
Festkörper- und selbstfortschreitende Reaktionen in Multilagen zur RuAl-Dünnschichtsynthese

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes



vorgelegt von

Karsten Woll

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 6. Juli 2012

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Frank Mücklich

Prof. Dr. Ralf Busch

Prof. Dr. Martin Heilmaier

Akad. Mitarbeiter: Dr. Michael Marx

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Danksagung	v
Kurzzusammenfassung	vii
Abstract	viii
Abbildungsverzeichnis	ix
Liste der verwendeten Symbole	xv
1. Einleitung	1
1.1. Motivation.....	1
1.2. Ru/Al-Dünnschichten – Ein Literaturüberblick	6
1.3. Zielstellung	8
1.4. Gliederung	9
I. THEORETISCHER TEIL	10
2. Das Ru-Al System und die intermetallische B2-Phase RuAl	11
2.1. Das binäre Ru-Al Phasendiagramm	11
2.2. Eigenschaften der intermetallischen B2-Phase RuAl.....	12
3. Dünnschichtsynthese mittels metallischer Multischichten	16
3.1. Festkörperreaktionen an metallischen Grenzflächen	16
3.1.1. Skalierbarkeit der Festkörperreaktion	16
3.1.2. Das empirische Model nach Pretorius	18
3.1.3. Modelle zur Konkurrenz im Phasenwachstum	20
3.1.4. Die Bedeutung von Keimbildungsbarrieren	24
3.2. Selbstfortschreitende Reaktionen.....	31
3.2.1. Grundlagen.....	32
3.2.2. Reaktionen in metallischen Multischichten.....	36
3.2.3. Analytische und numerische Modelle	39
3.3. Phasenbildung – Festkörper- gegenüber selbstfortschreitender Reaktion.....	44
II. EXPERIMENTELLER TEIL	48
4. Schichtherstellung	49
4.1. Multischichten zur Analyse der Festkörperreaktionen	51
4.2. Multischichten zur Analyse der selbstfortschreitenden Reaktionen	52
5. Phasenbildung unter verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten	53
5.1. Festkörperreaktionen unter langsamen Aufheizgeschwindigkeiten.....	53
5.1.1. Dynamische Differenzkalorimetrie	53
a) Experimente	53
b) Kinetische Modellierung	55
5.1.2. In-situ Analyse der Phasensequenz	57
a) Multischichten mit Perioden kleiner als 22 nm	58
b) Multischichten mit Perioden größer als 22 nm.....	58

5.2. Selbstfortschreitende Reaktionen unter schnellen Aufheizgeschwindigkeiten	61
5.2.1. Reaktionsgeschwindigkeiten	61
5.2.2. Reaktionstemperaturen	61
5.2.3. Theoretische Modellierung und numerische Simulation	64
5.2.4. In-situ Analyse der Phasenbildung	67
a) Beamline und Messgeometrie	68
b) Der MYTHEN 2 Detektor an der MS Beamline der SLS	69
c) Messstrategie	70
5.2.5. Reaktionen im Vakuum	73
6. Mikrostrukturelle Charakterisierung	75
6.1. Rasterelektronenmikroskopie	75
6.2. Transmissionselektronenmikroskopie	76
III. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	77
7. Festkörperreaktionen in Ru/Al-Multischichten	78
7.1. Qualitativer Überblick	78
7.2. Festkörperreaktionen in Multischichten mit Perioden < 22 nm	80
7.2.1. Mikrostrukturelle Charakterisierung bei Raumtemperatur	80
a) Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie	80
b) Charakterisierung mittels REM	85
c) Charakterisierung mittels TEM	87
7.2.2. Quantifizierung der Phasenbildung	89
a) Phasensequenz	89
b) Kinetik	90
7.3. Festkörperreaktionen in Multischichten mit Perioden > 22 nm	95
7.3.1. Mikrostrukturelle Charakterisierung bei Raumtemperatur	95
7.3.2. Quantifizierung der Phasenbildung	97
a) Phasensequenz	97
b) Kinetik der Phasenumwandlungen zu RuAl ₆ , Ru ₄ Al ₁₃ und RuAl ₂	109
c) Kinetik der Phasenumwandlung zu RuAl	114
7.4. Mikrostruktur wärmebehandelter RuAl-Dünnschichten	115
8. Selbstfortschreitende Reaktionen in Ru/Al-Multischichten	118
8.1. RuAl-Dünnschichtsynthese und mikrostrukturelle Analyse	119
8.2. Untersuchung der Phasensequenz	127
8.3. Bewertung der Energiedichte	133
9. Zusammenfassung	142
10. Literaturverzeichnis	146
Anhang	155
A. Theoretische Analyse der Röntgendiffraktogramme	155
A.1. Simulation von Superlattices	155
A.2. Profilanalyse von Röntgendiffraktogrammen	157
B. Qualitative Abschätzung des kritischen Keimradius der Phasen RuAl ₆ und Ru ₄ Al ₁₃	159
C. Phasenaufklärung des Oberflächenoxids nach der selbstfortschreitenden Reaktion	161

Danksagung

Herrn *Prof. Dr. Frank Mücklich* möchte für die Möglichkeit zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe meinen Dank aussprechen. Außerdem bedanke ich mich bei ihm für sein entgegengebrachtes Vertrauen, seine ständige Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeit sowie für die wertvollen Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Herrn *Prof. Dr. Ralf Busch* vom Lehrstuhl für metallische Werkstoffe für die Bereitschaft diese Arbeit als weiterer Gutachter zu bewerten.

Ich möchte auch Herrn *PD Dr. Nikolay Zotov* (Forschungszentrum Jülich) für seine Zusammenarbeit bei der Aufklärung der Phasensequenz in Multischichten mit kleinen Perioden danken. Er gab mir darüber hinaus entscheidende Hilfestellungen bei der Einarbeitung in das Feld der Profilanalyse von Röntgendiffraktogrammen.

Ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet bin ich *Dr. Carsten Bähz* und *Dr. Artem Shalimov* von der B20-Synchrotronstrahllinie am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Beide unterstützten mich im Vorfeld und bei der Durchführung der Experimente und trugen so zum Erfolg der in-situ Vermessung der Festkörperphasensequenz bei. Gleiches gilt für *Dr. Anna Bergamaschi* aus der Detektor Gruppe an der Synchrotron Light Source (SLS) des Paul Scherrer Instituts, bei der ich mich für ihren Einsatz bei der Realisierung der in-situ Untersuchung selbstfortschreitender Reaktionen an der MS - X04SA Beamline bedanke.

Mein Dank gilt auch *Dr. Claus Rebholz* und *Dr. Ibrahim Emre Gunduz* (Department of Mechanical & Manufacturing Engineering, University of Cyprus) für die Durchführung der numerischen Simulationen und die ausgedehnten und wertvollen Ergebnisdiskussionen der selbstfortschreitenden Reaktionen

Bei *Prof. Dr. Helmut Seidel*, *Günter Marchand* und *Christian Kirsch* vom Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktorik bedanke ich mich für die Zusammenarbeit bei der Abscheidung der Multischichten.

Ich bedanke mich bei *Rama Krishna Chinnam* für die Unterstützung im Rahmen der kalorimetrischen Experimente. Außerdem möchte ich *Paula Souza* und *Agustina Guitar* vom Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe für ihren Einsatz bei der optimierten RuAl-Dünnschichtherstellung danken. *Rodolphe Catrin* (Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe) danke

ich für die Hilfestellung bei den Experimenten der selbstfortschreitenden Reaktionen unter verschiedenen Atmosphären.

Mein besonderer Dank gilt *Christoph Pauly* (Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe) für die äußerst wertvollen Diskussionen und experimentellen Vorschläge. Darüber hinaus danke ich ihm für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ich danke besonders meinen Kollegen am Lehrstuhl und Freunden *Carsten Gachot*, *Peter Leibenguth* und *Christian Selzner*. Alle drei haben mich nicht nur wissenschaftlich sondern auch persönlich in den vergangenen zwölf Jahren begleitet und jederzeit unterstützt. Die wertvollen Diskussionen meiner Ergebnisse und Ideen, die Langzeitmessungen über vier Tage am ESRF mit Peter oder die Beantwortung konzeptioneller Fragen für diese Arbeit sind nur einige Beispiele für die ich mich an dieser Stelle bedanke.

Bei Frau *Elinor Matt* und bei *Andreas Rosenkranz* möchte ich mich für die intensive und rasche Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Ein persönliches Wort des Dankes gilt meiner Mutter *Edeltraut Woll*, die mich zu jedem Zeitpunkt meines Lebens selbstlos unterstützt hat.

Zuletzt und in ganz besonderer Weise bedanke ich mich bei meiner Freundin *Sarah Schmeer*. Sie ist in den letzten sieben Jahren durch ihre Liebe zu meinem persönlichen Glück geworden und hat mich in jeder meiner beruflichen Entwicklungen unterstützt. Sarah, vielen Dank dafür.

Kurzzusammenfassung

Die Kombination aus guten Hochtemperatureigenschaften, hoher Raumtemperaturduktilität, stark exothermer Synthesereaktion und Existenz bei Nicht-Stöchiometrie positioniert die intermetallische Phase RuAl im Anwendungsfeld von thermischen Schutzschichten und des Reaktivfügens.

Die einphasige RuAl-Dünnschichtsynthese ist bislang noch nicht erforscht. Festkörperphasenumwandlungen und selbstfortschreitende Reaktionen in äquiatomaren Ru/Al-Multischichten werden daher erstmals grundlegend charakterisiert. Möglichkeiten der Umwandlungs- und Reaktionskontrolle durch die Doppelschichtdicke (Periode) werden aufgezeigt.

Die Festkörperreaktion beginnt bei 150 °C mit einer Al-dominierten Interdiffusion an den Grenzflächen. Oberhalb von 300 °C werden periodenabhängig maximal vier Umwandlungen durchlaufen. Optimal ist die RuAl-Dünnschichtsynthese für Perioden $< 22 \text{ nm}$. Zum ersten Mal wird diese abgeleitet, sowie die Umwandlungskinetik und der Mikrostruktureinfluss quantifiziert.

Die selbstfortschreitenden Reaktionen erlauben ebenfalls die einphasige Dünnschichtsynthese. Periodenunabhängig liegt eine einstufige Umwandlung an fest(Ru)/flüssig(Al)-Grenzflächen vor. Eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit und -temperatur von 10,9 m/s beziehungsweise 1946 °C zeigen erstmalig die höhere Energiedichte gegenüber kommerziellen Ni/Al-Schichten. Das reaktive Bonden mit Ru/Al-Multischichten verspricht dadurch einen technologischen Fortschritt bei der stetigen Miniaturisierung in der Mikrosystemtechnik.

Abstract

The combination of good high temperature properties, unusual room temperature ductility, a highly exothermic synthesis reaction and non-stoichiometry positions the intermetallic phase RuAl in the application fields of thermal protection layers and reactive bonding.

Since the single-phase thin-film synthesis of RuAl has yet to be explored, the solid-state phase transformations and self-propagating reactions in equiatomic Ru/Al multilayers are fundamentally characterized for the first time. The different options to control the transformations and reaction throughout the bilayer thickness (period) are shown.

The solid-state transformation begins at 150 °C with an Al-dominated interdiffusion at the interfaces. Above 300 °C a maximum of four transformations are active depending on the period. The RuAl thin film synthesis is optimal for periods < 22 nm. This parameter as well as the transformation kinetics and the microstructure influence have been quantified for the first time.

The self-propagating reactions also allow the single-phase thin-film synthesis where one-stage transformations at solid Ru/liquid Al interfaces occur regardless of the period. First ever maximum reaction rates and temperatures of 10.9 m/s and 1946 °C, respectively, reveal the superior energy density compared to commercial Ni/Al layers. Ru/Al multilayer reactive bonding is thus a promising technological advance in the context of an ongoing miniaturization in microsystems technology.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Gleichgewichtsphasendiagramm Ru/Al [10]. Fünf intermetallische Al-reiche raumtemperaturstabile Phasen und eine Hochtemperaturphase existieren. Die B2-Phase RuAl liegt in einem asymmetrischen Konzentrationsbereich um die stöchiometrische Zusammensetzung vor. 12
- Abbildung 2: Konzept der effektiven Bildungswärmen zur Phasenbildung am Beispiel des Ni/Al-Systems [111]. Die Konzentration des niedrigsten Eutektikums liegt bei $c_{\text{eff}} = 3,5 \text{ at.}\% \text{ Ni}$. Der Verlauf von ΔH_{eff} für die unterschiedlichen Phasen ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (3.1). NiAl_3 mit dem höchsten Betrag in ΔH_{eff} bei c_{eff} bildet sich erstes. Die folgende Phasensequenz entwickelt sich entsprechend aufsteigenden Betrags in ΔH_{eff} (gestrichelte Linie). 19
- Abbildung 3: Konzentrationsverlauf während der Phasenbildung einer Phase $A_{\beta}B$ zwischen den Phasen $A_{\alpha}B$ und $A_{\gamma}B$. Über die Schichtdicke x_{β} fällt ohne die Präsenz von Grenzflächenbarrieren in $A_{\beta}B$ die Konzentration vom Gleichgewichtswert $c_{\beta\alpha}^{\text{gg}}$ auf den Gleichgewichtswert $c_{\beta\gamma}^{\text{gg}}$ ab. Liegen Grenzflächenbarrieren vor, so fällt die Konzentration von $c_{\beta\alpha}$ und $c_{\beta\gamma}$ ab. 21
- Abbildung 4: Phasenselektion im Rahmen des Modells von Gösele und Tu [56]. Für das konkurrierende Phasenwachstum zweier Phasen $A_{\beta}B$ und $A_{\gamma}B$ bestimmt der Quotient der Diffusionsströme q das relative Wachstumsverhalten der Phasen. 23
- Abbildung 5: Konzept der kritischen Konzentrationsgradienten [57]. Eine kritische Keimgröße für eine polymorphe Phasenumwandlung von β' nach β wird vorgegeben. Mit Hilfe der freien Enthalpiekurve für β' und β wird der Effekt eines Konzentrationsgradienten ∇c innerhalb des Keims für zwei Situationen ∇c_1 und ∇c_2 mit $\nabla c_1 > \nabla c_2$ betrachtet. Im Falle des steileren Konzentrationsgradienten ∇c_2 (gestrichelte Linie) existiert im Freien-Enthalpiediagramm keine gemeinsame Tangente zwischen β' und β . Erst ein Absenken des Gradienten auf ∇c_1 ermöglicht die Phasenumwandlung (gemeinsame Tangente). 25
- Abbildung 6: Schematische Darstellung des Modells nach Coffey et al. [58]. Für die Phasenselektion zwischen den Phasen γ und δ an der Grenzfläche A/B beschreibt G^l die freie Enthalpie in der Grenzfläche. Deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist asymmetrisch und zeitabhängig. Betrachtet werden die Zeiten t_1 und t_2 mit $t_1 < t_2$. Erst zum Zeitpunkt t_2 entsteht eine treibende Kraft Δg^{eff} zur Phasenbildung von γ 30
- Abbildung 7: Schematische Darstellung einer selbstfortschreitenden Reaktion. Die Elemente A und B reagieren zur Phase AB. Im Stadium der Reaktionszündung (links) reagieren A und B exotherm zu AB und bilden eine Reaktionszone (hellgrau) aus. Selbstfortschreitend erfasst diese mit der Geschwindigkeit v die gesamte Probe. 31
- Abbildung 8: Thermodynamische Beschreibung der selbstfortschreitenden Reaktion. Gezeigt ist die Enthalpie als Funktion von der Temperatur für die Edukte und das Produkt. Phasenumwandlungen werden nicht berücksichtigt. Die Wärmemenge H_R erhitzt die Edukte von T_0 auf T_{ig} . Bei T_{ig} findet die exotherme Reaktion statt. H_P ist die Wärmemenge, um die Temperatur des Produkts auf die adiabatische Temperatur T_{ad} zu erhöhen. Unter nicht-adiabatischen Bedingungen wird die Wärmemenge ΔQ abgegeben und die Temperatur von T_{ad} auf T_c abgesenkt. 33
- Abbildung 9: Schematische Darstellung der Temperatur T , des Umwandlungsgrads X und der Rate der freigesetzten Wärmemenge ϕ im Bereich der Reaktionsfront der Breite χ mit der eingezeichneten Ausbreitungsrichtung. a) zeigt die Situation ohne und b) den Verlauf mit einer Zone des „After-Burns“. 35
- Abbildung 10: Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse während der selbstfortschreitenden Reaktion im Bereich der Reaktionsfront in einer Multischicht. a) Nach lokaler Zündung bewegt sich die Reaktionsfront durch die Multilage und setzt Reaktionswärme frei. b) Unmittelbar vor der Reaktionsfront findet atomare Diffusion senkrecht und thermische Diffusion parallel zu den Grenzflächen statt. Die „as-deposited“ Multischichten sind durch die Durchmischungszone der Breite ω und die Periode Λ charakterisiert. 37

- Abbildung 11: Gemessene und modellierte Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Periode für Ni/Al-Multischichten entsprechend [146]. Wärmeverluste werden nicht angenommen. Der Einfluss der Breite der Durchmischung ω äußert sich in einer Abnahme der Geschwindigkeit und einer Verschiebung der Maximalgeschwindigkeit zu höheren Perioden..... 39
- Abbildung 12: Schematischer Querschnitt durch eine Multilage auf einer Distanz von einer Periode $\Lambda = 4 \cdot \delta$. In relativen Konzentrationen c der Elemente A und B variiert die Zusammensetzung linear zwischen -1 (reines B) und 1 (reines A) im Bereich $4\omega'$ der Durchmischungszone..... 41
- Abbildung 13: Gleichgewichtsphasendiagramm des Ni/Al-Systems [74]. Insgesamt existieren fünf bis Raumtemperatur stabile intermetallische Phasen sowohl auf der Al- als auch auf der Ni-reichen Seite..... 45
- Abbildung 14: Schematische Darstellung der optischen Elemente an der ROBL-Beamline (ESRF). Eine Spiegel-Monochromator-Spiegel Anordnung monochromatisiert und fokussiert den Röntgenstrahl [187,188]..... 59
- Abbildung 15: a) Experimenteller Aufbau der evakuierbaren Heizkammer mit Be-Dome auf dem Goniometer. Der Röntgenstrahl kommt primärseitig von links und wird sekundärseitig zum Detektor auf der rechten Seite gebeugt. b) Detailabbildung des Probenhalters im Ofen. Eine Probe wird mit Klemmfedern auf dem Heizelement befestigt. Die Temperatur wird auf der Probe mit einem Thermoelement in-situ gemessen..... 60
- Abbildung 16: a) Theoretisch abgestrahlten spezifische Ausstrahlung als Funktion von λ_e für Temperaturen zwischen 1400 und 2000 °C (nach Gleichung (5.9)). Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Strahlungsmaximum zu niedrigeren Wellenlängen. b) Temperaturfehler in Messungen mit einem Emissionswert ε von 1 im Bereich zwischen 1500 und 1800 °C. Ein Fehler in ε von 50 beziehungsweise 100 % führt zu einem Temperaturfehler von maximal 8 % bei einer Wellenlänge von 0,9 μm 62
- Abbildung 17: a) Experimenteller Aufbau zur in-situ Messung der Phasensequenz in Transmission. Der Probenhalter ist auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Richtung der Röntgenstrahlen ist eingezeichnet. Der MYTHEN II-Detektor erfasst sekundärseitig einen Winkelbereich von 115,92°. b) Detailabbildung des Probenhalters. Die Reaktion wird oberhalb der Probe mit einer Zündkerze initiiert. Der Abstand von Zündkerze zu Probe ist für alle Messungen konstant..... 69
- Abbildung 18: Schematische Darstellung des Triggermechanismus. Der Zündungskreis besteht aus Zündgenerator und Zündkerze. Der zeitliche Spannungsverlauf unmittelbar vor und bei der Zündung (Beginn der Oszillationen) ist wiedergegeben. Die ansteigende Flanke dieses Signals auf 10 V wird als Triggersignal abgegriffen und an einen Pulsgenerator zur Triggerung weitergegeben (Triggerkreis). Letzterer gibt einen voreinstellbaren Spannungsimpuls an den Detektor weiter..... 72
- Abbildung 19: a) Schematische Darstellung des Detektorsetups zur Messung ohne Totzeit. Unter der Annahme einer symmetrischen Beugungssituation ($\theta_1 = \theta_2$) wird der Detektor in zwei individuell messende Hälften von +58 ° und -58 ° geteilt. b) Versetzte Schaltung der beiden Detektorhälften. Während die +58°-Hälfte für 250 μs misst (rote Linie) werden die Daten der -58°-Hälfte (grauer Bereich) ausgelesen. Anschließend beginnt die Messung mit der -58°-Hälfte für 250 μs , während die Daten der anderen ausgelesen werden. Dies wird periodisch wiederholt..... 73
- Abbildung 20: Experimenteller Aufbau (schematisch) zur Temperaturmessung der selbstfortschreitenden Reaktionen im Vakuum. Die Probe wird auf einem Probenhalter in einer Vakuumkammer befestigt. Der Laserpuls eines NanosekundenpulsLasers wird zur Reaktionszündung verwendet. Das Pyrometer wird möglichst parallel zum Laserstrahl auf die Probe gerichtet. 74

