber hinaus wurde der Effekt von Si-Additiven auf die Phasenumwandlung und Umwandlungstemperaturen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten welche mittels des gefilterten Lichtbogenverfahrens synthetisiert wurden, anhand von Heizversuchen, untersucht. Durch den Zusatz von Si wurde die Umwandlung von  $\gamma$ - zu  $\delta$ - und  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  um  $100^\circ\text{C}$  verzögert. Die thermische Stabilität der  $\delta$ - and  $\theta$ -Phasen wurde, im Vergleich zu den unlegierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten um  $\geq 200^\circ\text{C}$  erhöht und die Bildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  um  $200^\circ\text{C}$  verzögert. Basierend auf den, durch die Si-Zugabe, beobachteten Änderungen in der Phasenbildung, Kristallitgröße und Bindungszuständen erscheint es wahrscheinlich, daß die Si-induzierte Stabilitätserhöhung der metastabilen  $\gamma$ -

$\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasen und die verzögerte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildung durch die Seigerung von  $\text{SiO}_2$  an den Korngrenzen zu erklären ist. Eine substituierende Einbindung von Si auf Al-Gitterplätzen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur erscheint anhand der gelieferten XPS Ergebnisse unwahrscheinlich.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss von 0.6 bis 7.5 at.-% Y anhand von Dichtefunktionaltheorie und Heizexperimenten auf die Stabilität und die Morphologie von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten untersucht. Die Berechnungsergebnisse deuten eine spontane Entmischung der Y legierten  $\gamma$ - and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mischung in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und den entsprechenden Alumina-Phasen an. Diese Prognose stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein: Die Gitterparameter der unlegierten und Y legierten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten sind vergleichbar und weisen somit keine Übereinstimmung mit der, für die Einbindung von Y in die  $\gamma$ -Phase, prognostizierten Expansion des Gleichgewichtsvolumens auf. Der metastabile Charakter von  $\gamma$ -(Al,Y) $_2\text{O}_3$  stimmt darüber hinaus mit der, anhand von Röntgendiffraktometrie identifizierten Bildung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , und  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  im abgeschiedenen Zustand überein. Während die Phasenumwandlung der unlegierten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase bei  $1000^\circ\text{C}$  stattfindet, wird die  $\gamma$ - zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasenumwandlung für Y legierten Alumina-Dünnschichten bis  $1200^\circ\text{C}$  verzögert und eine zusätzliche Bildung von  $\text{YAlO}_3$  und  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  beobachtet. Die, um  $100^\circ\text{C} \leq T \leq 200^\circ\text{C}$  verzögerte  $\gamma$ - zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasenumwandlung kann anhand von Y Seigerungen entlang der metastabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Korngrenzen erklärt werden, wodurch Massentransport gehemmt wird und somit Kornwachstum und die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildung verzögert werden.

Darüber hinaus wurde die Phasenbildung von 1.9 bis 7 at.-% Y legierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten untersucht, die mittels gefiltertem Lichtbogenverfahrens bei einer Substrattemperatur von  $650^\circ\text{C}$  und einer bipolar gepulsten DC- Substratvorspannung von - 130 V synthetisiert wurden. Anhand von Röntgendiffraktometrie und Transmissions-

Elektronen-Mikroskopie-Analyse wurde die Bildung von  $YAlO_3$  and  $Y_3Al_5O_{12}$  innerhalb einer amorphen Matrix für Y Konzentrationen  $\geq 1.9$  at.-% beobachtet. Die Bildung dieser Yttriumaluminat-Ausfällung bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  verdeutlicht das Potential von Synthesetechniken, basierend auf Ionenbeschuss durch die schichtbildenden Spezies, für die Niedrig-Temperatur-Synthese von Yttriumaluminat-Phasen, deren Bulk-Synthese üblicherweise bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet wird.



## **Preface**

The work presented in this thesis is a part of the project funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the project Schn 735/14-2 "Nanokristalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten".