- Abbildung 21: DSC-Kurven als Funktion der Multischichtperiode Λ der Ru/Al-Multischichten aufgenommen mit einer Heizrate von 40 K/min. a) Für $\Lambda = 22$ nm sind zwei breite exotherme Wärmetönungen zu erkennen. Die Reaktion in $\Lambda = 44$ nm zeigt eine zusätzliche Wärmetönung bei etwa 378 °C. Letztere hat sich für $\Lambda = 88$ nm zu einem separaten Peak ausgebildet. Zusätzlich ist ein weiterer Peak bei 513 °C zu beobachten. b) Für $\Lambda = 88 - 178$ nm sind zu den Peaks i und iii noch drei weitere Wärmetönungen (ii, iv und v) zu beobachten, die mit steigendem Λ in der Intensität variieren. 79
- Abbildung 22: Röntgenbeugungsdiagramme der Ru/Al-Multischichten mit $2,24 \text{ nm} < \Lambda < 22,4 \text{ nm}$. Während für $\Lambda < 4,48$ nm ein breiter Peak bei $41,5^\circ$ mit schwachen Oszillationen beidseits des Reflexes charakteristisch ist, entwickeln sich für $\Lambda > 4,48$ nm signifikant drei Reflexe bei 39° , 42° und 44° 80
- Abbildung 23: Röntgendiffraktogramm für eine „as-deposited“ Multischicht mit $\Lambda = 4,48$ nm (offene Punkte) und die Simulation der Multilage als Superlattice (rote Linie). 82
- Abbildung 24: Gemessene Röntgendiffraktogramme (offene Punkte) der Multischichten mit a) $\Lambda = 6,7$ nm und b) $\Lambda = 22,4$ nm. Pseudo-Voigt Funktionen sind zur Profilanpassung verwendet worden. Die Ergebnisse für die Einzelreflexe (schwarze Linie), den Summenfit (rote Linie) und die Differenz (gestrichelte Linie) zwischen Experiment und Fit sind dargestellt. Der Reflex bei etwa 38° wurde aufgrund des starken Überlapps von Ru(100) und Al(111) als ein Peak angepasst. 84
- Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme von „as-deposited“ Ru/Al-Multischichten mit a) $\Lambda = 4,48$ nm und b) $\Lambda = 22,4$ nm für einen Probenkippwinkel χ von 0° (schwarze Linie) und 33° (rote Linie). Während in a) keine Intensitätsvariation zu erkennen ist, variiert die Intensität der Ru-Reflexe bei 42° und 44° in b) signifikant. 85
- Abbildung 26: Oberflächenmorphologie der Multischichten mit a) $\Lambda = 2,24$ nm und b) $\Lambda = 22,4$ nm. a) zeigt separierte Kolonnen mit geringem intergranularem Zwischenraum. In b) weist die Mikrostruktur eine zu Clustern gewachsene Kolonnenform auf. Der intergranulare Zwischenraum ist vergrößert. 86
- Abbildung 27: TEM-Querschnittsaufnahmen der Mikrostruktur von Multischichten mit $\Lambda = 2,24$ nm (a, b) und $\Lambda = 22,4$ nm (c, d). Die individuellen Al- (hell) und Ru-Subschichten (dunkel) sind deutlich zu erkennen. a) und b) zeigt die kolumnare Mikrostruktur mit homogenen kontinuierlichen Subschichten. c) und d) zeigen die diskontinuierliche Mikrostruktur der Subschichten mit vereinzelt Brücken zwischen Subschichten gleicher Art. Die Rauheit ist angestiegen verglichen mit a) und b). 87
- Abbildung 28: Schematische Darstellung der mikrostrukturellen Charakteristika für Ru/Al-Multischichten mit $\Lambda > 4,5$ nm. Solche Multischichten sind durch vertikale Versetzungen Brücken zwischen gleichartigen Subschichten und kolumnares Schichtwachstum gekennzeichnet. 88
- Abbildung 29: In-situ Hochtemperaturdiffraktogramme für $\Lambda = 4,48$ nm (a) und $\Lambda = 22,4$ nm (b). Die Diffraktogramme in a) zeigen bis 425 °C keine signifikanten Veränderungen. In b) ist ein Rückgang des Al(111)-Reflexes zu erkennen, während die weiteren Peaks eine nahezu unveränderte Intensität aufweisen. Oberhalb von 425 °C bilden sich die RuAl-Reflexe bei etwa $29,7$ und $42,5^\circ$ 89
- Abbildung 30: Kinetische Analyse in Form der zeitlichen Entwicklung der Integralintensitäten der Reflexe von Al(111) (a) und RuAl(100) (b) bei 300 beziehungsweise 490 °C. In a) gibt die gestrichelte Linie den Trend der Entwicklung wieder. In b) ist die gestrichelte Linie eine parabolische Anpassung der gemessenen Daten. 91
- Abbildung 31: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des RuAl(100)-Reflexes als Funktion der Multischichtperiode Λ . Mit steigendem Λ steigt die integrale Intensität schneller an. 92
- Abbildung 32: a) Röntgendiffraktogramme der analysierten Multischichten mit $44 \text{ nm} < \Lambda < 178 \text{ nm}$. Die Diffraktogramme sind vergleichbar mit denjenigen für $\Lambda = 22,4$ nm. Die Reflexe der Elemente sind signifikant ausgeprägt. b) Profilanpassung der Daten aus a) (offene Punkte) für $\Lambda = 88$ nm mittels pseudo-Voigt Funktionen. Die Fits für die individuellen Reflexe (schwarze Linie), die Summenkurve (rote Linie) sowie die Differenz aus Fit und Experiment (gestrichelte Linie) sind dargestellt. 95

- Abbildung 33: REM-Querschnittsabbildungen der verwendeten Multischichten mit $\Lambda = 88$ nm (a)) und $\Lambda = 133$ nm (b)). Die Al- (dunkel) und die Ru-Subschichten (hell) sind kontinuierlich mit einer Rauheit ausgebildet. Letztere führt vereinzelt zu lokaler Reduktion von Λ . In b) ist in den Ru-Subschichten die kolumnare Kornmorphologie zu erkennen. 96
- Abbildung 34: In-situ Hochtemperaturdiffraktogramme der Multischicht mit $\Lambda = 178$ nm. Die in a)-d) dargestellten Diffraktogramme sind entsprechend den Phasenumwandlungen i)- v) gruppiert. a) Bei einer Temperatur von 303 °C ist erstmals der RuAl_6 Reflex bei 12,5 ° zu erkennen. Die einzelnen Peaks der RuAl_6 -Phase werden mit steigender Temperatur ausgeprägter. b) Zwischen 468 °C und 514 °C nimmt die Intensität der RuAl_6 -Reflexe und der Al-Reflex bei 26,5° ab, während erstmals die RuAl-Reflexe zu erkennen sind. Zwischen 491 °C und 514 °C bilden sich die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Reflexe zwischen 12 und 20° aus. Das Diffraktogramm bei 514 °C weist erstmals die RuAl_2 -Peaks auf. c) Zwischen 514 °C und 537 °C bilden sich die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Reflexe zurück, während sich die RuAl_2 -Reflexe signifikant herausbilden. Oberhalb von 537 °C findet eine Rückbildung der Intensitäten der RuAl_2 -Phase statt, während sich die RuAl-Reflexe weiter verstärken. d) Die Diffraktogramme weisen nur Reflexe der Phasen Ru, RuAl_2 und RuAl auf. Während die Intensitäten von Ru und RuAl_2 mit der Temperatur zurückgehen steigt diejenige von RuAl an. Das Diffraktogramm bei 771 °C weist erstmalig nur RuAl-Peaks auf. 101
- Abbildung 35: a) Temperaturentwicklung der Integralintensität von Ru und der verschiedenen Ru_xAl_y -Phasen. Eingezeichnet sind außerdem die Temperaturbereiche der Wärmetönungen im DSC-Signal (siehe b)). Ab einer Temperatur von 473 °C ist die überlagernde RuAl-Bildung (blaue Kurve) zu beobachten. b) DSC-Kurve einer Multischicht mit $\Lambda = 178$ nm. Die Phasenzuordnung ergibt sich aufgrund der Ergebnisse in a). Die Überlagerung der RuAl-Bildung ab 473 °C resultiert in einer verstärkten Abweichung von der Nulllinie. 103
- Abbildung 36: Schematische Darstellung des asymmetrischen Konzentrationsprofils an der Ru/Al-Grenzfläche bei erhöhter Temperatur unterhalb des Peaks i im DSC-Signal. Generell sind die Konzentrationsgradienten ∇c auf der Al-reichen Seite flacher. Der qualitative Vergleich zeigt, dass ∇c der RuAl_6 -Phase $\nabla c(\text{RuAl}_6)$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 0,145 kleiner ist verglichen mit $\nabla c(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$ von $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 0,254. 107
- Abbildung 37: a) Isotherme DSC-Kurven für Multischichten mit $\Lambda = 88, 133$ und 178 nm. Ein glockenförmiger Verlauf ist zu erkennen. b) Ergebnisse der Kissinger-Analyse für die ersten drei DSC-Peaks für $\Lambda = 178$ nm. Dargestellt sind die Ergebnisse der linearen Regression (durchgezogene Linie). Die Steigung lässt die Berechnung der Aktivierungsenergie E zu. Aus dem Achsenabschnitt ist der Frequenzfaktor k' berechnet worden. 110
- Abbildung 38: Vergleich zwischen experimentellen Daten (offener Punkt) und Modellierung des ersten DSC-Peaks mit Hilfe von des Modells von Michaelson und Dahms. Für die dargestellten Perioden $\Lambda = 88, 133$ und 178 nm stimmt Modell und Modellierung sehr gut überein. Die Wärmetönung zwischen 150 und 300 °C (Interdiffusion) sowie der zweite Peak ($\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Bildung) sind nicht berücksichtigt. 113
- Abbildung 39: a) Zeitliche Entwicklung des $\text{RuAl}(100)$ -Reflexes bei einer Temperatur von 574 °C. b) Aus den Einzeldiffraktogrammen aus a) berechnete Integralintensität (geschlossenes Dreieck) als Funktion von der Zeit. Die Daten sind mit einem parabolischen Fit angepasst. 115
- Abbildung 40: Einphasige RuAl-Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung für $\Lambda = 22,4$ nm (a)) und $\Lambda = 178$ nm (b)). Die Multischichtstruktur hat sich in beiden Fällen in die wärmebehandelte einphasige Schicht vererbt. In Bereichen der ehemaligen Al-Subschichten ist Porenbildung zu beobachten. 116
- Abbildung 41: a) REM-Querschnittsaufnahme einer optimierten Multischicht im „as-deposited“ Zustand. Die einzelnen Subschichten mit einer Dicke im Bereich einiger Nanometer sind zu erkennen. b) Einphasige RuAl-Mikrostruktur einer wärmebehandelten Multischicht entsprechend a). Ein homogenes Schichtgefüge mit globulitischer Kornmorphologie und ebener Oberfläche hat sich eingestellt. 117

Abbildung 42: a) Röntgendiffraktogramme der Multischichten nach der Reaktion an Luft für $\Lambda = 22, 44, 88$ und 178 nm. Alle Hauptreflexe können als RuAl-Peaks identifiziert werden. Außerdem sind bei 42 und 44° die schwachen Ru(100)- und Ru(002)-Reflexe zu erkennen. Deren Intensität nimmt mit Λ ab. b) Für die Reaktionsatmosphäre Luft (rote Linie) und Vakuum (schwarze Linie) sind Detaildiffraktogramme zwischen 38 und 45° für $\Lambda = 22$ und 88 nm dargestellt. An Luft sind in beiden Fällen die Ru-Reflexe zu erkennen. Letztere fehlen in den Diffraktogrammen der im Vakuum reagierten Multilagen. 121

Abbildung 43: a) STEM-Querschnittsaufnahmen der Mikrostruktur einer Multischicht mit $\Lambda = 22$ nm nach der Reaktion. Eine äquiaxiale Kornmorphologie ist zu erkennen. Im Inneren der Körner sind nanometrische Poren zu verzeichnen. An der Oberfläche hat sich eine Doppelschicht aus Al_2O_3 (hell) und Ru (dunkel) ausgebildet. b) Feinbereichsbeugungsbild (SAD) aus einem oberflächennahen Bereich in a), in dem RuAl, Ru und Al_2O_3 enthalten sind. Die Hauptreflexe #1, #2 und #3 können als RuAl-Reflexe indiziert werden. Zu höheren Ebenenabständen sind $\alpha-Al_2O_3$ (gepunktete Linie) und Ru-Reflexe (Strich-Zweipunkt Linie) zu identifizieren. c) STEM-Querschnittsaufnahme der Mikrostruktur einer Multischicht mit $\Lambda = 88$ nm. Die äquiaxialen Körner sind größer verglichen mit der Situation in a). Die oberflächliche Doppelschicht ist signifikant dünner. Im Korninneren liegen ebenfalls nanometrische Poren vor. d) SAD-Pattern aus dem Schichtinneren in c). Alle Reflexe #1 - #5 können als RuAl identifiziert werden. 123

Abbildung 44: STEM-Querschnittsabbildung der Mikrostruktur mit $\Lambda = 22$ nm nach der Reaktion im Vakuum. An der Oberfläche ist keine Doppelschicht aus Oxid und Ru zu erkennen. IBID (Ion Beam Induced Deposition) und EBID (Electron Beam Induced Deposition) sind jeweils eine Platin Schutzschicht, die zur FIB-Probenpräparation nötig ist. 125

Abbildung 45: a) TEM-Aufnahme des untersuchten Korn. Der quadratische Querschnitt der Poren mit paralleler Ausrichtung ist zu erkennen. b) (120)-Zonenachsenbeugungsbild des ausgewählten Korn. Die Richtungen „Ursprung – (001)“ und „Ursprung – (210)“ definieren zusammen mit der Zonenachse das in a) eingezeichnete Koordinatensystem zur Bestimmung der Porenfacettierung. 127

Abbildung 46: Phasenentwicklung während der selbstfortschreitenden Reaktion in Ru/Al-Multischichten. 129

Abbildung 47: Vergleich eines Diffraktogramms für $\Lambda = 88$ nm während der Reaktion (grüne Linie) und nach der Reaktion bei Raumtemperatur (rote Linie). Alle Reflexe sind RuAl zuzuordnen. Eine systematische, temperaturinduzierte Reflexverschiebung zu niedrigeren Winkellagen ist während der Reaktion zu erkennen. 133

Abbildung 48: a) Zeitliche Bildabfolge der Reaktionsfront für $\Lambda = 88$ nm in der eingezeichneten Bewegungsrichtung. Die Zeitintervalle sind relativ zum ersten Bild. b) Zeitliche Entwicklung der Mittenposition der Reaktionsfront als Funktion der Multischichtperiode Λ . Die entsprechende lineare Regression zur Bestimmung der Geschwindigkeit ist eingetragen (schwarze Linie). 135

Abbildung 49: Gemessene (schwarzes Dreieck), analytisch (grüne Linie) und empirisch (rote Linie) modellierte sowie numerisch simulierte (blaue Punkte) Geschwindigkeit als Funktion der Multischichtperiode Λ . Der Einfluss von Λ wird in den Modellen und in der numerischen Simulation in guter Übereinstimmung wiedergegeben. Im empirischen Modell ist eine Diffusivität von $D = 1,857 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp(-115000/R \cdot (-5911 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot (1,77 \text{ nm} \cdot \Lambda^2) + 2246 \text{ K}))$ und eine Breite ω der Durchmischung von $1,7$ nm angenommen worden. Im analytischen Modell sind die Parameter $E = 115 \text{ kJ/mol}$, $\omega = 5 \text{ nm}$, $T_c = 1927 \text{ }^\circ\text{C}$, $k_{\text{therm}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und $T_{\text{ad}} = 1979 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet worden. 137

Abbildung 50: Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Ru/Al verglichen mit der weiterer intermetallischer Systeme (Ni/Al [29], Co/Al [32], Y/Ag [39], Pt/Al [33]). Der Exponent indiziert die im System gespeicherte maximale Energiedichte in kJ/cm^3 . Die Geschwindigkeiten im Ru/Al-System liegen zwischen denen für Ni/Al und Pt/Al. Im Sinne der ansteigenden Geschwindigkeit mit der Energiedichte ist dies konsistent. 138

- Abbildung 51: a) Temperatur-Zeit-Verläufe während der Reaktion als Funktion der Multischichtperiode Λ . Zum Vergleich ist eine kommerziell erhältliche Ni/Al-Multischicht vermessen worden. Aufgrund des zeitlichen Verlaufs der Emissivität zu Beginn der Reaktion werden die ersten 1,5 ms nicht ausgewertet (Diskussion siehe Text). Die Peaktemperaturen liegen abhängig von Λ zwischen 1756 und 1946 °C. b) Vergleich des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Reaktion an Luft (grüne Linie) und Vakuum (graue Linie) für $\Lambda = 22\text{nm}$. Die Temperaturen in a) und b) werden tendenziell unterschätzt, da mit einer eingestellten Emissivität von 1 gemessen wurde (Erläuterung im Text)..... 141
- Abbildung 52: Übersicht über die Phasenselektion in Übergangsmetall/Al-Multischichten [108]. Aufgelistet sind für jedes Metall in absteigender Reihenfolge das Übergangselement, die erste Phase, die Umwandlungstemperatur, die Grenzflächenmorphologie und das schneller diffundierende Element. Der graue Punkt indiziert die erste Phase als die Al-reichste. Die Ergebnisse dieser Arbeit (rot) gliedern sich konsistent ein..... 144
- Abbildung 53: Schematische Darstellung der Superlattice-Struktur zweier Elemente A und B. F_b , a_i und t_i beschreibenden den individuellen Strukturfaktor, die individuelle Grenzflächendicke und die individuelle Subschichtdicke..... 156
- Abbildung 54: Zusammensetzungsabhängigkeit der Mischungsenthalpie eines bcc und fcc Al(Ru)-Mischkristalls bei Raumtemperatur. Eingetragen sind außerdem die Bildungsenthalpien (offene Punkte) für RuAl_6 und $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$. Die Differenz zwischen Mischungsenthalpie und Bildungsenthalpie (roter und schwarzer Pfeil) wird zur Abschätzung von ΔH_{rxn} für jede Phase..... 160
- Abbildung 55: Oberflächenanalyse einer an Luft reagierten Multischicht mit $\Lambda = 22\text{ nm}$. a) TEM-Abbildung der untersuchten Region. Zu sehen ist eine oberflächliche Doppelschicht aus Oxid und Ru. Darunter liegt RuAl vor. b) Feinbereichsbeugungsbild des markierten Bereichs in a). Die Reflexe #1 und #2 sind eindeutig als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu identifizieren. c) und d) zeigen die Dunkelfeldaufnahme der Reflexe #1 und #2. Der helle Kontrast ist mit Körnern innerhalb der Oxidschicht in a) korreliert..... 161

Liste der verwendeten Symbole

α	<i>thermischer Ausdehnungskoeffizient</i>
J	<i>atomarer Fluss</i>
F	<i>treibende Kraft</i>
A, B	<i>Komponenten</i>
ΔG	<i>Änderung in der freien Enthalpie</i>
c	<i>Konzentration</i>
c_{eff}	<i>effektive Konzentration</i>
ΔH_{eff}	<i>effektive Bildungswärme</i>
ΔH_f	<i>Bildungsenthalpie</i>
D	<i>Interdiffusionskoeffizient</i>
x_i	<i>Schichtdicke der Reaktionsphasen</i>
B_i	<i>Verhältnis der Interdiffusionskoeffizienten angrenzender Phasen</i>
$c_{\alpha\beta}^{gg}, c_{\gamma\beta}^{gg}$	<i>Gleichgewichtskonzentrationen an den Grenzflächen α/β und γ/α</i>
$c_{\beta\gamma}, c_{\alpha\beta}$	<i>Grenzflächenkonzentrationen unter der Wirkung von Grenzflächenbarrieren</i>
k_{ij}	<i>Reaktionskonstanten</i>
G_i	<i>Konstanten bestimmt durch die stöchiometrischen Koeffizienten der Phase</i>
k^{eff}	<i>effektive Grenzflächenbarriere</i>
x_c	<i>kritische Schichtdicke</i>
q	<i>Quotient der Diffusionsströme</i>
∇c	<i>Konzentrationsgradient</i>
g_0	<i>freie Energiedichte einer verzerrungsfreien Legierung</i>
κ	<i>Gradientenenergiekoeffizient</i>
N_V	<i>Anzahl der Atome im Volumen V</i>
σ_s	<i>Grenzflächenenergie</i>
$\Delta G_{MK \rightarrow AB}$	<i>Änderung in der freien Enthalpie für die polymorphe Umwandlung $MK \rightarrow AB$</i>
f''	<i>Zweite Ableitung der freien Energie nach der Konzentration</i>
μ	<i>chemisches Potenzial</i>
M	<i>atomare Mobilität</i>
T_i	<i>kinetischer Koeffizient für Atomtransport von α nach β</i>
L_i	<i>charakteristische Länge im Modell nach Coffey</i>
G^I	<i>freie Grenzflächenenthalpie</i>
T_0	<i>Ausgangstemperatur</i>

T_{ig}	<i>Zündtemperatur</i>
T_r	<i>Reaktionstemperatur</i>
T_{ad}	<i>adiabatische Temperatur</i>
c_p	<i>spezifische Wärmekapazität</i>
ΔH	<i>Reaktionswärme</i>
H_P, H_R	<i>Wärmemenge, um das Produkt beziehungsweise die Edukte aufzuheizen</i>
ΔQ	<i>dissipierte Wärmemenge</i>
χ	<i>Breite der Reaktionsfront</i>
ρ	<i>Dichte</i>
λ	<i>Wärmeleitung</i>
v	<i>Reaktionsgeschwindigkeit</i>
E	<i>Aktivierungsenergie</i>
2δ	<i>Schichtdicke</i>
D_0	<i>Frequenzfaktor</i>
Λ	<i>Multischichtperiode</i>
ω	<i>Breite der Durchmischungszone</i>
ΔH_m	<i>Schmelzwärme</i>
α_i, k_i	<i>Fouriereigenwerte</i>
X_{ex}	<i>extended Volume</i>
N	<i>Anzahl der Keime</i>
ν	<i>Konstante im JMA-Modell</i>
ϕ	<i>Wärmefluss gemessen im DSC-Experiment</i>
φ	<i>Heizrate</i>
k'	<i>Frequenzfaktor im JMA-Modell</i>
r	<i>Keimradius</i>
T_P	<i>Peaktemperatur</i>
λ_{XRD}	<i>Wellenlänge der Röntgenstrahlung</i>
d	<i>Netzebenenabstand</i>
θ	<i>Bragg-Winkel</i>
U	<i>spezifische Ausstrahlung</i>
λ_e	<i>Wellenlänge der emittierten Strahlung</i>
C_1, C_2	<i>Planck'sche Konstanten</i>
λ_{max}	<i>Strahlungsmaximum</i>

K	<i>Gerätekonstante des Pyrometers</i>
ε	<i>Emissivität</i>
T_{real}	<i>reale Temperatur</i>
κ_{therm}	<i>thermische Diffusion</i>
ΔH_r	<i>Reaktionswärme in numerischer Simulation</i>
H_{red}	<i>aufgrund des Intermixings reduzierte chemische Energie</i>
ξ	<i>Kohärenzlänge</i>
d_{avg}	<i>mittlerer Gitterparameter</i>
Q	<i>Beugungsvektor</i>
Q_S	<i>Beugungsvektor der Satelliten</i>
d^{Ru}, d^{Al}	<i>Gitterparameter von Ru und Al</i>
t_{Ru}, t_{Al}	<i>Schichtdicke von Ru und Al</i>
D^{Ru}	<i>Kristallitgröße von Ru</i>
ε^{Ru}	<i>Mikroverzerrung von Ru</i>
I_A	<i>integrale Intensität</i>
A_I	<i>Fläche des intergranularen Zwischenraums</i>
A_K	<i>Fläche der Kolonnen</i>
D_Λ	<i>Diffusionskoeffizient der Multischicht in der Cahn-Hilliard-Gleichung</i>
D_{eff}	<i>effektiver Diffusionskoeffizient</i>
D_{fdp}	<i>Diffusionskoeffizient der schnellen Diffusionswege fdp</i>
$\gamma(\Lambda)$	<i>Anteil an fdp</i>

Einleitung

1.1. Motivation

In technischen Anwendungen sind Werkstoffe oftmals Temperaturen oberhalb von 500 °C ausgesetzt. Für derartige Applikationen sind besonders intermetallische Phasen mit $L1_0$ -, $L1_2$ - und B2-Struktur von Interesse [1-3]. Sie überbrücken hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften die Lücke zwischen Metallen und Keramiken [3]. Im Gegensatz zu Metallen liegt im Hochtemperaturbereich eine höhere Festigkeit vor, während bei Raumtemperatur eine höhere Duktilität verglichen mit Keramiken zu verzeichnen ist.

Repräsentative Vertreter sind TiAl ($L1_0$ -Struktur), Ni_3Al ($L1_2$ -Struktur) und NiAl (B2-Struktur). Diese, wie intermetallische Phasen generell, sind jedoch durch eine sehr schlechte Duktilität bei Raumtemperatur charakterisiert [4,5]. 2001 gelang es Gschneider et al. eine Familie von B2-intermetallischen Phasen zu definieren, die bei Raumtemperatur eine außergewöhnlich hohe plastische Dehnung von bis zu 20 % aufweisen [6]. Diese binären Phasen setzen sich aus einem Metall der seltenen Erden und einem Übergangsmetall zusammen. Vor Allem die Tatsache, dass diese intermetallischen Phasen ausnahmslos Strichphasen sind [7], limitieren ihren Einsatz signifikant. Eine einphasige Synthese gestaltet sich als sehr komplex.

Fleischer hingegen verifizierte bereits 1992 vier intermetallische Phasen mit ausgesprochen hoher Raumtemperaturduktilität [8], die gleichzeitig ein Phasenfeld im Gleichgewichtsdiagramm aufweisen. Dies sind die intermetallischen Phasen IrNb ($L1_0$), RuTa

(L1₀), RuSc (B2) und RuAl (B2). Sie basieren auf Metallen der Platingruppe und zeigen generell eine Anzahl ungewöhnlicher Eigenschaften. Ru ist mit Abstand das preiswerteste unter den genannten Edelmetallen (zwischen Faktor 10 zu Pt und Faktor 20 zu Rh [9]). Unter Berücksichtigung kommerzieller Argumente sind somit für Anwendungen die Ru-Phasen und hier vor allem die intermetallische Phase RuAl von Interesse. Sie verbindet vorteilhaft gute Hochtemperatureigenschaften, wie etwa einen besonders hohen Schmelzpunkt von 2060 °C und exzellente Oxidationseigenschaften, mit einer äußerst hohen Raumtemperaturduktilität [10,11]. Es wird dadurch möglich RuAl nicht nur in klassischen Hochtemperaturanwendungen, sondern auch in Applikationen unter Raumtemperatur einzusetzen. Unter dem Aspekt eines reduzierten Edelmetalleinsatzes bieten sich in diesem Zusammenhang vor allem Dünnschichtapplikationen an. Bisher ist RuAl in keiner technischen Anwendung vertreten.

Die wissenschaftliche Positionierung dieser Arbeit ergibt sich vor dem Hintergrund, RuAl-Dünnschichten in folgenden Anwendungen als neuartigen Werkstoff einzusetzen:

i) B2-RuAl als Schutzschicht auf Blankpressmatrizen am Beispiel der Glas-Molding-Technologie

Der anwachsende Grad an Miniaturisierung, Gewichts- und Kostenreduktion bei optischen Geräten, wie etwa Kameras, DVD-Spielern oder Projektoren, führt zur gesteigerten Verwendung von asphärischen Linsen. Zielsetzung ist die signifikante Vereinfachung des Linsensystems. Das Blankpressen ist dabei der Prozess der Wahl zur kostengünstigen Massenproduktion solcher Linsen [12]. Ein Glassrohling wird auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur erhitzt und anschließend in einer Matrize zu einer Linse gepresst. Die Matrize ist dabei einer mechanischen und thermischen Wechselbelastung sowie dem chemischen Angriff durch das Glas ausgesetzt [12,13]. Andererseits verlangt eine hohe Linsenqualität eine geringe Glasanhaftung an die Matrize [13]. Die Oberflächenoxidation der Matrize ist dabei entscheidend. Zum Zwecke einer Optimierung des Oberflächenschutzes der Matrize bei gleichzeitiger Gewährleistung einer hohen Linsenqualität werden diese mit oxidationsresistenten Arbeitsschichten beschichtet. Neben traditionellen Nitrid- und Carbonitridhartschichten [14] zeigt der neuste Einsatz von Dünnschichten auf Edelmetallbasis [15] (beispielsweise Mo/Ru [12]) oder NiAl [13,16] eine signifikante Verbesserung. Aufgrund der hervorragenden Struktureigenschaften und vor allem aufgrund der, im

Vergleich zu NiAl, verbesserten Oxidationseigenschaften, könnte daher das Aluminid RuAl bei einer weiteren Optimierung eine entscheidende Rolle spielen.

Der hohe Widerstand von RuAl gegen oxidativen Angriff begründet sich in der Ausbildung einer kompakten Oxidschicht aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die mit einer langsamen parabolischen Kinetik wächst. Dies reduziert die Wachstumsspannungen im Oxid. Entscheidender ist hingegen die Reduktion sogenannter Misfitspannungen durch einen angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizient zwischen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und RuAl [17]. Derjenige von NiAl ist um einen Faktor zwei größer verglichen mit dem Oxid [17]. Vor allem unter zyklischen Oxidationsbedingungen bis hin zur Thermoschockbelastung sichert dies eine hohe Schichtstabilität des Oxids. Unsere Arbeitsgruppe demonstrierte erstmals in zyklischen Experimenten, dass dieser Effekt dominiert und zu einer signifikanten Reduktion der Oxideigenspannungen führt. Nach 50 Temperaturwechseln zwischen Raumtemperatur und 1200 °C weist die Oxidschicht Eigenspannungen im Bereich typischer Wachstumsspannungen von etwa 0,5 - 1 GPa auf [18,19]. Für NiAl sind für die gleichen Zeiten Spannungen von 3 GPa zu verzeichnen [20]. Eine entscheidende Lebensdauererlängerung der Oxidschicht und damit ein gesteigerter Oxidationswiderstand ist für RuAl zu vermuten.

ii) Raumtemperaturfügen mit reaktiven metallischen Multischichten

Die Entwicklungen im Bereich der Mikroelektronik werden durch eine stetige Miniaturisierung motiviert. Hinzu kommt eine mehrdimensionale Integration von Transistoren und funktionellen Bauteilen. Die damit einhergehenden geometrischen Beschränkungen äußern sich in der Forderung nach neuen Fügetechnologien, die es erlauben, hochlokal auf Mikrometerskala, mehrdimensional Komponenten zu bonden. Entscheidend ist die Reduktion der Wärmeeinflusszone. Die klassischen Bonding-Technologien der Si-Technologie werden diesen Forderungen immer weniger gerecht [21]. Ein neuartiger, vergleichsweise einfach zu realisierender Ansatz ist das reaktive Fügen [22-24]. Er erlaubt kontrolliert und hochlokal Wärme im Fügespalt freizusetzen, ohne jedoch die direkte Umgebung, d.h. die zu fügenden Bauteile, zu erwärmen. Eine Multischicht aus Elementen mit stark negativer Mischungswärme wird dabei im Fügespalt positioniert. Durch lokale Zündung wird in der Multilage eine exotherme selbstfortschreitende Reaktion initiiert, dessen freigesetzte Wärme zum Fügen verwendet wird. Die Wärmeeinflusszone in den angrenzenden Bauteilen beschränkt sich auf einige zehn Mikrometer [24]. Das hermetische Bonden mit hohen Festigkeiten auch temperatursensitiver Bauteile ist realisiert worden [25]. Neben

Applikationen in der Mikrosystemtechnik sind generell Anwendungsfelder des Fügens temperatursensitiver Materialien denkbar (beispielsweise metallische Gläser) [26,27].

Die Materialchemie ist ein entscheidender Parameter zur Steuerung der freigesetzten Wärmemenge, der Reaktionstemperatur sowie der physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Zu diesem Zweck sind eine Vielzahl binärer metallischer Systeme untersucht worden. Dazu zählen Ni/Al [28-31], Co/Al [32], Pt/Al [33], Ti/Al [34], Ni/Ti [35,36], Ni/Zr [37], Nb/Si [38], Y/Au [39], Y/Cu [39], Y/Ag [39], Sc/Au [39], Sc/Ag [39], Sc/Cu [39]. Ni/Al-Multilagenn sind am besten erforscht und bereits kommerziell erhältlich.

Die diskutierte Miniaturisierung der Mikroelektronik verlangt nach:

- Systemen mit einer hohen Energiedichte, um auch in stark verringerten Dimensionen genügend Wärme zur Verfügung zu stellen
- Systemen, die duktile intermetallische Phasen erzeugen [40]. Letzteres sichert gute mechanische Eigenschaften in der Fügezone.
- Duktilen intermetallischen Phasen mit Existenz bei Nicht-Stöchiometrie. Während der Reaktion herrschen hohe Temperaturen, sodass oftmals geringe Veränderungen der Zusammensetzung zu beobachten sind [39]. Der Existenzbereich sichert die einphasige Reaktion.

Derzeit ist kein System bekannt, das alle drei Eigenschaften vereint. Tabelle 1 listet eine Vielzahl der bisher untersuchten äquiatomaren binären Systeme absteigend nach der Energiedichte. Das System Pt/Al besitzt die höchste Energiedichte mit 1451 kJ/cm^3 , ist jedoch eine Strichphase und erlaubt daher keine Zusammensetzungsvariation während der Reaktion. Ni/Al weist ein sehr breites Phasenfeld von B2-NiAl im Gleichgewichtsdiagramm bei Raumtemperatur auf. Die Energiedichte ist jedoch mit 861 kJ/cm^3 signifikant reduziert. Außerdem sind sowohl PtAl als auch NiAl spröde bei Raumtemperatur. Duktil sind die bereits angesprochenen Seltenerd-/Übergangsmetall-Verbindungen (exemplarisch Y/Ag und Y/Cu in Tabelle 1). Diese sind hingegen Strichphasen. Neueste Studien zeigen, dass die Reaktionen an Luft tatsächlich zu mehrphasigen Mikrostrukturen führen [39]. Das System Ru/Al enthält die höchste Energiedichte von 1000 kJ/cm^3 bei gleichzeitiger Raumtemperaturduktilität der B2-Phase. Diese weist außerdem einen Existenzbereich auf, sodass ein nahezu optimaler Kompromiss im äquiatomaren Ru/Al-System identifiziert worden ist.

System	AB-Kristallstruktur	Bildungsenthalpie (kJ·mol ⁻¹)	Energiedichte (kJ·cm ⁻³)	AB Phasenfeld (at.%)	RT Duktilität	Ref.
Pt/Al	B2	100	1451	0	-	[41]
Ni/Zr	B33	51	1025	0	-	[42]
Ru/Al	B2	62	1000	4,1	√	[43,10]
Ni/Al	B2	59	861	14	-	[44,45]
Co/Al	B2	55	800	11	-	[44]
Ti/Al	L1 ₀	40	788	8	-	[46]
Y/Ag	B2	27	771	0	√	[47]
Ni/Ti	B2	34	563	0	√	[48]
Y/Cu	B2	19	506	0	√	[47]

Tabelle 1: Zusammenfassung kritischer Parameter für die Auswahl des optimalen Systems für das Reaktivfügen (Diskussion siehe Text). Das äquiatomare Ru/Al-System erfüllt als einziges bisher untersuchtes System die Anforderung nach Raumtemperaturduktilität und Phasenfeld der B2-RuAl-Phase sowie einer möglichst hohen Energiedichte (= molares Volumen · Bildungsenthalpie)

Zur Überprüfung des aufgezeigten Potenzials in beiden Applikationen ist die Vermessung technisch relevanter Eigenschaften an einphasigen RuAl-Dünnschichten nötig. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist jedoch die Synthese derartiger Dünnschichten weder über Festkörperreaktionen noch über selbstfortschreitende Reaktionen systematisch beschrieben.

Zentral bei der Positionierung von RuAl in den genannten Applikationen ist somit die Erforschung der RuAl-Dünnschichtsynthese. Ein Ansatz, der von Ru/Al-Multilagen zur Schichtherstellung ausgeht, ist in diesem Zusammenhang äußerst universell. Die Verwendung nanoskaliger Multilagen erlaubt die gezielte Synthese neuer Phasen durch temperaturinduzierte Festkörperreaktionen [49].

Während der **langsamen** Erwärmung metallischer Multischichten mit einigen °C/s finden Phasenumwandlungen sequenziell statt [50]. Besonders ist die Möglichkeit, durch Festkörperumwandlungen in Multilagen neben Gleichgewichtsphasen auch metastabile kristalline [51,52], quasikristalline [53] oder amorphe Phasen [54,55] gezielt zwischen zwei kristallinen Metallen zu synthetisieren. Die Umwandlung wird durch Vorgänge an den Grenzflächen [56-58] und durch Diffusionseffekte auf die Keimbildung bestimmt [59,60]. Ein umfassendes Modell, das alle Faktoren berücksichtigt, ist bisher nicht entwickelt. Vielmehr werden die einzelnen Beiträge kontrovers diskutiert. In Abschnitt 3.1 werden die unterschiedlichen Mechanismen näher erläutert.

Nanoskalige Multischichten können auch zur Synthese neuer Phasen mittels selbstfortschreitender Reaktionen verwendet werden. Charakteristisch ist eine **schnelle** Erwärmung der Multilagen mit 10^5 - 10^6 °C/s. Die hohen Heizraten beeinflussen signifikant die Phasentransformationen in den Multilagen, die nicht mehr zwingend zwischen zwei Metallen im festen Zustand ablaufen [23,37,61,62]. Gemeinsam mit den Festkörperreaktionen ist, dass die Phasenneubildung von Mechanismen an den Grenzflächen (hier: fest/flüssig) bestimmt wird. Selbstfortschreitende Reaktionen sind, verursacht durch die hohen Heizraten, im Allgemeinen keine Gleichgewichtsprozesse. Dennoch sind sie gut geeignet um Gleichgewichtsphasen herzustellen [63]. Wissenschaftlich interessant sind die Auswirkungen der hohen Heizraten auf die ablaufende Phasensequenz, die Natur der auftretenden Phasen und die Differenzen zu der Phasensequenz der Festkörperumwandlungen.

In diesem Spannungsfeld der RuAl-Dünnschichtsynthese durch Festkörperreaktionen und durch selbstfortschreitende Reaktionen steht die vorliegende Arbeit. Bevor die Ziele der Arbeit definiert werden, wird im Folgenden der Wissenstand über Grenzflächenreaktionen in Ru/Al-Multilagen zusammengefasst.

1.2. Ru/Al-Dünnschichten – Ein Literaturüberblick

Zwischen 1982 und 1995 sind Arbeiten über Al-reiche Ru/Al-Dünnschichten mit einer Zusammensetzung $> 77,5$ at.% Al veröffentlicht. Gemeinsame Zielstellung aller Arbeiten ist die Untersuchung metastabiler Phasengleichgewichte.

Chaudhury et al. studierten das Ausscheidungsverhalten aufgedampfter Al(Ru)-Mischkristalldünnschichten [64]. Es ist demonstriert worden, dass sich in 100 nm Dünnschichten ein metastabiler fcc-Mischkristall mit 10 und 15 gew.% Ru stabilisieren lässt. Dieser Mischkristall ist bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil. Bei dieser Temperatur setzt eine Phasenumwandlung über eine metastabile Phase zur Gleichgewichtsphase RuAl₆ ein. Für die metastabile Phase ist eine kubische Gitterstruktur vom Typ Mo₃N₂ oder Mg₂Zn₁₁ vorgeschlagen worden. Die Mikrostruktur nach der Umwandlung besteht aus Al und RuAl₆.

Follstaedt et al. beschrieben erstmals Festkörperumwandlungen in maximal 150 nm dicken Ru/Al-Multilagen [53]. Zielstellung war die Synthese von quasikristallinen Phasen im Zusammensetzungsbereich $> 77,5$ at.% Al. Erste Anzeichen einer derartigen Phasenbildung sind zwischen 200 und 250 °C zu beobachten. Ein weiteres Glühen bei höheren Temperaturen führt zur sukzessiven Reaktion zwischen Ru und Al bis bei 400 °C eine vollständige

Umwandlung zu verzeichnen ist. Die Dünnschicht besteht dann aus 3-8 nm großen Körnern einer ikosahedralen quasikristallinen Phase. Eine fortgesetzte Wärmebehandlung führt zwischen 500 und 600 °C zur Kristallisation der Phasen $\text{RuAl}_{\approx 2,5}$ und Ru_2Al_3 . In vergleichbaren Multischichten ist ionenstrahlinduziert bereits bei 300 °C die ikosahedrale Phase beobachtet worden [53,65]. Ergebnis letzterer Umwandlungen ist für Al-Gehalte von 20 at.% immer die parallele Bildung von B2-RuAl. Es ist generell bekannt, dass sich B2-Phasen bevorzugt während ionenstrahlinduzierten Umwandlungen bilden [66]. Ein Übergang zu höheren Al-Konzentrationen führt zur Unterdrückung der RuAl-Bildung. Als Begründung für die bevorzugte Bildung einer quasikristallinen Phase gegenüber Al-reichen kristallinen Ru/Al-Phasen mit niedrigerer freier Enthalpie wird die weniger geordnete Struktur der ikosahedralen Phase angegeben [53]. Elektrische Eigenschaften an solchen Schichten sind in [67] analysiert.

Wang et al. untersuchen Festkörperumwandlungen an 72-nm-Ru/630-nm-Al(0,8 gew.% Si) Grenzflächen [68]. Zwischen 550 und 575 °C setzen Umwandlungen zu $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ und RuAl_2 ein. Weitere Umwandlungen zu anderen Temperaturen werden nicht beobachtet. Das Fehlen weiterer Transformationen, beispielsweise die Bildung von RuAl_6 , ist über kinetische Barrieren erklärt worden. Die ikosahedralen Phasen, wie sie in [53] beschrieben sind, konnten nicht nachgewiesen werden. Die in [68] geführte Diskussion hinsichtlich der Phasenbildung berücksichtigt nicht den signifikanten Anteil von 0,8 gew.% Si. Es kann vielmehr davon ausgegangen werden, dass geringste Mengen an Verunreinigungen oder zusätzlich legierter Spurenelemente zu Änderungen in den kinetischen Verhältnissen bei der Phasenbildung führen können [56]. Dies ist bei Interpretationen zu berücksichtigen.

Die Zusammenfassung zeigt, dass bisher eine Erforschung der Festkörperumwandlungen sowie der selbstfortschreitenden Reaktionen in äquiatomaren Ru/Al-Multischichten mit dem Ziel einer einphasigen RuAl-Dünnschichtsynthese noch nicht unternommen wurde. Die sich daraus abgeleiteten Ziele für diese Arbeit werden im folgenden Abschnitt definiert.