## Publications

The following papers contributed to this thesis:

### Paper I

**Ab initio study of the effect of Si on the phase stability  
and electronic structure of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

F. Nahif, D. Music, S. Mráz, M. to Baben and J. M. Schneider  
Journal of Physics: Condensed Matter 25 (2013) 125502

### Paper II

**The effect of Si alloying on the thermal stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films  
deposited by filtered cathodic arc**

F. Nahif, D. Music, S. Mráz, H. Bolvardi, L. Conrads and J. M. Schneider  
Surface and Coatings Technology 235 (2013) 250–258

### Paper III

**Ab initio and experimental study on the effect of Y alloying on the phase stability of  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by filtered cathodic arc**

F. Nahif, S. Mráz, D. Music, P. Keuter, J. M. Schneider  
In manuscript

### Paper IV

**Low temperature synthesis of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> by using filtered cathodic arc technique**

F. Nahif, M. G. J. Müller, S. Mráz, D. Music, J. Mayer, J. M. Schneider  
In manuscript

Other Papers:

**Bimodal substrate biasing to control  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition during reactive magnetron sputtering**

M. Prenzel, A. Kortmann, A. Stein, A. von Keudell, F. Nahif, J. M. Schneider  
J. Appl. Phys. 114, (2013) 113301

**Formation of crystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induced by variable substrate biasing during reactive magnetron sputtering**

M. Prenzel, A. Kortmann, A. Keudell, F. Nahif, J. M. Schneider, M. Shihab, R. P. Brinkmann  
Journal of Physics D: Appl. Phys. 46 (2013) 084004

**Ab initio molecular dynamics of Al irradiation-induced processes during Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth**

D. Music, F. Nahif, K. Sarakinos, N. Friederichsen, J. M. Schneider  
Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 111908

**Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000 °C**

S. M. Aouadi, D. P. Singh, D. S. Stone, K. Polychronopoulou, F. Nahif, C. Rebholz, C. Muratore, A. A. Voevodin  
Acta Materialia 58 (2010) 5326–5331

**On the phase formation of sputtered hafnium oxide and oxynitride films**

K. Sarakinos, S. Mráz, K. Jiang, F. Nahif, A. Braun, C. Zilkens, S. Konstantinidis, F. Renaux, D. Cossement, F. Munnik, J. M. Schneider  
J. Appl. Phys. 108 (2010) 014904

**Ionized physical vapor deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Does subplantation favor formation of  
α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?**

K. Sarakinos, F. Nahif, K. Jiang, A. Braun, C. Zilkens, J. M. Schneider  
Phys. Status Solidi (Rapid Research Letter) 4 (2010) 154-156

## Acknowledgements

Zu Beginn richtet sich mein ganz besonderer Dank an meinen Doktorvater Prof. Jochen M. Schneider, dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat meine Promotion am Lehrstuhl für Werkstoffchemie durchführen zu können und bereits während meines Studiums mein Interesse für die Dünnschicht-Technologie geweckt hat. Ich danke dir, Jochen, für dein Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten und dafür, dass du meine Arbeit während der letzten vier Jahre durch inspirierende und motivierende Fachdiskussionen bereichert und unterstützt hast. Nicht weniger zu danken gilt es Prof. Christian Mitterer, für die Übernahme des Zweitgutachtens und dafür, dass er gemeinsam mit Prof. Jochen M. Schneider stets meine fachliche und berufliche Weiterentwicklung gefördert hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen wunderbaren Kollegen/-innen bedanken. Ein ganz besonderer und großer Dank richtet sich an Denis, Stano, Tetsuya und Moritz. Denis, danke dafür, dass du mich auf meiner Reise durch die unendlichen Weiten der ab initio Berechnungen begleitet hast. Deine jederzeit offene Tür, dein fachlicher Rat, sowie deine stets positive Art haben wesentlich zu meiner Doktorarbeit beigetragen und mich jederzeit aufs Neue motiviert. Stano und Tetsuya, auch euch danke ich oftmals für den inspirierenden Austausch an Ideen und das Wissen über die Vakuumtechnologie und die Plasmaphysik, das ihr in den vergangenen Jahren an mich weitergegeben habt. Danke auch an Moritz, für die interessanten fachlichen Gespräche, sowie dafür, dass du während der vergangenen Jahre mein Interesse für die Alchemie und den Fußball geweckt hast. Des Weiteren bin ich Herrn Horbach, Herrn Kaiser, Herrn Bohmke, Bernd, Stephan und Markus zu tiefem Dank verpflichtet. Diese Arbeit wäre nie zustanden gekommen ohne ihre bereitwillige Unterstützung bei Reparaturen und Umbauarbeiten an der Arc-Anlage. Ich danke ihnen für alles, was ich durch sie in den letzten vier Jahren gelernt habe.