1.3. Zielstellung

Die selbstfortschreitende RuAl-Synthesereaktion in Ru/Al-Multischichten sowie das einzigartige Eigenschaftsprofil der intermetallischen Phase RuAl definiert die Anwendungen als Dünnschicht. Hierbei kommt der systematischen Erforschung der RuAl-Phasenbildung in äquiatomaren nanometrischen Multilagen unter langsamen und schnellen Synthesebedingungen eine zentrale Stellung zu. Daraus ergeben sich folgende Zielstellungen:

- Die Phasensequenz der **Festkörperumwandlungen** in Ru/Al-Multilagen bis zur Einstellung einphasiger RuAl-Dünnschichten soll mit thermodynamischen und kinetischen Argumenten erstmalig beschrieben und verstanden werden. Im Speziellen soll die Kinetik der individuellen Phasenumwandlungen mit einer Fokussierung auf die erste kristalline sowie die RuAl-Phase quantifiziert werden.
- Es ist zu erwarten, dass die Mikrostruktur und die Subschichtdicke der Multischichten die Phasenbildung und deren Kinetik beeinflussen. Die Auswirkungen sollen aufgezeigt und möglichst quantitativ mit den kinetischen Ergebnissen korreliert werden.
- Die mikrostrukturellen Charakteristika der Multischichten beeinflussen das Gefüge der RuAl-Dünnschicht. Die entsprechenden Einflüsse sollen dargelegt, Schlussfolgerungen für eine optimierte Synthese abgeleitet und umgesetzt werden. Zielstellung ist die Synthese einphasiger RuAl-Dünnschichten mit homogener Gefügesituation als notwendige Voraussetzung für eine anschließende Erforschung ausgewählter Eigenschaften.
- Die einphasige Synthesereaktion der **selbstfortschreitenden Reaktionen** soll demonstriert werden. Eine Mikrostrukturanalyse der RuAl-Dünnschichten wird durchgeführt. Einflüsse der Subschichtdicke werden untersucht.
- Die Phasensequenz von Ru und Al zu RuAl wird erforscht und mit derjenigen der Festkörperumwandlungen verglichen. Effekte der Einzelschichtdicke werden erstmals im Kontext der Phasenbildung in reaktiven Multischichten beleuchtet.
- Die postulierte hohe Energiedichte äquiatomarer Ru/Al-Multilagen soll durch experimentelle Bestimmung der Reaktionsraten und -temperaturen mit anschließender theoretischer Modellierung verifiziert werden.

1.4. Gliederung

Die Arbeit ist in drei Kapitel unterteilt. Jedes Kapitel ist thematisch in einen Teil über Festkörperumwandlungen und einen Teil über selbstfortschreitende Reaktionen untergliedert.

Das **erste Kapitel** widmet sich den theoretischen Grundlagen. Abschnitt 2 beschreibt die Gleichgewichtsphasen im Ru/Al-System und ausgewählte Eigenschaften der Phase RuAl. Abschnitt 3 stellt die zur Ergebnisdiskussion nötigen theoretischen Grundlagen über Festkörperreaktionen und selbstfortschreitende Reaktionen dar.

Das **zweite Kapitel** beschreibt detailliert die durchgeführten Experimente. Neben der Schichtherstellung in Abschnitt 4 werden in Abschnitt 5 die Experimente zur Umwandlungscharakterisierung dargelegt. Die zur quantitativen Analyse verwendeten Modelle sind ebenfalls erläutert. Abschnitt 6 fasst die Methoden der mikrostrukturellen Charakterisierung zusammen.

Das **dritte Kapitel** stellt die Ergebnisse dar und diskutiert diese im Kontext des gegenwärtigen Wissensstandes. Abschnitt 7 beschäftigt sich mit den Festkörperumwandlungen unter langsamen Reaktionsbedingungen und den Konsequenzen für die RuAl-Dünnschichtsynthese. In Abschnitt 8 sind die Ergebnisse der selbstfortschreitenden Reaktionen erläutert. Abschnitt 9 fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick hinsichtlich des Anwendungspotenzials von RuAl-Dünnschichten.

I.

Theoretischer Teil

Das Ru-Al System und die intermetallische B2-Phase RuAl

2.1. Das binäre Ru-Al Phasendiagramm

Obrowski berichtete 1963 erstmals über das Ru/Al-Phasendiagramm [69]. Dieses Gleichgewichtsdiagramm ist 1988 durch Anlage et al. [70] und 1996 durch Boniface und Cornish [71,72] modifiziert worden. Die fünf bei Raumtemperatur stabilen intermetallischen Phasen RuAl₆, Ru₄Al₁₃, RuAl₂, Ru₂Al₃ und RuAl sind experimentell nachgewiesen. Mi et al. gelang es 2003 die Hochtemperaturphase Ru₂Al₅ zu verifizieren [73], sodass heute im System Ru/Al sechs intermetallische Phasen als gesichert gelten.

Die Phasen RuAl₆, Ru₄Al₁₃ und RuAl₂ bilden sich jeweils über eine peritektische Reaktion bei 734 °C, 1420 °C bzw. 1805 °C [71,73]. Die Phase Ru₂Al₅ bildet sich peritektisch bei 1219 °C aus RuAl₂ und der Flüssigphase [71,73]. Bei 1340 °C zerfällt sie zu RuAl₂ und Ru₄Al₁₃. Ru₂Al₃ entsteht peritektisch aus RuAl₂ und RuAl bei 1402 °C. RuAl schmilzt kongruent bei 2060 °C [74,75]. 2003 wurden die existierenden Phasengleichgewichte durch thermodynamische Modellierung (CALPHAD) bestätigt [76].

2005 untersuchten Gobran et al. speziell den Zusammensetzungsbereich zwischen 29,39 und 58,08 at.% Al [77]. Eine bisher letzte Modifizierung des Phasendiagramms wurde unternommen. Demnach existiert Ru₂Al₃ bei Raumtemperatur für Zusammensetzungen zwischen 59,9 und 60,6 at.% Al. Der Existenzbereich von RuAl bei Raumtemperatur konnte

[80] und die neueren von Mücklich et al. [10,11] fassen die Forschungsergebnisse aus mehr als vierzig Jahren zusammen. Ausgewählte, für diese Arbeit relevante Eigenschaften werden im Folgenden erläutert.

RuAl gehört zur Klasse der Hume-Rothery Phasen und kristallisiert in der geordneten kubischen B2-Struktur (Prototyp ist CsCl) [10,80]. Für die Stabilisierung der Kristallstruktur ist das Strukturargument der Valenzelektronenkonzentration bestimmend [3,81,82]. Letztere ist die pro Atom vorliegende mittlere Anzahl an Valenzelektronen. Hume-Rothery Phasen treten ausschließlich für fest definierte Werte der Valenzelektronenkonzentration auf. Im Falle des RuAl ist dieser 21/14. Die B2-Kristallstruktur kann als zwei sich durchdringende kubisch primitive Teilgitter aufgefasst werden. Al und Ru Atome besetzen dabei jeweils das α - bzw. β -Teilgitter. Der Gitterparameter im Falle der stöchiometrischen Zusammensetzung ist 0,2988 nm [77].

RuAl ist gekennzeichnet durch eine hohe thermodynamische Stabilität. Diese äußert sich in dem sehr hohen Schmelzpunkt von 2060 °C in Verbindung mit einer stark negativen Bildungsenthalpie von -62 kJ/mol [43]. RuAl existiert laut Gleichgewichtsdiagramm bei Raumtemperatur in einem Stöchiometriebereich zwischen 49,7 und 53,8 at.% Al [77]. Mit steigender Temperatur erweitert sich das Einphasengebiet, sodass bei 1675 °C eine Zusammensetzungsvariation von etwa 5 at.% möglich ist (vgl. Abbildung 1).

Eine Stöchiometrievariation einer intermetallischen Phase wird im Allgemeinen über den Einbau von strukturellen Punktdefekten realisiert [3,83]. Man unterscheidet für B2 Strukturen zwei Grenzfälle. Im Falle von Triple-Defekt Verbindungen werden für jedes Antistrukturatom, das in das falsche Teilgitter eingebaut wird, zwei Leerstellen auf dem entsprechend anderen Untergitter erzeugt. Für Antistrukturdefektverbindungen wird das Antistrukturatom auf dem falschen Teilgitter durch den Einbau von Leerstellen auf dem entsprechend anderen Teilgitter kompensiert. Beide Modelle gehen davon aus, dass jeweils nur ein Defektyp, Leerstelle oder Antistrukturatom, auf einem Untergitter energetisch bevorzugt wird. Neuere Untersuchungen zeigen weiter, dass für B2-Strukturen auch die Bildung von Leerstellen auf beiden Untergittern und der Einbau verschiedener Defekte auf demselben Untergitter möglich sind [84]. Hierdurch werden Konfigurationen zwischen Triple-Defekt und Antistrukturdefekt eingestellt. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigen, dass die Punktdefektstruktur für RuAl diesen Zwischenzustand einnimmt [85, 86]. Über den Stöchiometriebereich werden Leerstellen auf dem Ru-Untergitter

und Antistrukturdefekte auf jedem der Teilgitter zugelassen und dadurch Stöchiometrievariationen realisiert. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 50 *at.%* Al werden nahezu keine Leerstellen eingebaut. Bis zur Phasengrenze im Gleichgewichtsdiagramm liegt bei Raumtemperatur eine Leerstellenkonzentration von 3,3 % vor. Zu den strukturellen Punktdefekten treten bei Temperaturerhöhung thermische Leerstellen.

Neben der hohen thermodynamischen Stabilität zeigt RuAl eine gute Oxidationsbeständigkeit auch bei Temperaturen höher als 1000 °C [11,87-89]. Entscheidend für das Oxidationsverhalten ist die präzise Unterscheidung zwischen einphasigem und „nahe-einphasigem“ (near single-phase) RuAl [90, 91]. Die meisten Untersuchungen hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit sind für nahe-einphasige, schmelzmetallurgisch hergestellte Gefügesituationen unternommen worden [88-91]. Hier sind die RuAl-Körner intergranular von Ru umgeben. Dieser Zustand fördert die Bildung einer periodisch, aus Ru und Al₂O₃ aufgebauten, nicht schützenden Multischicht als Oxidationsprodukt. Dieses Verhalten wird im Wesentlichen durch die intergranulare Oxidation des Ru gefördert. Einphasiges RuAl zeichnet sich hingegen durch eine äußerst gute Oxidationsbeständigkeit aus [11,88]. Die dafür geeigneten Proben können ausschließlich über pulvermetallurgische Ansätze, die in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurden, hergestellt werden [86]. Während der Oxidation bildet sich an der Oberfläche eine dichte α -Al₂O₃ Schicht. Der Mechanismus des Schichtwachstums wird von einer Auswärtsdiffusion des Al sowie durch eine nach innen gerichtete Diffusion von Sauerstoff dominiert. Zwischen Oxid und RuAl stellt sich eine Ru Zwischenschicht ein. Letzteres begründet sich durch das Zusammenwirken von dem engen Existenzbereich von RuAl und dem Fehlen von weiteren Phasen zwischen RuAl und Ru im Phasendiagramm (siehe Abbildung 1). Durch die oberflächliche Verarmung an Al während der Oxidation findet eine Ru-Anreicherung mit anschließender Nukleation des Ru statt. Röntgenorphanische Untersuchungen haben gezeigt, dass die einzige Oxidphase α -Al₂O₃ ist. Dies ist entscheidend für die gute Schutzwirkung der Oxidschicht. Metastabile Oxide des Al₂O₃, wie sie sich in NiAl oder FeAl ausbilden [92,93], werden nicht beobachtet. Der Grund ist unklar. Kinetische Untersuchungen zeigen weiterhin, dass die Oxidschicht nach einem parabolischen Zeitgesetz wächst [88]. Die Oxidationsrate ist zu 2 $\mu\text{m}/100\text{ h}$ bestimmt worden. Neben dem Aspekt der Bildung der stabilen α -Al₂O₃ Phase ist auch das parabolische Wachstum für deren hohe Schutzwirkung unter oxidativen Bedingungen entscheidend.

Häufig wird der Werkstoff in der Anwendung nicht, wie bisher beschrieben, isotherm, sondern vielmehr zyklisch belastet. Die Abkühl- und Aufheizraten können Werte bis zu einigen 100 K/s annehmen. Für den optimalen Schutz der Oxidschicht wird dann zusätzlich die Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zwischen Oxidschicht und Grundwerkstoff entscheidend [94]. Liegt eine große Differenz vor, so entstehen während der thermischen Wechselbelastung hohe Spannungen an der Grenzfläche zwischen Oxid und Grundwerkstoff. Dies führt zur lokalen Rissbildung und zur Delamination der Oxidschutzschicht. Hier bietet RuAl einen einzigartigen Vorteil. Für RuAl liegt eine weitgehende Übereinstimmung von α mit dem des α -Al₂O₃ vor [17]. Die Grenzflächenspannungen werden damit auf ein Minimum reduziert und ein Delaminieren der Oxidschicht unter zyklischen Oxidationsbedingungen verhindert. Mit diesem α ($=5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17]) wird RuAl auch interessant für die Raumtemperaturanwendung des reaktiven Fügens (siehe Abschnitt 1.1 ii)). Besondere Bedeutung erlangt diese Technologie im Bereich des Bondens von mikroelektronischen Bauteilen. Entscheidend sind hier niedrige mechanische Spannungen an der Fugestelle. Diese Spannungen entstehen während des Abkühlens durch einen Misfit in α zwischen den gefügten Bauteilen und dem Werkstoff im Fügespalt. Es zeigt sich, dass α von RuAl nahezu gleich der Werte typischer, in der Mikroelektronik verwendeter Werkstoffe wie Si ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [95]) und GaAs ($6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [95]) ist. Damit verspricht hier die Verwendung des stöchiometrischen Ru/Al-Systems ein äußerst spannungsarmes Fügen.

Die besonders hohe Duktilität bei Raumtemperatur ist außergewöhnlich für eine intermetallische Phase. Dieses Verhalten ist durch Untersuchung der Versetzungsstruktur erklärt worden [79,96-98]. Laut Rachinger und Cottrell verändert sich die Versetzungsstruktur für B2 Phasen als Funktion der Ordnungsenergie [99]. Eine niedrige Ordnungsenergie, wie etwa in FeAl, führt zu einer plastischen Deformation über $\langle 111 \rangle$ -Versetzungen, während Phasen mit einer hohen Ordnungsenergie, wie etwa NiAl, sich über $\langle 100 \rangle$ -Versetzungen plastisch deformieren. Laut [86] liegt die Ordnungsenergie von RuAl zwischen der von NiAl und FeAl. RuAl weist eine besondere Verformungsstruktur, bestehend aus $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Versetzungen, auf. Diese gleiten auf $\{110\}$ Ebenen. Pollock et al. erklären die besonderen $\langle 110 \rangle$ -Versetzungen über eine Aufspaltung von $\langle 111 \rangle$ -Versetzungen in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Versetzungen [98]. Aufgrund der abgesenkten Ordnungsenergie und der tendenziell niedrigeren Antiphasengrenzenergie für RuAl [86,97] ist ein solcher Mechanismus denkbar. Für polykristallines RuAl führt diese Verformungsstruktur zur Aktivierung von mehr als fünf unabhängigen Gleitsystemen.

Dünnschichtsynthese mittels metallischer Multischichten

3.1. Festkörperreaktionen an metallischen Grenzflächen

3.1.1. Skalierbarkeit der Festkörperreaktion

Während der Festkörperreaktion zwischen zwei Metallen A und B findet bei Erwärmung an der Grenzfläche diffusionsinduziert Phasenbildung statt. Die Länge charakteristischer Diffusionswege ermöglicht die Klassifikation der Interdiffusion entsprechend des Verhältnisses von atomarem Fluss J und der treibenden Kraft F der Diffusion [50]. Letztere wird durch den Gradienten im chemischen Potenzial beschrieben [100]. Ein nichtlinearer Zusammenhang existiert für Diffusionswege bis zu etwa 1 nm . Für Diffusionsdistanzen oberhalb von 1 nm wird generell ein linearer Zusammenhang zwischen J und F angenommen. Interessant wird diese Kategorisierung, wenn auf die Phasenbildung an der Grenzfläche genauer eingegangen wird.

Besonders große Diffusionswege liegen in makroskopischen Diffusionspaaren vor. Betrachtet werde ein binäres metallisches System aus den Komponenten A und B mit begrenzter Mischbarkeit im festen Zustand. Weiterhin bilde das System intermetallische Phasen. In Diffusionspaaren, bestehend aus zwei Metallen A und B , bilden sich in einem Diffusionsexperiment an der Grenzfläche A/B diejenigen intermetallischen Phasen aus, die

laut Gleichgewichtsdiagramm bei der Versuchstemperatur möglich sind [101-103]. Im Falle lokaler Gleichgewichtsbedingungen an den Phasengrenzflächen bildet sich durch diffusionskontrolliertes Wachstum [104-107] eine mehrphasige Reaktionszone aus, die aus einphasigen Einzelschichten intermetallischer Phasen besteht. Werden die Gleichgewichtsbedingungen nicht erreicht, so kommt es zu einem Fehlen von einzelnen Phasen bzw. einige Phasen benötigen eine Inkubationszeit, bevor ihr Wachstum einsetzt. Zweiphasige Schichten können sich in der Reaktionszone nicht einstellen [101]. Nimmt man ein diffusionskontrolliertes Wachstum der Einzelschichten in der Reaktionszone an, so nimmt erstens die Dicke jeder Einzelschicht mit der Zeit zu. Zweitens bleibt das Verhältnis der Einzelschichtdicken während des Wachstums konstant [50,104]. Es stellt sich die Frage nach der Skalierbarkeit dieser beiden Beobachtungen auf die signifikant verringerten geometrischen Dimensionen in metallischen Multilagen. Sind die Einzelschichtdicken größer als 1 nm, so sollte entsprechend der einführend gegebenen Klassifikation der Interdiffusion eine Skalierung möglich sein [50]. Trotz der Verringerung der Diffusionswege im Falle von Multischichten befindet man sich im Bereich der Linearität zwischen J und F . Experimentelle Beobachtungen an Al/Me-Multischichten (Me = Übergangsmetall) zeigen jedoch eindeutig, dass die Phasenbildung in Multilagen sequentiell und nicht parallel verläuft [108]. Eine Skalierung ist daher nicht möglich [109]. Die Ursache dafür liegt darin, dass in Multischichten mit abnehmender Einzelschichtdicke zunehmend ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird. Damit ist eine kinetische Beschreibung auf alleiniger Grundlage von Gleichgewichtsbetrachtungen, die für makroskopische Diffusionspaare die diffusionskontrollierte Kinetik in der Reaktionszone ergab, nicht mehr möglich [50].

Besonders deutlich ist die Auswirkung von Nichtgleichgewichtszuständen in Multischichten in frühen Stadien der Festkörperumwandlung. Diese werden von der sogenannten Phasenselektion dominiert [109]. Es bildet sich an der Grenzfläche zunächst nur eine Phase, die entweder eine Gleichgewichts- oder eine metastabile Phase sein kann. Die Anwendung der klassischen Diffusionsgesetze sagt jedoch die sofortige Bildung aller, laut Phasendiagramm möglichen intermetallischen Verbindungen, voraus. Die Ursachen für die Phasenselektion in Multilagen, die Keimbildung der Phasen sowie die Stabilisierung von Nicht-Gleichgewichtsverbindungen sind derzeit noch nicht vollständig geklärt. Es kann angenommen werden, dass sowohl kinetische als auch thermodynamische Beschränkungen vorliegen [60]. Es existieren empirische [110,111] und theoretische [58,56,59,60,112] Modelle, die die Phasenselektion beschreiben. Die empirischen Modelle stützen sich mit ihren

Aussagen auf thermodynamische Grundlagen. Die theoretischen Modelle hingegen erfassen die Phasenselektion entweder über eine Konkurrenz im Phasenwachstum oder durch Beschränkungen während der Keimbildung. Diese Modelle werden im Folgenden zusammengefasst dargestellt.

3.1.2. Das empirische Model nach Pretorius

Pretorius et al. entwickelten auf Grundlage thermodynamischer Kennwerte das empirische Modell der effektiven Bildungswärmen zur Vorhersage der ersten Phase und der darauf folgenden Phasensequenz [111]. Es wird angenommen, dass die treibende Kraft der Festkörperumwandlung durch die Änderung in der freien Enthalpie ΔG gegeben ist. Unter Vernachlässigung entropischer Beiträge sowie von Keimbildungsbarrieren wird ΔG über die Bildungsenthalpie der Phase A_xB_y abgeschätzt. Weiterhin wird argumentiert, dass an jeder Grenzfläche A/B eine charakteristische Konzentration, die effektiven Konzentration c_{eff} , vorliegt, die von der Gesamtstöchiometrie der Multischicht c abweicht. Ist c_{eff} eines Elementes geringer als seine Konzentration in der Phase A_xB_y , so ist dieses Element begrenzend für die Phasenbildung. Die Frage nach der korrekten Wahl von c_{eff} ist unabhängig von der Dicke der Schichten A und B . Vielmehr beeinflussen Verunreinigungen und atomare Mobilitäten den Wert von c_{eff} . Für die Diffusivitäten und die Durchmischung von A und B wird angenommen, dass deren Aktivierungsenergie angenähert proportional zum Schmelzpunkt bzw. Liquiduspunkt einer jeden Zusammensetzung ist. Folglich liegen die höchste atomare Mobilität und damit der höchste Grad an Grenzflächendurchmischung für die Konzentration des niedrigsten Eutektikums vor. Daher wird für c_{eff} die Zusammensetzung des niedrigsten Eutektikums gewählt. Die effektive Bildungswärme ΔH_{eff} kann über

$$\Delta H_{eff} = \Delta H_f \cdot \frac{c_{eff}}{c} \quad (3.1)$$

berechnet werden [111]. ΔH_f ist die Bildungsenthalpie. Für eine Ni/Al-Grenzfläche gilt $c_{eff} = 3,5 \text{ at. \% Ni}$ (= Konzentration des niedrigsten Eutektikums). Für die Bildung von NiAl ($c = 50 \text{ at. \% Ni}$) ist damit Ni das limitierende Element und mit $\Delta H_f = 59 \text{ kJ/mol}$ folgt eine effektive Bildungswärme von $\Delta H_{eff} = 4,13 \text{ kJ/mol}$. Diese Berechnungen können für alle Phasen im Ni/Al-System ähnlich durchgeführt werden. Zur Veranschaulichung werde eine Ni/Al-Multischicht mit einer 1:1 Stöchiometrie betrachtet. Als Funktion der Zusammensetzung ergibt sich das in Abbildung 2 schematisch dargestellte Diagramm der effektiven Bildungswärmen. Die Festkörperreaktion beginnt mit derjenigen Phase, die bei

der Konzentration des niedrigsten Eutektikums den höchsten Betrag in ΔH_{eff} aufweist. Dies ist die Phase $NiAl_3$, die tatsächlich in Experimenten bestätigt wird [28] (siehe Abschnitt 3.3).