Ein großer Dank richtet sich auch an meine Bürokollegen/-innen Carolin und Volker, dafür, dass der Arbeitstag durch ihre Anwesenheit und ihr fröhliches Wesen immer bereichert wurde und die immer ein offenes Ohr hatten, auch für Belange die über das Wissenschaftliche hinausgingen. Einen lieben Dank auch an meine weiteren Kollegen, die mich während meiner Doktorarbeit in organisatorischen und administrativen Belangen unterstützt und freundschaftlich begleitet haben: Michaela, Gabi, Marianne, Simon, Marcus, Stephanie, Yan, Lin, Thomas G., Jens, Kostas, Kaiyun, Hamid, Oliver, Friederike, Keke, Kalpak, Junaid, Yen-Ting, Laura, Phillip, Richard, Leo, Stephan und Niklas.

Ich danke euch für die warmherzige und kollegiale Arbeitsatmosphäre und es war mir eine Ehre mit euch allen zusammen arbeiten zu dürfen!

Meinen Kollegen innerhalb des DFG Projektes „Nanokristalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten“, insbesondere Prof. Mayer und Merle Müller, danke ich sehr herzlich für die gute Zusammenarbeit.

Darüber hinaus möchte ich meinen Freunden danken, dafür, dass sie mich während meiner Promotion mit Geduld und der nötigen Ablenkung vom Wissenschaftsalltag begleitet haben.

Mein größter und eigentlich in Worten nicht erfassbarer Dank geht an meine Familie. An meinen Vater, Prof. Dr. A. A. Nahif, meiner Mutter Sheima Nahif und meine Schwester Yassnah Nahif. Ich danke euch von ganzem Herzen dafür, dass ihr immer an mich geglaubt und mir diesen Weg ermöglicht habt. Eurer stets ermutigenden Unterstützung und bedingungslosen Liebe in den letzten vier Jahren ist es zu verdanken, dass diese Doktorarbeit zustanden gekommen ist und daher sei die vorliegende Arbeit euch gewidmet.

## TABLE OF CONTENTS

<b>1. Introduction and Outline .....</b>	<b>1</b>
<b>2. State of the art .....</b>	<b>5</b>
2.1 Alumina polymorphs and properties .....	5
2.1.1 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5
2.1.2 Metastable alumina phases .....	6
2.2 Growth of alumina thin films .....	10
2.3 The effect of alloying elements on the stability of metastable alumina phases.....	13
2.3.1 Experimental.....	13
2.3.2 Theoretical.....	17
<b>3. Methods of research.....</b>	<b>21</b>
3.1 Theoretical methods.....	21
3.1.1 Ab initio calculations .....	21
3.2 Experimental methods.....	25
3.2.1 Filtered cathodic arc .....	25
3.2.2 Thin film characterization .....	29
<b>4. Results and Discussion .....</b>	<b>33</b>
4.1 The effect of Si on the phase stability of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polymorphs.....	33
4.1.1 Introduction .....	33
4.1.2 Ab initio study on the effect of Si on the phase stability of $\gamma$ - and $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
4.1.3 Effect of Si additives on the electronic structure .....	38
4.1.4 The effect of Si additives on the phase formation of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films deposited by filtered cathodic arc.....	42
4.2 The effect of Y on the phase stability of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polymorphs .....	59
4.2.1 Introduction .....	59
4.2.2 Ab initio study on the effect of Y on the phase stability of $\gamma$ - and $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
4.2.3 The effect of Y additives on the phase formation of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films deposited by filtered cathodic arc.....	64
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>77</b>
<b>6. Future work .....</b>	<b>81</b>
<b>7. References .....</b>	<b>83</b>