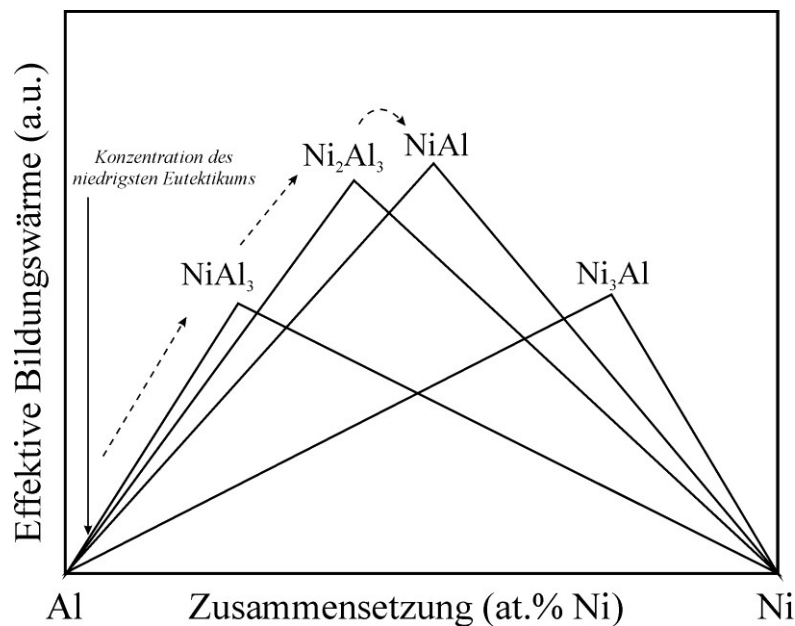


Abbildung 2: Konzept der effektiven Bildungswärmen zur Phasenbildung am Beispiel des Ni/Al-Systems [111]. Die Konzentration des niedrigsten Eutektikums liegt bei $c_{eff} = 3,5$ at.% Ni. Der Verlauf von ΔH_{eff} für die unterschiedlichen Phasen ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (3.1). $NiAl_3$ mit dem höchsten Betrag in ΔH_{eff} bei c_{eff} bildet sich erstes. Die folgende Phasensequenz entwickelt sich entsprechend aufsteigenden Beträgen in ΔH_{eff} (gestrichelte Linie).

Nach der ersten Phasenbildung entsteht an der Grenzfläche der Verbindung (hier $NiAl_3$) zu der im Überschuss vorliegenden Phase (hier Ni) eine Ni-reichere Phase, die den nächst höheren Betrag der effektiven Bildungswärme aufweist (hier Ni_2Al_3). Letztlich stellt sich die in Abbildung 2 eingezeichnete Phasensequenz bis zur Gleichgewichtsphase $NiAl$ ein. Auch diese Phasensequenz ist in Experimenten nachgewiesen worden [51,52].

Eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist für weitere binäre metallische Systeme beobachtet worden [111]. Ein guter vorhersagender Charakter kann daher festgehalten werden. Die Grenzen des Modells werden durch die experimentelle Beobachtung amorpher oder metastabiler Phasen als erste Phasen aufgezeigt. Da im Modell nur Gleichgewichtsphasen berücksichtigt werden, können derartige Befunde nicht erklärt und vorhergesagt werden. Dazu müssen verfeinerte theoretische Modelle entwickelt werden.

3.1.3. Modelle zur Konkurrenz im Phasenwachstum

Zunächst sei kurz erläutert, dass die Modelle, die das parabolische (diffusionskontrollierte) Wachstum für semi-infinite Diffusionspaare erklären, zur kinetischen Erfassung der Prozesse während der Phasenselektion in Multilagennicht ausreichen. Betrachtet werde die Bildung mehrerer Phasen an einer Grenzfläche eines semi-infiniten Diffusionspaares. Kidson geht für jede Phase von einem eindimensionalen Lagenwachstum aus und leitet für jede individuell die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke x_i ab [104]. Es ergibt sich

$$x_i = B_i \sqrt{t} \quad (3.2)$$

Gleichung (3.2) spiegelt das bekannte parabolische Wachstum der Reaktionsphasen mit der Zeit t wieder. Der Faktor B_i wird im Wesentlichen durch das Verhältnis der Interdiffusionskoeffizienten der beiden angrenzenden Phasen $i-1$ und $i+1$ zu dem der Phase i bestimmt. Ist der Diffusionskoeffizient der i -ten Phase sehr viel kleiner verglichen mit demjenigen der Phasen $i-1$ und $i+1$ so wird B_i sehr klein. Das Wachstum wird dann so langsam, dass die Schichtbreite unterhalb jeglicher mikroskopischer Detektionsgrenzen liegt. Wenn auch nicht nachweisbar, so lässt dieses Modell die Phasenbildung dennoch zu. Die Reduzierung der Schichtdicke einer bestimmten Phase zu Beginn der Festkörperumwandlung bis hin zu deren völligen Auflösen ist im Rahmen dieses Modells nicht möglich. Letzteres würde das Fehlen ausgewählter Phasen erklären. Folglich ist das parabolische Wachstumsgesetz nur anwendbar auf späte Reaktionsstadien. Hier stellt sich ein stationärer Zustand ein, in dem alle Phasen parabolisch wachsen.

Ein derartiger Zustand wird in Multischichten jedoch nicht erreicht. Erst die zusätzliche Berücksichtigung von kinetischen Hemmnissen in den Phasengrenzflächen durch das Einführen von sogenannten kinetischen Barrieren in die parabolischen Zeitgesetze führt zu einer ersten Erklärung der Phasenselektion. Ein umfassendes Modell dafür ist für binäre Systeme von Gösele und Tu entwickelt worden [56]. Das Modell geht für das Wachstum einer Phase $A_\beta B$ zwischen zwei Phasen $A_\alpha B$ und $A_\gamma B$ (siehe Abbildung 3) davon aus, dass dieses von der Diffusion durch die Phase $A_\beta B$ und von atomaren Umordnungsprozessen an den Phasengrenzflächen bestimmt wird. Dominieren die Diffusionsprozesse, so liegt das bereits erwähnte diffusionskontrollierte Wachstum vor und die Kinetik wird durch ein parabolisches Zeitgesetz beschrieben. Sind hingegen die atomaren Umordnungsprozesse dominierend, so liegt eine kinetische Barriere vor. Man spricht von grenzflächen- oder reaktionskontrolliertem Wachstum. Letzteres wird durch ein lineares Zeitgesetz erfasst.

Liegen an den Grenzflächen keine kinetischen Barrieren vor, so stellen sich an den Phasengrenzflächen von $A_\beta B$ zu $A_\alpha B$ und $A_\gamma B$ die Gleichgewichtskonzentrationen $c_{\beta\alpha}^{gg}$ und $c_{\beta\gamma}^{gg}$ ein (siehe Abbildung 3). Existieren Grenzflächenbarrieren, so wird der Konzentrationsgradient durch $A_\beta B$ verringert und die Konzentrationen verschieben sich zu $c_{\beta\alpha}$ und $c_{\beta\gamma}$.

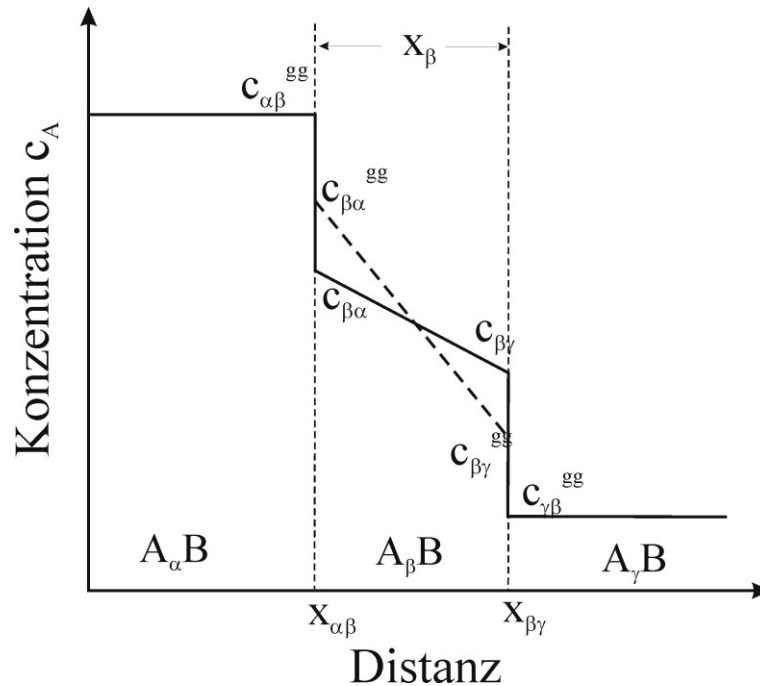


Abbildung 3: Konzentrationsverlauf während der Phasenbildung einer Phase $A_\beta B$ zwischen den Phasen $A_\alpha B$ und $A_\gamma B$. Über die Schichtdicke x_β fällt ohne die Präsenz von Grenzflächenbarrieren in $A_\beta B$ die Konzentration vom Gleichgewichtswert $c_{\beta\alpha}^{gg}$ auf den Gleichgewichtswert $c_{\beta\gamma}^{gg}$ ab. Liegen Grenzflächenbarrieren vor, so fällt die Konzentration von $c_{\beta\alpha}$ und $c_{\beta\gamma}$ ab

Entsprechend der Ausführungen bei Kidson werden die Verschiebungen der Grenzflächenpositionen $x_{\alpha\beta}$ und $x_{\beta\gamma}$ von $A_\beta B$ wie folgt beschrieben [104]:

$$(c_{\alpha\beta}^{gg} - c_{\alpha\beta}) \cdot \frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} = \left(D_\beta \frac{dc_\beta^A}{dx} \right)_{\beta\alpha} \quad (3.3)$$

$$(c_{\beta\gamma} - c_{\beta\gamma}^{gg}) \cdot \frac{dx_{\beta\gamma}}{dt} = - \left(D_\beta \frac{dc_\beta^A}{dx} \right)_{\beta\gamma} \quad (3.4)$$

Die kinetischen Barrieren werden bei der Beschreibung des atomaren Flusses J_β an den Grenzflächen in Form der Reaktionskonstanten k_{ij} berücksichtigt. Für J_β gilt an den beiden Grenzflächen:

$$J_{\beta} = k_{\beta\alpha} \cdot (c_{\beta\alpha}^{gg} - c_{\beta\alpha}) \quad (3.5)$$

$$J_{\beta} = k_{\beta\gamma} \cdot (c_{\beta\alpha} - c_{\beta\gamma}^{gg}) \quad (3.6)$$

Wird ein konstanter Fluss durch die neue Phase $A_{\beta}B$ angenommen, mit dem 1. Fickschen Gesetz

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.7)$$

beschrieben und mit Gleichung (3.3) – (3.6) kombiniert, so lässt sich folgende Differenzialgleichung zur zeitlichen Entwicklung der Schichtdicke x_{β} ableiten:

$$\frac{dx_{\beta}}{dt} = \frac{G_{\beta} \cdot \Delta c_{\beta}^{gg} \cdot k^{eff}}{1 + \frac{x_{\beta} \cdot k^{eff}}{D_{\beta}}} \quad (3.8)$$

Hierin ist G_{β} eine Konstante, die durch die stöchiometrischen Konstanten α , β und γ , sowie durch das Volumen pro A- oder B-Atom festgelegt wird. $\Delta c_{\beta}^{gg} = c_{\beta\alpha}^{gg} - c_{\beta\gamma}^{gg}$. k^{eff} beschreibt eine effektive Grenzflächenbarriere, die sich aus den Barrieren k_{ij} (siehe Gleichung (3.5) – (3.6)) zusammensetzt. Wichtiges Ergebnis bei der Interpretation von Gleichung (3.7) ist die Existenz einer kritischen Dicke $x_c = D_{\beta}/k^{eff}$, bei der sich die Kinetik des Schichtwachstums ändert. Es gilt in bereits integrierter Form:

$$x_{\beta} \sim t, \quad \text{wenn } x_{\beta} \ll x_c \quad (3.9)$$

$$x_{\beta} \sim \sqrt{t}, \quad \text{wenn } x_{\beta} \gg x_c \quad (3.10)$$

Entsprechend der Gleichungen (3.9) und (3.10) geht ein reaktionskontrolliertes Wachstum in ein diffusionskontrolliertes Wachstum über, wenn x_{β} nur genügend groß geworden ist. Jede Phasenbildung beginnt damit mit einem grenzflächenkontrolliertem Wachstum und wird in späteren Stadien diffusionskontrolliert.

Für die Erklärung der Phasenselektion ist von Gösele und Tu die Betrachtung auf den Fall des Wachstums zweier Phasen $A_{\beta}B$ und $A_{\gamma}B$ zwischen zwei Randphasen erweitert worden. Für die zeitliche Entwicklung der entsprechenden Schichtdicken gilt:

$$\frac{dx_{\beta}}{dt} = G_{\beta} \cdot J_{\beta} - G_{\beta\gamma} \cdot J_{\gamma} \quad (3.11)$$

$$\frac{dx_\gamma}{dt} = G_\beta \cdot J_\beta - G_{\beta\gamma} \cdot J_\gamma \quad (3.12)$$

Die konstanten G_i und G_{ij} haben die entsprechende Bedeutung wie in Gleichung (3.8). Die Flüsse J_i beschreiben die positiven Diffusionsströme in $A_\beta B$ und $A_\gamma B$. Wird das Verhältnis $q = J_\beta / J_\gamma$ der Diffusionsströme gebildet und in Gleichung (3.11) und (3.12) eingesetzt, so folgt:

$$\frac{dx_\beta}{dt} = G_\beta \cdot J_\gamma \cdot \left(q - \frac{G_{\beta\gamma}}{G_\beta} \right) \quad (3.13)$$

$$\frac{dx_\gamma}{dt} = G_{\beta\gamma} \cdot J_\gamma \cdot \left(\frac{G_\gamma}{G_{\gamma\beta}} - q \right) \quad (3.14)$$

Aus diesen Gleichungen folgen unter der Bedingung, dass die rechte Seite der Gleichungen > 0 sein muss, Grenzwerte für q . So kann $A_\beta B$ nur für Werte von $q > q_1 = G_{\beta\gamma} / G_\beta$ wachsen. $A_\gamma B$ hingegen wächst nur für $q < q_2 = G_\gamma / G_{\gamma\beta}$. Entsprechend Kidson gilt weiter, dass $q_1 < q_2$ ist [104]. Wichtig ist, dass q_1 und q_2 ausschließlich von der Stöchiometrie, also den Koeffizienten α , β und γ , abhängt und damit zeitunabhängig sind. Die Bedingungen für das Wachstum der beiden Phasen sind in Abbildung 4 zusammengefasst. Nur im Bereich zwischen q_1 und q_2 können beide Phasen wachsen. Ist der Quotient der Diffusionsströme außerhalb, so schrumpft eine der Phasen. Innerhalb des Modells bedeutet das Schrumpfen von Phasen, dass sich diese in realita nicht bilden wird.

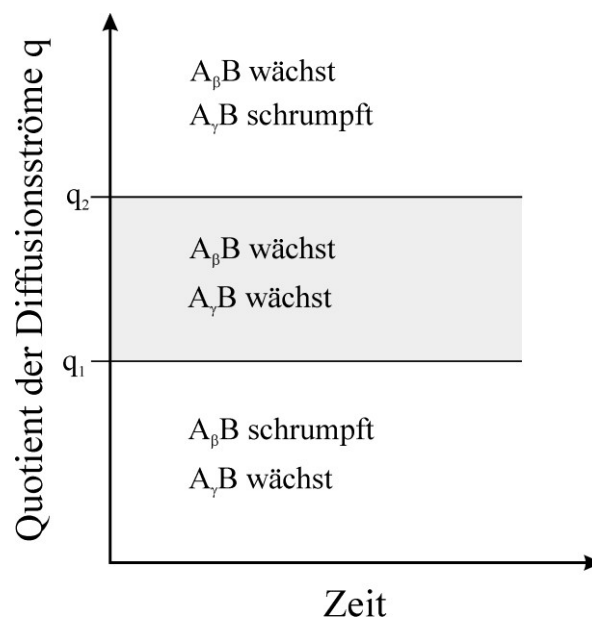


Abbildung 4: Phasenselektion im Rahmen des Modells von Gösele und Tu [56]. Für das konkurrierende Phasenwachstum zweier Phasen $A_\beta B$ und $A_\gamma B$ bestimmt der Quotient der Diffusionsströme q das relative Wachstumsverhalten der Phasen.

3.1.4. Die Bedeutung von Keimbildungsbarrieren

Alle bisher aufgeführten Betrachtungen gehen davon aus, dass die Reaktionsphasen bereits an der Grenzfläche mit einer infinitesimal kleinen Schichtdicke existieren. Die Modelle beschreiben die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke. Diese Betrachtungsweise wurde durch die Annahme gerechtfertigt, dass die treibenden Kräfte der Phasenbildung im Vergleich zu Keimbildungsbarrieren groß sind [109,113]. Gerade für die Festkörperreaktionen zwischen Metallen ist der Einfluss von Grenzflächenbarrieren jedoch noch nicht abschließend geklärt. Ein erstes Argument, dass neben Grenzflächenbarrieren auch Keimbildungsbarrieren die Phasenselektion bestimmen können, ergibt sich aus der Betrachtung der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen intermetallischen Phasen. Die Interdiffusivitäten können zwischen den Phasen um mehrere Größenordnungen variieren. Geht man von stationärer Diffusion während des Phasenwachstums aus, so nehmen dann schnell wachsende Phasen (hohe Diffusivität) an Grenzflächen bereits eine Schichtdicke einiger Mikrometer an, bevor langsam wachsende erstmalig sichtbar werden. Daraus leitete d'Heurle die Regel ab, dass sich diejenige Phase mit dem höchsten Diffusionskoeffizienten als erstes bildet [59]. Folglich dominieren die Interdiffusionsverhältnisse an der Grenzfläche über Faktoren wie Grenzflächenbarrieren oder thermodynamische treibende Kräfte [114].

Außerdem zeigten Schwarz et al. [115] und Johnson [49], dass Grenzflächenbarrieren nur solange die Phasenbildung beeinflussen können, solange die Schichtdicke der Reaktionsphase einige Nanometer nicht überschritten hat. Dies liegt in der Größenordnung der kritischen Keimradien, sodass nicht sichergestellt ist, dass tatsächlich eine homogene dichte Schicht vorliegt. Außerdem werfen experimentelle Befunde die Frage nach der Bedeutung der Keimbildung auf [28,116]. Oftmals bilden sich als erste Reaktionsphasen metastabile oder amorphe Produkte [51,52]. In Ni/Al-Multilagenn mit Doppelschichtdicken (Periode) > 25 nm ist eine Phasenselektion hinsichtlich der metastabilen Phase Ni_2Al_9 beobachtet worden [52]. Eine derartige Phasenbildung kann mit dem Modell von Gösele und Tu nicht erklärt werden, da dort lokales Gleichgewicht zwischen den Phasen angenommen wurde. Für die Stabilisierung solcher Phasen muss vielmehr deren Keimbildungsrate betrachtet werden [60].

Thermodynamisch entwickelten Desre und Yavari [57] und Gusak [117] einen Ansatz zur zeitlichen Verzögerung der Keimbildung unter dem Einfluss von hohen Konzentrationsgradienten. Demnach werden die treibenden Kräfte zur Keimbildung zur Phasenneubildung durch einen starken Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche zweier Phasen bis zu deren völligen Verschwinden abgesenkt. Erst durch diffusionsgesteuerte

Reduktion des Konzentrationsgradienten werden die treibenden Kräfte wieder hergestellt. Diese Theorie erklärt zunächst die Existenz einer kritische Dicke von metastabilen amorphen Phasen, bevor sich eine kristalline intermetallische Phase bildet [57]. Später ist die Annahme einer amorph/kristallin Umwandlung fallen gelassen und das Modell auf allgemeine Umwandlungen zwischen Metallen zu intermetallischen Phasen erweitert worden [112,118].

Abbildung 5 erklärt das Prinzip für eine polymorphe Phasenumwandlung von β' nach β . Die kritische Keimgröße sei entsprechend Abbildung 5 vorgegeben. Betrachtet werden die Situationen zu den beiden Konzentrationsgradienten ∇c_1 und ∇c_2 mit $\nabla c_1 > \nabla c_2$. Die freie Enthalpiekurve als Funktion der Zusammensetzung zeigt im Falle des steileren Gradienten ∇c_1 , dass eine Phasenumwandlung aus thermodynamischen Gründen nicht möglich ist (es existieren keine gemeinsamen Tangenten der beiden Phasen).

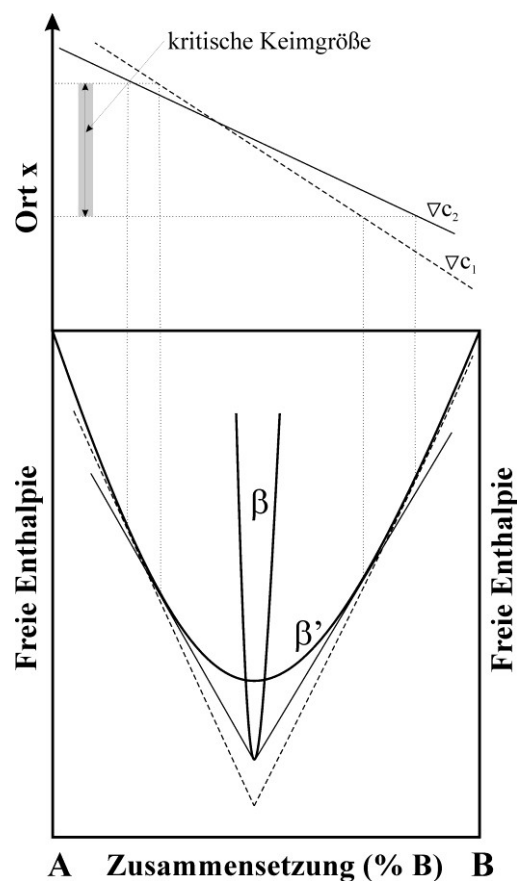


Abbildung 5: Konzept der kritischen Konzentrationsgradienten [57]. Eine kritische Keimgröße für eine polymorphe Phasenumwandlung von β' nach β wird vorgegeben. Mit Hilfe der freien Enthalpiekurve für β' und β wird der Effekt eines Konzentrationsgradienten ∇c innerhalb des Keims für zwei Situationen ∇c_1 und ∇c_2 mit $\nabla c_1 > \nabla c_2$ betrachtet. Im Falle des steileren Konzentrationsgradienten ∇c_2 (gestrichelte Linie) existiert im Freien-Enthalpiediagramm keine gemeinsame Tangente zwischen β' und β . Erst ein Absenken des Gradienten auf ∇c_1 ermöglicht die Phasenumwandlung (gemeinsame Tangente).

Reduziert sich hingegen der Konzentrationsgradient auf ∇c_2 , so wird eine Phasenumwandlung möglich. Die diffusionsgesteuerte Reduktion des Konzentrationsgradienten benötigt eine charakteristische Zeit und führt somit zu der verzögerten Keimbildung von β gegenüber β' . Aus den Ausführungen wird deutlich, dass signifikante Interdiffusion über die Grenzfläche vor der ersten Bildung einer kristallinen Phase stattfinden muss.

An dieser Stelle sei kurz die thermodynamische Grundlage für diese Betrachtung erläutert. Dadurch lässt sich sowohl die Ursache des Effektes des Konzentrationsgradienten auf die Keimbildung als auch die Besonderheiten der Interdiffusion in Multischichten verstehen. Dazu muss die Multischicht als nicht-einheitliches („nonuniform“) System betrachtet werden. Entsprechend Cahn und Hilliard ist ein solches System durch die räumliche Variation einer seiner intensiven skalaren Eigenschaften charakterisiert [119]. Für den Fall einer Multilage ist diese die räumlich periodische Modulation der Konzentration senkrecht zur Schichtoberfläche. In einem ersten Schritt der Phasentransformation findet Keimbildung statt. Eine kritische Keimgröße muss durch Energiezufuhr eingestellt werden. Die dafür nötige treibende Kraft wird über die Differenz der freien Enthalpie zwischen Ausgangs- und Endzustand definiert. Für nicht-einheitliche Systeme gilt im Rahmen der Cahn-Hilliard Theorie für die freie Enthalpie G [119]

$$G = N_V \cdot \int_V [g_0 + \kappa \cdot \nabla^2 c + \dots] dV \quad (3.15)$$

g_0 ist die freie Energiedichte einer verzerrungsfreien Legierung mit kleinen Konzentrationsgradienten. κ ist der positive Gradientenenergiekoeffizient. Die steilen Konzentrationsgradienten, wie sie in Multischichten vorliegen, werden durch die sogenannte Gradientenenergie $\kappa \cdot \nabla^2 c$ berücksichtigt. N_V ist die Anzahl der Atome im Volumen V . Aus Gleichung (3.15) folgt für die freie Enthalpiedifferenz (treibende Kraft) der Keimbildung einer intermetallischen Phase AB aus einem Mischkristall MK für einen kubischen Keim mit der Seitenlänge $2r$ [112]:

$$\Delta G = 4 \cdot N_V \cdot r^2 \cdot \int_{-r}^{+r} [G_{AB} - G_{MK} + N_A \cdot (\kappa_{AB} - \kappa_{MK}) \cdot \nabla^2 c] dx \quad (3.16)$$

Unter der Annahme, dass atomare Diffusion senkrecht zum Konzentrationsgradienten ∇c und eine polymorphe Phasenumwandlung stattfindet, kann aus Gleichung (3.16) für ΔG abgeleitet werden [112]:

$$\Delta G = 24\sigma_s \cdot r^2 + 8 N_V \Delta G_{MK \rightarrow AB} \cdot r^3 + \frac{4}{3} N_V f'' \cdot (\nabla^2 c) \cdot r^5 \quad (3.17)$$

σ_S ist die AB/MK-Grenzflächenenergie, $\Delta G_{MK \rightarrow AB}$ ist die freie Enthalpieänderung der polymorphen Phasenumwandlung und f'' ist die zweite Ableitung der freien Energie von MK nach der Konzentration. Der erste und zweite Term in Gleichung (3.17) sind die klassischen Oberflächen- und Volumenbeiträge zur Keimbildung. Der Effekt von ∇c auf die Keimbildung wird im positiven dritten Term deutlich. Für $\nabla c \geq 10 \mu m^{-1}$ wird die treibende Kraft zur Keimbildung signifikant reduziert [112]. Überschreitet ∇c einen kritischen Gradienten ∇c_c , so wird die Keimbildung unterdrückt. Dieser Effekt ist in den frühen Stadien der Interdiffusion in Multischichten besonders ausgeprägt.

Zur Beschreibung der Interdiffusion in Multilagenn kann mit Gleichung (3.15) auch der Effekt von ∇c auf das chemische Potenzial $\mu = dG/dc$ beschrieben werden. Wird der entsprechende Ausdruck im verallgemeinerten 1. Fick'schen Gesetz für irreversible thermodynamische Prozesse verwendet, indem in Gleichung (3.7) $\partial c/\partial x$ durch $\partial \mu/\partial x$ ersetzt wird (Leerstellengleichgewicht sei vorausgesetzt), so lässt sich die Cahn-Hilliard Gleichung durch Kombination mit der Massenerhaltung angeben [119-121]²:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 c - \frac{2\kappa}{f''} \cdot D \cdot \nabla^4 c \quad (3.18)$$

Gleichung (3.18) beschreibt eine Modifikation des zweiten Fick'schen Gesetzes ($\partial c/\partial t = D \cdot \nabla^2 c$). Der thermodynamische Effekt des Konzentrationsgradienten wird jetzt berücksichtigt. Aus der Lösung der Differentialgleichung (3.18) folgt für den Interdiffusionskoeffizienten der Multischicht D_A :

$$D_A = D \cdot \left[1 + \frac{2\kappa}{f''} \cdot B^2(\Lambda) \right] \quad (3.19)$$

mit

$$B^2(\Lambda) = \frac{2}{d_{avg}} \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi d_{avg}}{\Lambda}\right) \right] \approx \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \quad (3.20)$$

d_{avg} ist der gemittelte Gitterparameter der Multischicht. Gleichung (3.19) zeigt, dass D_A vom Interdiffusionskoeffizienten D für Volumenmaterialien abweicht. Aufgrund des zweiten Summanden in der Klammer von Gleichung (3.19) sind zwei Effekte vorherrschend. Erstens wird die Differenz zwischen D_A und D größer je kleiner Λ . Zweitens wird durch diesen

² Ursprünglich werden zusätzlich kohärente Verzerrungen durch einen positiven Term berücksichtigt. Zum Zwecke der Demonstration des Gradienteneffektes sei dieser in diesem Rahmen nicht berücksichtigt.

Summanden bestimmt, ob D_A größer oder kleiner als D ist. Für Systeme mit einer starken Ordnungstendenz, d.h. Systeme, in denen sich mehrere intermetallische Phasen bilden, ist $D_A < D$. Letzteres gilt, da in diesem Fall $\kappa < 0$ und $f'' > 0$ [122].

Die Rolle der Interdiffusion für die Phasenselektion ist auch von Thompson hervorgehoben worden [60]. Die Phasensequenz wird festgelegt über die absoluten und relativen Diffusivitäten der verschiedenen Phasen im binären System. Geht man beispielsweise von zwei Mischkristallen α und β aus und gilt weiterhin, dass die Diffusion von A in β groß gegenüber derjenigen von B in α ist, so werden die B -reichen Phasen bevorzugt. Während die Interdiffusion kontrolliert, welche Phasen möglich sind, legen die relativen Keimbildungsraten fest, welche Phasen tatsächlich gebildet werden [60]. Die Keimbildungsraten werden nicht nur über die treibende Kraft und entsprechende Barrieren definiert, sondern auch über die Diffusionsprozesse, die an der Bildung einer kritischen Clustergröße teilhaben. Ist beispielsweise die Selbstdiffusion des Wirtgitteratoms langsam verglichen mit der eindiffundierenden Atomsorte, so werden polymorphe Phasenumwandlungen und damit Phasen mit breiten Stabilitätsbereichen bevorzugt.

Ein erster experimenteller Beweis dafür, dass Keimbildungsprozesse die Phasenselektion dominieren, ist von Coffey et al. erbracht worden [123]. Sie zeigten, dass zwei exotherme Wärmetönungen in DSC-Messungen an Nb/Al Multischichten mit der Bildung von ein und derselben Phase korrelieren [123,124]. Zur Erklärung schlugen Coffey et al. einen zweistufigen Mechanismus vor. Demnach bildet sich in einem ersten Schritt (erste Wärmetönung) durch heterogene Keimbildung an den Grenzflächen die neue Phase. Diese Keime wachsen lateral entlang der Grenzfläche, bis sie zusammenstoßen und sich eine geschlossene Schicht ausgebildet hat. In der zweiten Stufe (zweite Wärmetönung) wächst diese Schicht dann senkrecht zu den ursprünglichen Grenzflächen. Dieser Reaktionsmechanismus ist in der Folge auch für andere Systeme nachgewiesen worden.

Im entsprechenden Modell werden für die atomaren Flüsse durch die Grenzfläche und in der Grenzfläche individuelle Flussgleichungen entwickelt [58]. Grundannahme ist, dass der Gradient im chemischen Potential μ_i die treibende Kraft für den Atomtransport der Atomsorte i darstellt. Für den Fluss in der Grenzfläche entlang der Koordinate x gilt:

$$J_i^I = -M_i \frac{\partial \mu_i^I}{\partial x} \quad (3.21)$$

mit μ_i^I und M_i dem chemischen Potenzial und der Grenzflächenmobilität der Komponente i in der Grenzfläche. Senkrecht durch die Grenzfläche entlang der Koordinate z ist der Fluss nun nicht mehr erhalten. Es muss zwischen einem Fluss in die Grenzfläche $J_i^{\alpha-I}$ und aus der Grenzfläche heraus $J_i^{I-\beta}$ unterschieden werden. Für diese gilt:

$$J_i^{\alpha-I} = T_i^{\alpha-I} \cdot (\mu_i^\alpha - \mu_i^I) \quad (3.22)$$

$$J_i^{I-\beta} = T_i^{I-\beta} \cdot (\mu_i^I - \mu_i^\beta) \quad (3.23)$$

T_i ist ein kinetischer Koeffizient für den Atomtransfer von α nach β . Aus der Bedingung, dass sich für ein Flächenelement in der Grenzfläche die transversalen und lateralen Flüsse aufheben müssen, wird eine Differenzialgleichung zur Ortsabhängigkeit der verwendeten Potentiale aufgestellt. Bei deren Lösung wird eine charakteristische Länge L_i definiert:

$$L_i = \sqrt{\frac{M_i}{T_i^{\alpha-I} + T_i^{I-\beta}}} \quad (3.24)$$

L_i legt die Distanz entlang der Grenzfläche fest, auf der, aufgrund des abfallenden chemischen Potenzials, der neu gebildete Keim als Senke für A und B wirkt. Damit wird die laterale Diffusion in der Grenzfläche bevorzugt und eine weitere Keimbildung in einer Distanz von L_i verhindert.

Coffey et al. entwickelten aus den chemischen Grenzflächenpotenzialen der Komponenten eine freie Enthalpiekurve G^I in der Grenzfläche [58]. Diese ist für zwei Zeiten t_1 und t_2 ($t_1 < t_2$) in einem binären Modellsystem in Abbildung 6 als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Außerdem sind die freien Enthalpiekurven der beiden Mischkristalle α und β sowie die zweier intermetallischer Phasen γ und δ eingezeichnet. Aufgrund einer starken Asymmetrie in der Interdiffusion, die oftmals in metallischen Systemen vorliegt, sind die Kurven G^I ebenfalls asymmetrisch. Aufgrund der Reduktion der freien Grenzflächenenthalpie G^I mit der Zeit wird zum Zeitpunkt t_2 die Phase γ stabilisiert. Keimbildung in der Grenzfläche zwischen α und β setzt ein. Interessant für die Phasenselektion ist weiterhin die Tatsache, dass, bedingt durch die Asymmetrie in G^I , nicht die Phase δ mit der global niedrigsten freien Enthalpie gebildet wird. Darüber hinaus ist anzumerken, dass die treibende Kraft Δg^{eff} zur *lokalen* Bildung von γ in der Grenzfläche signifikant abgesenkt ist gegenüber der treibenden Kraft Δg , die vorherrscht, wenn sich γ aus den Mischkristallen auf der *gesamten* Grenzfläche bilden würde. Demnach ist die Bildung einer kompakten Reaktionsschicht in der Grenzfläche nicht möglich. Letzteres ist die zu Anfang beschriebene experimentelle Beobachtung.

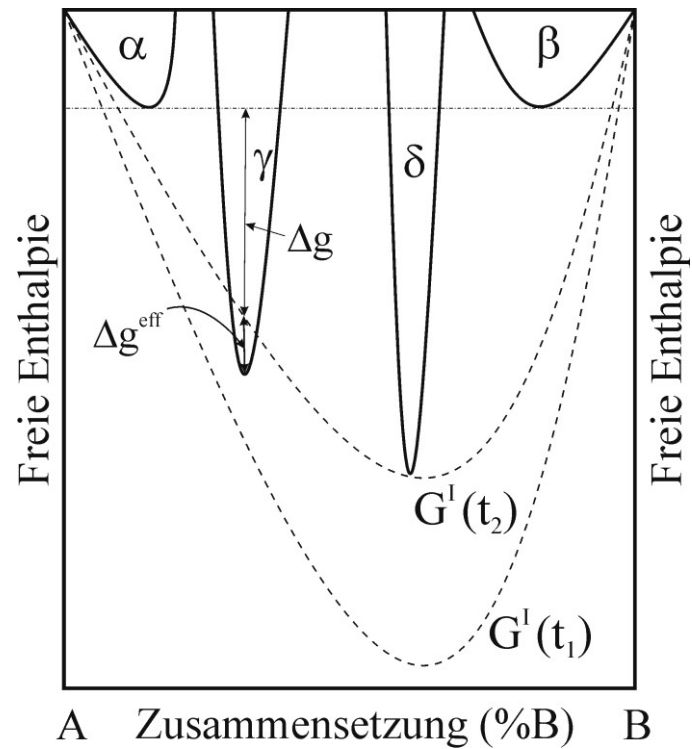


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Modells nach Coffey et al. [58]. Für die Phasenselektion zwischen den Phasen γ und δ an der Grenzfläche A/B beschreibt G^l die freie Enthalpie in der Grenzfläche. Deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist asymmetrisch und zeitabhängig. Betrachtet werden die Zeiten t_1 und t_2 mit $t_1 < t_2$. Erst zum Zeitpunkt t_2 entsteht eine treibende Kraft Δg^{eff} zur Phasenbildung von γ .

3.2. Selbstfortschreitende Reaktionen

Konventionelle Herstellungsmethoden für hochschmelzende Materialien, wie beispielsweise für Keramiken, Komposite aber auch intermetallische Phasen, sind meist aufwendig und kostspielig. Hochtemperaturöfen zum Erschmelzen der Legierungen müssen eingesetzt werden. Dies führt zu einem hohen Energieverbrauch. Eine Alternative bietet die sogenannte Verbrennungssynthese [125,126]. Diese Art der Werkstoffsynthese ist erstmals im Rahmen von pulvermetallurgischen Routen angewendet worden [127,128]. Ein Pulvergrünling - bestehend aus Edukten mit stark negativer Mischungsenthalpie - wird zur Reaktion gebracht. Ab einer charakteristischen Zündtemperatur reagieren die Edukte exotherm und die Temperatur der Probe erreicht während der Reaktion die zur Synthese notwendigen hohen Temperaturen. Interessant werden diese Prozesse dadurch, dass die Zündtemperatur signifikant niedriger ist als die zur eigentlichen Synthese benötigte Temperatur. Damit muss die Probe nur noch auf die Zündtemperatur und nicht mehr auf die Synthesetemperatur aufgeheizt werden [125].

Die Reaktionen lassen sich in zwei Typen unterteilen [129]. Wird die Probe global mit hohen Aufheizgeschwindigkeiten auf die Zündtemperatur gebracht, so erfasst die Reaktion die Probe als Ganzes. Man redet dann von *thermischer Explosion*. Wird die Probe nur lokal zur Reaktion gebracht, so stellt sich eine *selbstfortschreitende Reaktion* ein. Abbildung 7 zeigt schematisch die Situation einer Reaktion von A und B zu AB. Im Stadium der Zündung wird lokal die Reaktion $A + B \rightarrow AB$ gestartet. Anschließend findet ohne weitere externe Zündung der Reaktionsfortschritt durch die gesamte Probe statt.

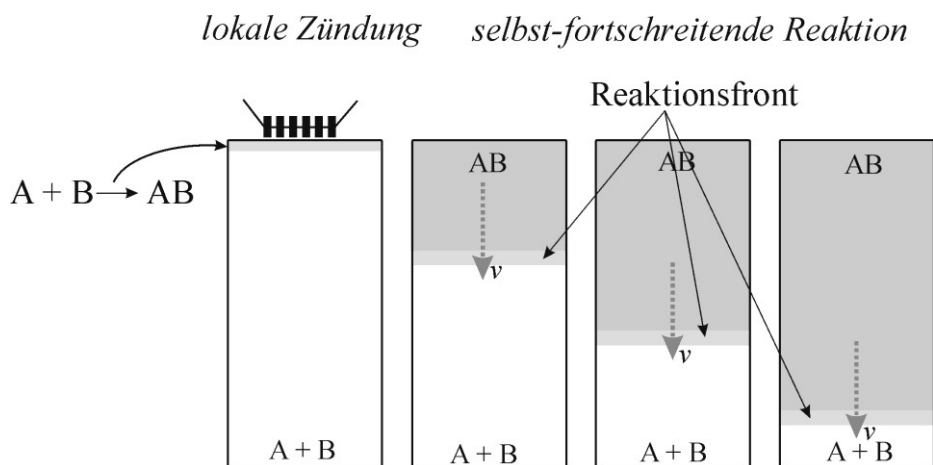


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer selbstfortschreitenden Reaktion. Die Elemente A und B reagieren zur Phase AB. Im Stadium der Reaktionszündung (links) reagieren A und B exotherm zu AB und bilden eine Reaktionszone (hellgrau) aus. Selbstfortschreitend erfasst diese mit der Geschwindigkeit v die gesamte Probe.

Während des Reaktionsfortschritts, bewegt sich eine Reaktionsfront, in der die Reaktion aus den Edukten zum Produkt umgesetzt wird, mit einer charakteristischen Geschwindigkeit v durch die Probe.

Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit dem Fall selbstfortschreitender Reaktionen in Ru/Al-Multischichten. Da die thermodynamischen Grundlagen und die daraus abgeleiteten Parameter zur Beschreibung der Reaktionen die gleichen sind und vom Pulver auf Multischichten übertragen werden können, werden diese zunächst in Abschnitt 3.2.1 für den Pulverfall dargestellt. Die Übersichtsartikel [63,125,126,130,131] dienen dafür als Referenz. Besonderheiten für metallische Multilagen sind in Abschnitt 3.2.2 zusammengefasst.

3.2.1. Grundlagen

Gegeben seien zwei Edukte A und B mit stark negativer Mischungsenthalpie. Werden die Reaktanten von der Ausgangstemperatur T_0 auf die Zündtemperatur T_{ig} erhitzt, so findet die exotherme Reaktion zu AB statt. Die Reaktionswärme erhöht die Temperatur in der Probe spontan auf die Reaktionstemperatur T_r . Nimmt man adiabatische Reaktionsbedingungen, d.h. thermische Isolation, an, so kann die maximal mögliche Reaktionstemperatur, die sogenannte adiabatische Temperatur T_{ad} berechnet werden. Hierzu seien die Vorgänge, die zur Reaktion führen und den anschließenden Fortschritt sichern, anhand des Enthalpie-Temperatur Diagramms in Abbildung 8 erläutert.

Um die Edukte von T_0 auf T_{ig} zu erwärmen, muss die Wärmemenge H_R aufgebracht werden. Vernachlässigt man Phasenumwandlungen, so gilt für H_R :

$$H_R = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i \cdot c_p(E_i) \cdot dT \quad (3.25)$$

$c_p(E_i)$ ist die spezifische Wärmekapazität des Eduktes E_i (hier A oder B) und n_i ist der entsprechende stöchiometrische Koeffizient. Bei T_{ig} wird die Reaktion gestartet und die Reaktionswärme $\Delta H = -[H_P + H_R]$ wird freigesetzt. H_P ist der Energiebetrag, der benötigt wird, AB von T_{ig} auf T_{ad} zu erwärmen. Für diesen gilt:

$$H_P = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}} \sum c_p(P) \cdot dT \quad (3.26)$$

$c_p(P)$ ist die spezifische Wärmekapazität des Produkts (hier AB).

In einem genügend großen Abstand zur Zündquelle stellt sich ein stationärer Zustand ein. Dort wird die Reaktionswärme ΔH ausschließlich dafür verwendet, um die unmittelbar angrenzenden nichtreagierten Bereiche zur Reaktion zu bringen. Der Vorgang beginnt von Neuem. Auf diese Weise schreitet die Reaktion aus A und B zu AB selbstständig durch die gesamte Probe fort.

Da die Reaktion oftmals bei Raumtemperatur, d.h. $T_0 = 25 \text{ C } (=293 \text{ K})$, gestartet wird und die Enthalpiewerte für Edukte und Produkte häufig für Raumtemperatur tabelliert sind, kann unter Verwendung der Definition von ΔH und Gleichung (3.25) und (3.26) T_{ad} berechnet werden:

$$\Delta H(298) + \int_{298\text{K}}^{T_{ad}} c_p \cdot dT = 0 \quad (3.27)$$

Empirisch ist beobachtet worden, dass für selbstfortschreitende Reaktionen $T_{ad} \geq 1527 \text{ °C}$ (1800 K) [63,125,126].

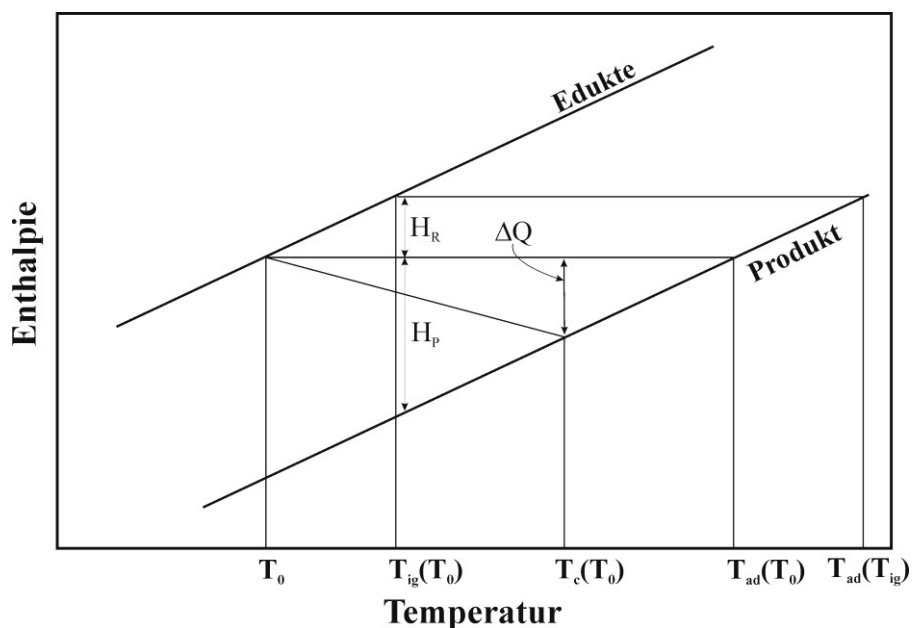


Abbildung 8: Thermodynamische Beschreibung der selbstfortschreitenden Reaktion. Gezeigt ist die Enthalpie als Funktion von der Temperatur für die Edukte und das Produkt. Phasenumwandlungen werden nicht berücksichtigt. Die Wärmemenge H_R erhitzt die Edukte von T_0 auf T_{ig} . Bei T_{ig} findet die exotherme Reaktion statt. H_P ist die Wärmemenge, um die Temperatur des Produkts auf die adiabatische Temperatur T_{ad} zu erhöhen. Unter nicht-adiabatischen Bedingungen wird die Wärmemenge ΔQ abgegeben und die Temperatur von T_{ad} auf T_c abgesenkt.

Zwei Effekte auf den Wert von T_{ad} sind wichtig anzumerken [63]. Erstens ist T_{ad} von T_0 abhängig und muss immer mit angegeben werden. So zeigt Abbildung 8, dass eine Temperaturerhöhung von T_0 auf T_1 zu einer entsprechenden Erhöhung in T_{ad} von $T_{ad}(T_0)$ auf

$T_{ad}(T_1)$ führt. Zweitens sind in Gleichung (3.27) keine Phasenumwandlungen berücksichtigt. Durch Addition der Umwandlungsenthalpien auf der linken Seite von Gleichung (3.27) können diese berücksichtigt werden.

Selbstfortschreitende Reaktionen werden oftmals an Umgebungsatmosphäre durchgeführt, sodass die Reaktionsbedingungen nicht-adiabatisch sind. Wärme wird von der Reaktionsfront an die Umgebung und die umgebenden Edukte abgegeben. Die Reaktionstemperatur T_r , die Frontgeschwindigkeit v sowie deren Stabilität sind stark von der Wärmeentwicklung und der Art der Wärmedissipation der Reaktionsfront beeinflusst. Folglich ist zu erwarten, dass sich diese Parameter unter nicht-adiabatischen Reaktionsbedingungen ändern [63]. In Abbildung 8 ist schematisch verdeutlicht, wie ein Wärmeverlust ΔQ an die Umgebung zu einem Absenken in der Temperatur von T_{ad} auf T_r führt. Daher gilt allgemein, dass $T_r \leq T_{ad}$ ist. T_{ad} kann damit als obere Grenze der Reaktionstemperatur angenommen werden.

Um ein grundlegendes Verständnis über die Reaktion und die zu Grunde liegenden Mechanismen zu gewinnen, muss die Reaktionsfront im Detail betrachtet werden. Abbildung 9 a) skizziert eine ebene Reaktionsfront, die sich entsprechend der Ausbreitungsrichtung bewegt. Eine konstante Geschwindigkeit wird angenommen. Abbildung 9 a) zeigt neben der Temperaturverteilung die räumliche Verteilung der Wärmeentwicklungsrate ϕ sowie den Grad der Umwandlung X . Die Breite der Reaktionsfront χ wird über die Länge, auf der die Reaktion vollständig abgelaufen ist ($X = 1$) bzw. auf der die Temperatur von T_{ig} auf T_c angestiegen ist, bestimmt. Außerdem kann eine Wärmeeinflusszone vor der Front definiert werden. Hier werden die Edukte von T_0 auf T_{ig} erwärmt und zur Reaktion gebracht. Ab T_{ig} steigt ϕ stark von 0 auf ein Maximum an. Eine solche Struktur der Reaktionsfront mit relativ kleinem χ ist charakteristisch für Reaktionen, die vollständig ablaufen. Es liegen niedrige Aktivierungsenergien zur Reaktion vor.

Die Dynamik einer Reaktion, wie sie in in Abbildung 9 dargestellt ist, wird über die eindimensionale Lösung der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung beschrieben. Eine zusätzliche Wärmequelle, die die Reaktion repräsentiert, muss berücksichtigt werden, sodass letztlich gilt [63]:

$$c_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Delta H \cdot \rho \cdot \frac{\partial f(\eta)}{\partial t} \quad (3.28)$$

ρ und λ ist die Dichte bzw. die Wärmeleitfähigkeit des Produkts. ΔH und $\partial f(X)/\partial t$ bezeichnen die Reaktionswärme und die Reaktionsrate. T ist die Temperatur und t die Zeitkoordinate. In Gleichung (3.28) sind Wärmeverluste durch Strahlung, Konvektion und Leitung nicht berücksichtigt.

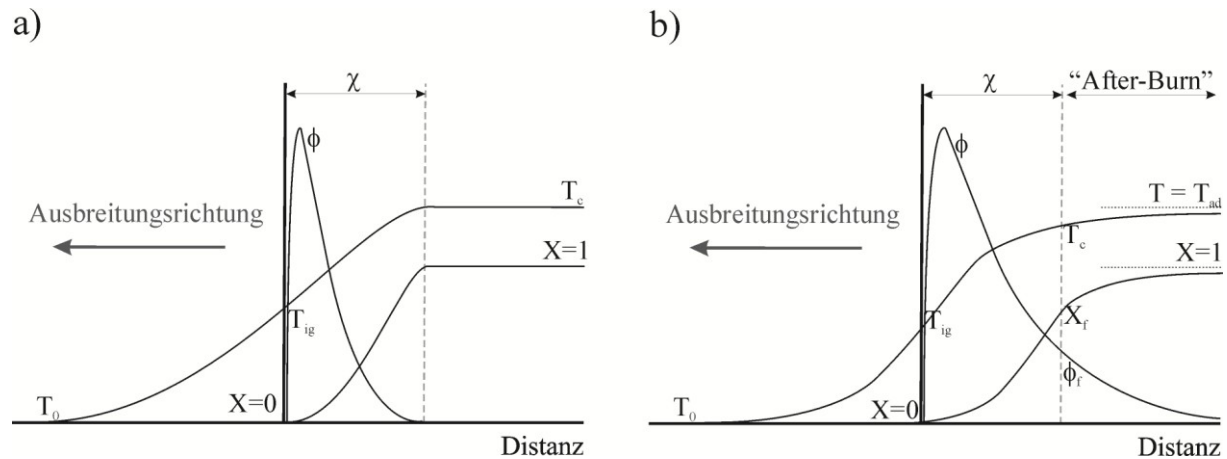


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Temperatur T , des Umwandlungsgrads X und der Rate der freigesetzten Wärmemenge ϕ im Bereich der Reaktionsfront der Breite χ mit der eingezeichneten Ausbreitungsrichtung. a) zeigt die Situation ohne und b) den Verlauf mit einer Zone des „After-Burns“.

Unter den Annahmen eines Temperaturprofils entsprechend Abbildung 9 a) sowie einer arrheniusförmigen Reaktionskinetik lässt sich ein Ausdruck für die Frontgeschwindigkeit ableiten. Wird der Bereich der Front homogenisiert, so gilt für v [132-134]:

$$v^2 \sim \frac{RT_c^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right) \quad (3.29)$$

R ist die ideale Gaskonstante und E die Aktivierungsenergie der Reaktion. Anhand von Gleichung (3.29) lässt sich die Korrelation von Reaktionstemperatur T_c und v erkennen. Je höher T_c , desto höher die Geschwindigkeit. Durch die Homogenisierung im Bereich der Reaktionsfront ist es jedoch nicht möglich, den Einfluss der Größe der Edukte (im Falle von Pulversystemen der Partikelgröße oder im Falle von Schichtsystemen die Schichtdicke) zu berücksichtigen. Die Annahme von diffusionskontrollierten Prozessen anstelle von reaktionskontrollierten Mechanismen löst dieses Problem [134]. Zur Lösung von Gleichung (3.28) muss eine Annahme über die Geometrie der Edukte getroffen werden. Aldushin et al. [135] und später Armstrong [136] leiteten unter der Annahme eines Multischichtsystems erstmals folgenden Zusammenhang zwischen v , der Schichtdicke 2δ und T_r ab:

$$v^2 \sim \frac{1}{\delta^2} \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \quad (3.30)$$

D_0 ist der Arrhenius-Frequenzfaktor der Diffusion. Entsprechend Gleichung (3.30) sind die Geschwindigkeit und die Partikelgröße bzw. Schichtdicke reziprok korreliert.

Die in Abbildung 9 a) schematisch dargestellte Struktur der Reaktionsfront hat eine vollständige, d.h. eine kinetisch ungehemmte, Reaktion angenommen. Sind hingegen Reaktionen stark kinetisch kontrolliert, so führt dies zu einer Aufweitung der Reaktionszone und zu der in Abbildung 9 b) gezeigten Frontstruktur [135,137-139]. Der Verlauf im Umwandlungsgrad X zeigt, dass die Reaktion nicht vollständig im Bereich der Reaktionsfront ist ($X < 1$ im Bereich der Front). Die Reaktion findet nur bis zum Bruchteil X_f in der Front statt. Außerhalb schließt sich ein Bereich an („After-Burn“), in dem die Reaktion andauert und die Temperatur weiter ansteigt. Im Gegensatz zur Situation in Abbildung 9 a) setzt sich die Funktion der Wärmebildung ϕ aus zwei Komponenten zusammen: eine, die qualitativ gleich zu derjenigen für vollständige Reaktionen ist, und eine zweite, die eine Abklingfunktion ab ϕ_f hinter der Front beschreibt. Merzhanov konnte zeigen, dass in diesem Fall die Geschwindigkeit entsprechend Gleichung (3.29) über die Temperatur T_f bei ϕ_f bestimmt wird und nicht über T_{ad} oder T_c [140].

3.2.2. Reaktionen in metallischen Multischichten

1986 berichtete Floro erstmals über selbstfortschreitende Reaktionen in nanoskaligen Rh/Si-Multischichten [141]. Nanometrische Multilagungen stellen eine neue Klasse reaktiver Systeme dar. Übersichtsartikel sind beispielsweise [22,23,142]. Multischichten bestehen aus einer Vielzahl übereinander abgeschiedenen, chemisch unterschiedlichen Einzelschichten. Oftmals wird ein Übergangsmetall mit einem Leichtmetall kombiniert. Die Materialchemie ist ein entscheidender Parameter zur Steuerung der freigesetzten Wärmemenge, Wärmerate (Geschwindigkeit) und Reaktionstemperatur. Außerdem können die physikalischen und mechanischen Eigenschaften durch gezielte Einstellung der finalen Phasenzusammensetzung eingestellt werden. Zu diesem Zweck sind eine Vielzahl binärer metallischer Systeme untersucht worden. Dazu zählen Ni/Al [28-31], Co/Al [32], Pt/Al [33], Ti/Al [34], Ni/Ti [35,36], Ni/Zr [37], Nb/Si [38], Y/Au [39], Y/Cu [39], Y/Ag [39], Sc/Au [39], Sc/Ag [39], Sc/Cu [39]. Das Ni/Al-System ist dabei am besten erforscht.

Die Subschichten sind nur bis zu maximal einigen hundert Nanometern dick, sodass die Diffusionsdistanzen sehr kurz sind. Verglichen mit der Pulversituation, in der minimale Partikelgrößen von einigen Mikrometern vorliegen, können die Atome schneller reagieren. Die Heterogenität auf Nanoskala führt zu einer gesteigerten Reaktivität. Nanometrische

Multschichten entwickeln ihre Wärme schneller, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist höher, verglichen mit Pulversystemen. Die Reaktionstemperatur ist jedoch abgesenkt [142].

Die treibende Kraft für selbstfortschreitende Reaktionen ist die Reduktion der atomaren Bindungsenergien. Betrachtet werde eine metallische Multilage aus den Metallen A und B [23]. Abbildung 10 a) zeigt schematisch den Aufbau. Wird die Multischicht auf der linken Seite zur Reaktion gebracht, so findet dort atomare Durchmischung statt. Die Atome diffundieren senkrecht zu den individuellen Schichten (siehe Abbildung 10 b)). $A-A$ und $B-B$ Bindungen werden während der Reaktion durch $A-B$ -Bindungen ersetzt. Bedingt durch diese Prozesse wird die atomare Bindungsenergie reduziert.

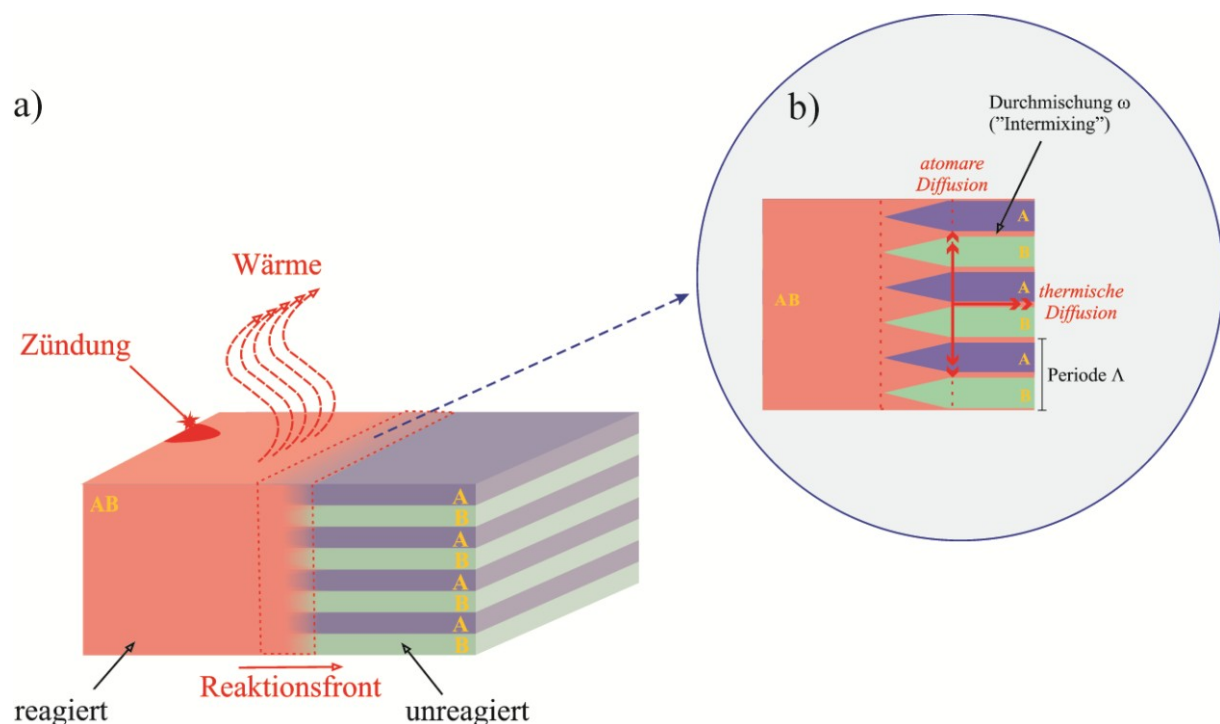


Abbildung 10: Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse während der selbstfortschreitenden Reaktion im Bereich der Reaktionsfront in einer Multischicht. **a)** Nach lokaler Zündung bewegt sich die Reaktionsfront durch die Multilage und setzt Reaktionswärme frei. **b)** Unmittelbar vor der Reaktionsfront findet atomare Diffusion senkrecht und thermische Diffusion parallel zu den Grenzflächen statt. Die „as-deposited“ Multischichten sind durch die Durchmischungszone der Breite ω und die Periode Λ charakterisiert.

Diese Energieerniedrigung wird als Reaktionswärme frei, die parallel zu den Einzelschichten durch thermische Diffusion in nicht-reagierte Bereiche transportiert wird. Die maximale Reaktionswärme ist durch die Bildungsenthalpie der Phase AB gegeben [22,23]. Der Wärmetransport induziert seinerseits atomare Durchmischung unmittelbar vor der Front. Bildet sich die Wärme in der Reaktionszone aufgrund atomarer Diffusion schneller, als dass sie von der Front durch thermische Diffusion abgeleitet wird, so ist die Reaktion selbstfortschreitend. Es besteht ein Ratengleichgewicht zwischen chemischer Durchmischung

senkrecht und Wärmeabtransport parallel zu den Einzelschichten. Hinter der Reaktionsfront kühlt die Multischicht in einer charakteristischen Zeit von Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur ab. In diesem Zeitraum gibt die Folie Energie in Form von Wärme ab [23].

Abbildung 10 b) skizziert weitere Charakteristika reaktiver Multischichten. Die Doppelschichtdicke wird als Periode λ bezeichnet. Weiterhin existiert an den Grenzflächen A/B bereits im nicht-reagierten Zustand eine Durchmischungszone der Breite ω . Diese Zone entsteht während des Abscheideprozesses der Multilage. Diese Durchmischung führt zu Wärmeverlusten schon im „as-deposited“ Zustand und reduziert die gespeicherte chemische Energie in der Schicht. Wird das „Intermixing“ thermisch induziert, so entsteht eine Variation in ω über die Dicke der Multischicht. Die Durchmischung wird für die zuerst abgeschiedenen Einzelschichten stärker ausgeprägt sein verglichen mit derjenigen zwischen den zuletzt deponierten. Die Begründung dafür ist die längere Zeit zur Interdiffusion im Falle der untersten Lagen. Diese Differenzen sind jedoch bisher noch nicht experimentell beschrieben worden. Vielmehr wird ein mittlerer Grad der Durchmischung angenommen. Das Intermixing hat entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsdynamik besonders bei kleinen Werten von λ (siehe Diskussion der Reaktionsgeschwindigkeit) [22].

Bewegt sich die Reaktionsfront durch die Multischicht, so führt das Freisetzen von Reaktionswärme ΔH unmittelbar hinter der Reaktionszone (siehe Abbildung 10 a)) zu einer Erwärmung auf die Reaktionstemperatur T_r . Ihr Wert wird über ΔH , c_p und die dissipierte Wärmemenge ΔQ festgelegt. Außerdem hängt T_r vom Aggregatzustand des Produktes ab. Ist das Produkt während der Reaktion vollständig im festen Zustand, so können Wärmeverluste aufgrund eines endothermen Fest/Flüssig-Übergangs vernachlässigt werden. T_r kann dann über die Formel $T_0 - (\Delta H + \Delta Q)/c_p$ abgeschätzt werden. Ist ΔH jedoch groß genug, um in den Zweiphasenzustand fest/flüssig zu gelangen, so ist T_r gleich dem Schmelzpunkt T_m des Produkts. Kleine Änderungen in ΔH durch Intermixing haben in diesem Fall einen geringen Einfluss auf T_r . Eine derartige Variation führt vielmehr zu einer Änderung des Schmelzphasenanteils. T_r ist damit unabhängig von λ . Experimentell ist dies für Ni/Al-Multilagen nachgewiesen worden. Die Reaktion zu NiAl_3 oder NiAl erzeugt jeweils genügend Wärme, um das Produkt teilweise aufzuschmelzen. Es stellt sich jeweils eine λ -unabhängiges T_r ein. Ist ΔH so groß, dass das Produkt vollständig aufgeschmolzen wird, so muss dessen Schmelzwärme ΔH_m berücksichtigt werden. T_r wird dann über $T_0 - (\Delta H + \Delta Q + \Delta H_m)/c_p$ festgelegt [22].

3.2.3. Analytische und numerische Modelle

Experimente an reaktiven Multischichten zeigen, dass, je nach System und Multischichtgeometrie, die Frontgeschwindigkeit v Werte zwischen 0,1 und 100 m/s annehmen kann [33,38]. v ist eng korreliert mit der Reaktionswärme, der Reaktionstemperatur und den Phasenumwandlungen. Demnach geben quantitative Interpretationen der Reaktionsgeschwindigkeiten einen Einblick in die zu Grunde liegenden Mechanismen.

Zur Untersuchung der verschiedenen Einflüsse auf den Wert von v sind zu diesem Zweck empirische [30,143], analytische [29,134,136,144,145] und numerische [146-151] Modelle entwickelt worden. Neuste Ansätze simulieren die atomaren Prozesse mittels Molekulardynamik [62,152]. In dieser Arbeit wird auf empirische, analytische und numerische Modelle zurückgegriffen, die im Folgenden beschrieben werden.

Abbildung 11 stellt den typischen Verlauf von v als Funktion von Λ am Beispiel einer Ni/Al-Multilage dar [146]. Zunächst seien nur die experimentell ermittelten Werte von v betrachtet. Für $\omega = 2 \text{ nm}$ steigt zunächst v mit Verringerung von Λ an. Dieses Verhalten kann über die Reduzierung der Diffusionswege bei kleinerem Λ erklärt werden. Kürzere Diffusionsdistanzen ermöglichen eine raschere Durchmischung der Atome. Die Wärme wird mit einer höheren Rate freigesetzt und steigert so die Reaktionsgeschwindigkeit.

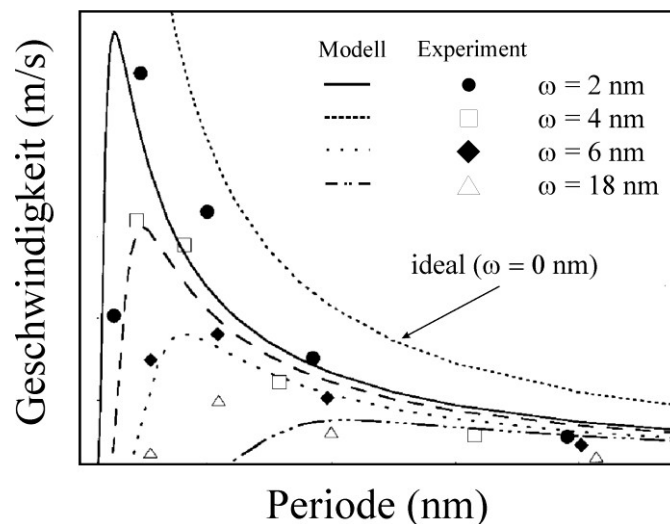


Abbildung 11: Gemessene und modellierte Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Periode für Ni/Al-Multischichten entsprechend [146]. Wärmeverluste werden nicht angenommen. Der Einfluss der Breite der Durchmischung ω äußert sich in einer Abnahme der Geschwindigkeit und einer Verschiebung der Maximalgeschwindigkeit zu höheren Perioden.

Ab einem charakteristischem Wert von Λ ist jedoch ein drastischer Rückgang in v zu verzeichnen. Diese Reduktion bei kleinen Perioden ist ein Resultat der Durchmischung an den Grenzflächen. Besteht die Durchmischungszone beispielsweise aus einem Mischkristall, so wird schon im as-deposited Zustand der Multischicht die maximal mögliche Reaktionswärme um den Betrag der Mischungsenthalpie abgesenkt. Nimmt man ein konstantes Intermixing für alle Perioden an, so wird der Durchmischungseffekt ausgeprägter mit kleinerem Λ . Demnach sinkt die gespeicherte Energie mit abnehmendem Λ . Diese Energie ist in Abschnitt (3.2.1) als Triebkraft für die Reaktion definiert worden, sodass mit Λ die Triebkraft zur Reaktion sinkt. Letzteres verringert v bei kleinem Λ .

Unter der Annahme, dass v davon abhängt, wie schnell die atomare Diffusion senkrecht und die thermische Diffusion parallel zu den Einzelschichten verläuft, ist ein erstes analytisches Modell zur generellen Beschreibung der steigenden Geschwindigkeit mit sinkendem Λ für die Multischichtgeometrie entwickelt worden. Aldushin et al. [135] und später Armstrong [136,139] koppelten die Wärmeleitungsgleichung

$$c_p \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt} - c_p \cdot \rho \cdot \lambda \cdot \frac{d^2T}{dx^2} = \frac{d\Delta H}{dt} \quad (3.31)$$

mit der Diffusionsgleichung

$$\frac{dc}{dt} - \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) = 0 \quad (3.32)$$

c und D beschreiben die Konzentration und den Diffusionskoeffizienten. Wird angenommen, dass die Rate der Wärmeentwicklung dQ/dt linear proportional zu den Änderungen in der Zusammensetzung dc/dt ist, so kann für die Geschwindigkeit v folgender Ausdruck abgeleitet werden [136,139]

$$v^2 = 3 \cdot \frac{D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \cdot \frac{RT_r}{E} \cdot \lambda}{\delta^2 \cdot \frac{T_r - T_0}{T_r}} \quad (3.33)$$

Hierbei gilt $4\delta = \Lambda$. Gleichung (3.33) ist unter der Annahme hergeleitet worden, dass die Reaktion adiabatisch verläuft und das T_r konstant ist. Entsprechend Gleichung (3.33) verläuft v umgekehrt proportional zur Periode. Die als „ideal“ gekennzeichnete Kurve in Abbildung 11 verwendet dieses Modell zur Anpassung der Daten. Der allgemeine Trend bei hohen Perioden wird wieder gegeben. Zu niedrigen Perioden weichen Modell und Experiment stark

voneinander ab und erfassen das tatsächliche Verhalten nicht mehr. Diese Differenz entsteht dadurch, dass die Durchmischung nicht berücksichtigt wird ($\omega = 0$).

Barbee und Weihs entwickelten 1996 auf Grundlage der obigen theoretischen Aspekte und der experimentellen Befunde ein empirisches Modell zur Berücksichtigung des Intermixing Effektes [143]. Gavens et al. verfeinerten dieses Modell 2000 [30]. Demnach gilt:

$$v = \frac{1}{\delta} \cdot \left(A - A' \cdot \frac{2\omega}{\delta} \right) \quad (3.34)$$

A ist eine Konstante, die sich aus den Größen der atomaren Diffusion, thermischen Leitung, Dichte und Wärmekapazität des Produkts zusammensetzt. A' ist ähnlich für die Durchmischungsphase definiert. Mit Gleichung (3.34) ist es erstmals gelungen, auch die Geschwindigkeiten bei niedrigem A zu erfassen.

Ein erstes analytisch Modell ist von Mann et al. abgeleitetes worden [29]. Auch hier findet eine Kopplung von Wärme- und Diffusionsgleichung (Gleichungen (3.31) und (3.32)) statt. Das Zusammensetzungsprofil über die Multischichtperiode wird entsprechend Abbildung 12 beschrieben. Für die reine Komponente A wird die Zusammensetzung c als 1 definiert. Entsprechend wird diejenige für B auf -1 festgesetzt. An den Grenzflächen existiert eine Durchmischungszone der Breite $4\omega' = \omega$. Innerhalb dieser Zone sei eine lineare Zusammensetzungsvariation von reinem B ($c = -1$) zu reinem A ($c = 1$) angenommen. Vollständige Durchmischung liegt bei einem Wert von $c = 0$ vor.

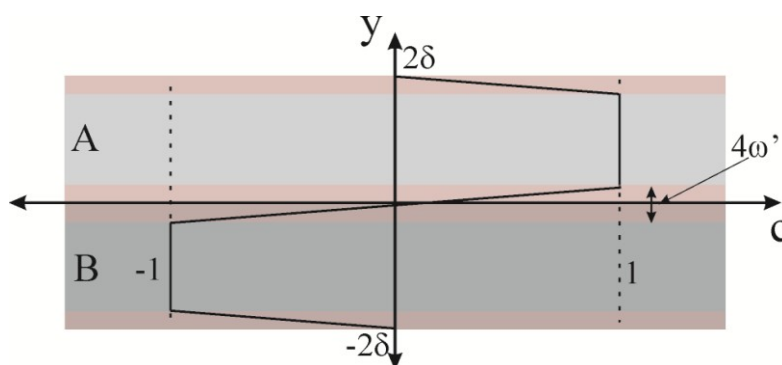


Abbildung 12: Schematischer Querschnitt durch eine Multilage auf einer Distanz von einer Periode $\Lambda = 4 \cdot \delta$. In relativen Konzentrationen c der Elemente A und B variiert die Zusammensetzung linear zwischen -1 (reines B) und 1 (reines A) im Bereich $4\omega'$ der Durchmischungszone

Damit wird c über folgende Funktion beschrieben:

$$\begin{aligned} c &= 1, \text{ wenn } 2\omega \leq y \leq \delta \\ c &= y/2\omega, \text{ wenn } -2\omega < y < 2\omega \\ c &= -1, \text{ wenn } -\delta < y \leq -2\omega \end{aligned} \quad (3.35)$$

Auf Grund der Multischichtgeometrie und der Periodizität von Gleichung (3.35) wird das Konzentrationsprofil c als Fourierreihe mit den Fouriereigenwerten

$$\alpha_i = \frac{i\pi}{2\delta} \quad (3.36)$$

$$k_i = \frac{1}{2\delta} \cdot \int_{-2\delta}^{2\delta} c(y) \cdot \sin(\alpha_i y) dy \quad (3.37)$$

erfasst. Mit Hilfe dieser Zusammensetzungsfunktion wird in der Diffusionsgleichung (3.32) der Intermixing Effekt berücksichtigt. In der Wärmeleitungsgleichung (3.31) wird dieser über die Einführung der Funktion $\Delta(c)$ angenähert. $\Delta(c)$ beschreibt den Wärmeverlust beim Übergang von den reinen Elementen A und B zu einem Mischkristall der Konzentration c . Ein Vergleich mit Experimenten zeigt, dass $\Delta(c)$ über ein parabolisches Gesetz mit c korreliert ist. Demnach wird angenommen, dass $\Delta(c) = -c_p \cdot \rho \cdot (T_{ad} - T_0) \cdot c^2$. Im Folgenden werden die Diffusionsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung unter der Annahme gekoppelt, dass sich die Reaktionsfront konstant mit der Geschwindigkeit v parallel zu den Einzelschichten ausbreitet. Die entstehenden Differentialgleichungen können dann analytisch gelöst werden. Für v gilt dann [29]:

$$v^2 = \left(\sum_{n=\text{ungerade}} \frac{k_i^2}{\alpha_i^2} \right)^{-1} A \cdot \frac{4 \cdot \lambda^2 \cdot R \cdot T_r^2}{E \cdot (T_{ad} - T_0)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \quad (3.38)$$

Gleichung (3.38) ist eine Verallgemeinerung von Gleichung (3.33). Der Effekt der Durchmischung und die Periodenabhängigkeit sind implizit durch die Fouriereigenwerte in dieser Gleichung enthalten. Gleichung (3.38) erlaubt, die reziproke A -abhängigkeit bei hohen Perioden sowie den ansteigenden Einfluss der Durchmischung bei kleinen Perioden für verschiedenen Grade der Durchmischung zu modellieren (siehe Abbildung 11). Abbildung 11 zeigt im Experiment, dass ein stärkeres Intermixing (größeres ω) global die

Geschwindigkeiten reduziert. Außerdem wird der kritische Wert von Λ , bei dem v maximal ist, zu höheren Werten in Λ geschieht. Diese Tendenzen gibt Gleichung (3.38) korrekt wieder. Demnach kann angenommen werden, dass eindimensionale atomare Diffusion den Reaktionsfortschritt dominiert und dass die gespeicherte chemische Energie ein kritischer Parameter ist [29].

Während die generellen Tendenzen der Geschwindigkeiten erfasst werden, gibt das Modell nicht die vollständige Komplexität der Vorgänge in der Reaktionsfront wieder. Diese Situation entsteht dadurch, dass zur analytischen Lösung der Differenzialgleichung vereinfachende Annahmen getroffen werden müssen. So ist von stationären Reaktionsbedingungen ausgegangen worden. Es ist aber experimentell an Pulverproben gezeigt worden, dass auch nicht-stationäre Reaktionsmodi existieren [39,63]. Zudem werden die ablaufenden Phasenumwandlungen oder die Wärmedissipation in die Umgebung nicht berücksichtigt. Außerdem können keine Aussagen über die Dimension χ der Reaktionszone (siehe Abbildung 9) getroffen werden. Zuletzt sind die physikalischen Parameter der atomaren sowie der thermischen Diffusion als zusammensetzungsunabhängig angenommen. Allgemein ist jedoch bekannt, dass beispielsweise Diffusionsprozesse stark von der Zusammensetzung beeinflusst werden. Diese den analytischen Modellen inhärenten Beschränkungen können in numerischen Modellen teilweise fallen gelassen werden, sodass ein detaillierteres Verständnis über die Reaktionsmechanismen und -charakteristika entwickelt werden kann [23].

Zu diesem Zweck sind in den vergangenen 15 Jahren ein- und dreidimensionale numerische Modelle für reaktive Multischichten entwickelt worden [146-151]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein eindimensionales Modell angewendet. Daher wird sich im Folgenden auf die Erkenntnisdarstellung der eindimensionalen Modelle beschränkt. Auf die detaillierte Beschreibung der Implementierung und Programmierung wird dabei verzichtet. Ausgangspunkt der Simulationen ist wieder die Lösung der Diffusions- (Gleichung (3.32)) und Wärmeleitungsgleichung (Gleichung (3.31)). Es wird generell angenommen, dass sich die Reaktionsfront parallel zu den Einzelschichten ausbreitet. Zur Lösung der Gleichungen (3.31) und (3.32) wird das Problem innerhalb einer Multischichtperiode diskretisiert und über einen finite Differenzen Ansatz unter gegebenen Randbedingungen gelöst. Auch die numerischen Modelle arbeiten unter vereinfachenden Annahmen. Häufig wird die atomare Diffusion über einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Außerdem werden Temperaturvariationen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung vernachlässigt.

Trotz dieser Annahmen legen diese Modelle weitere Details hinsichtlich des Reaktionsmechanismus offen. Neben der übereinstimmenden Simulation der Geschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen, verglichen mit den experimentellen Daten, werden erstmals systematische Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Wärmedissipation möglich [147]. Wärmeverluste reduzieren die Werte der Frontgeschwindigkeiten. Offen ist die Frage, ob Wärmestrahlung oder Wärmeleitung überwiegt. Es konnte gezeigt werden, dass Strahlungsverluste für den Fall hoher Frontgeschwindigkeiten ($> 1\text{ m/s}$) und hoher Multischichtdicken vernachlässigbar sind. Für das Ni/Al-System ist gezeigt, dass bis zu einer Gesamtschichtdicke von etwa $10\ \mu\text{m}$ eine konstante mittlere Geschwindigkeit vorliegt. Für dünnere Multilagenn reduziert sich die Geschwindigkeit nicht linear. So fällt v im Falle einer Multischichtdicke von $4\ \mu\text{m}$ nur um 6 % ab, während für eine Gesamtdicke von $1,6\ \mu\text{m}$ v bereits um 29 % abgesunken ist. Wärmeleitungseffekte sind generell signifikanter ausgeprägt [146]. Liegen instationäre Reaktionen vor, so hat eine Veränderung in der Wärmeleitung auch einen entscheidenden Einfluss auf dessen Ausprägung [147].

3.3. Phasenbildung – Festkörper- gegenüber selbstfortschreitender Reaktion

Der signifikante Unterschied in den experimentellen Bedingungen zur Untersuchung der Phasenbildung in Festkörperumwandlungen (Abschnitt 3.1) einerseits und in selbstfortschreitenden Reaktionen (Abschnitt 3.2) andererseits ist die Aufheizgeschwindigkeit. Während erstere mit Aufheizgeschwindigkeiten zwischen maximal $1 - 2\ \text{°C/s}$ untersucht werden, so stellen sich im Falle der letzteren maximale Aufheizgeschwindigkeiten von $10^6\ \text{K/s}$ ein. Inwiefern diese drastischen Änderungen in den Aufheizgeschwindigkeiten die Phasenbildung beeinflusst, wird im Folgenden dargelegt.

Mit Abstand am besten erforscht ist für beide Situationen das System Ni/Al. Außerdem kann dieses Materialsystem als Referenz für Ru/Al herangezogen werden, da sich in beiden Systemen für eine 1:1 Stöchiometrie (nur diese ist relevant für die vorliegende Arbeit) eine B2 Phase einstellt. Zunächst sei auf die Phasensequenz während der Festkörperreaktionen eingegangen.

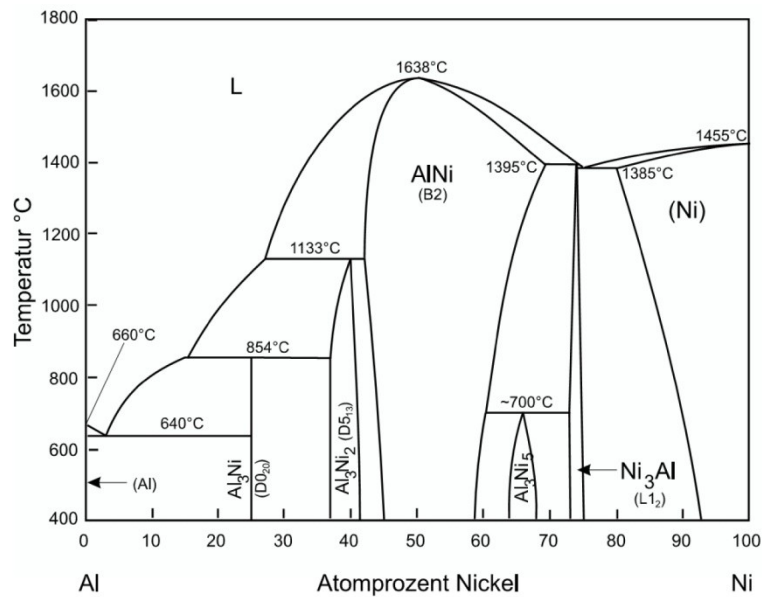


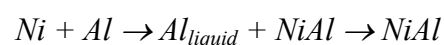
Abbildung 13: Gleichgewichtsphasendiagramm des Ni/Al-Systems [74]. Insgesamt existieren fünf bis Raumtemperatur stabile intermetallische Phasen sowohl auf der Al- als auch auf der Ni-reichen Seite.

Für kleine Multischichtperioden Λ (≈ 10 nm) ist in verschiedenen Studien gezeigt worden, dass die Phasensequenz wenig komplex ist. Die der Gesamtstöchiometrie der Multilage entsprechende Gleichgewichtsphase stellt sich direkt ein. Für Ni:Al = 1:3 bildet sich NiAl₃ [28,51,153] und für Ni:Al = 1:1 NiAl [51,154] (siehe Abbildung 13). In diesen Fällen wird angenommen, dass in der Durchmischungszone Ni und/oder Al verbraucht werden. Dadurch sinkt die Al-Konzentration soweit ab, dass Al-reiche Phasen nicht mehr gebildet werden können. Neuere Studien von Michaelsen et al. [153], Barmak et al. [155] und von Jeske et al. [156] zeigen einen signifikanten Einfluss der Korngröße auf die Umwandlungen. So zeigten sie, dass sich für verdampfte Schichten mit grobem Korn zuvor eine metastabile Phase mit einer Zusammensetzung zwischen 60 und 63 at.% Al bilden kann. Für gesputterte Schichten bildet sich hingegen direkt die Gleichgewichtsphase. Der Einfluss der Mikrostruktur wird entsprechend dem Modell von Gösele und Tu (siehe Abschnitt 3.1.3) erklärt.

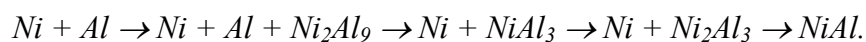
Für höhere Λ ist eine komplexere Phasensequenz zu beobachten, die mit der Bildung einer Al-reichen Phase beginnt [28,51,52,154,155,157]. Abhängig von der gewählten Abscheidetechnik variiert diese Phase. Über Verdampfungsstechniken abgeschiedene Multischichten zeigen als erste Phase NiAl₃. Ma et al. beobachten für die Phasenbildung von NiAl₃ zwei Wärmetönungen im DSC-Experiment [28]. Ein zweistufiger Mechanismus, wie er in Abschnitt (3.1.4) entwickelt worden ist, wird auch hier angenommen. Zunächst findet in den Grenzflächen initiale Keimbildung mit anschließendem Wachstum entlang der Grenzfläche statt. Im zweiten Schritt wächst NiAl₃ senkrecht zu den Grenzflächen. In

sputterdeponierten Schichten bildet sich hingegen zuerst die metastabile Ni_2Al_9 Phase, bevor sich die Gleichgewichtsphase $NiAl_3$ einstellt [51,52]. Blobaum et al. erklären die Bildung der Ni_2Al_9 Phase über die Keimbildung in einem Konzentrationsgradienten [52]. Es wird angenommen, dass Interdiffusion der Phasenbildung vorausgeht (siehe Abschnitt 3.1.4). Keimbildung einer Phase ist genau dann möglich, wenn in der Durchmischungszone eine entsprechende mittlere Konzentration eingestellt wird, die der Stöchiometrie der Phase entspricht. Zusätzlich muss zur Phasenbildung die Strecke, auf der sich diese Zusammensetzung verteilt, größer als der kritische Keimradius sein. Diejenige Phase, für die diese Bedingungen zuerst erfüllt sind, bildet sich zuerst. Es konnte gezeigt werden, dass diese für Ni_2Al_9 immer vor $NiAl_3$ erreicht werden. Folglich bildet sich die metastabile Phase zuerst. In darauf folgenden Stadien bei höheren Temperaturen bilden sich sequenziell Phasen höheren Nickelgehalts bis hin zur Gleichgewichtsphase der eingestellten Gesamtstöchiometrie in der Multischicht [52].

Für die korrekte Analyse der Phasenbildung in selbstfortschreitenden Reaktionen müssen hochgeschwindigkeits-in-situ Methoden angewendet werden [37,158]. Auf Grund der hohen Dynamik dieser Reaktionen in Multilagenn und der hochlokal im Bereich der Reaktionsfront (einige $10 \mu m$) stattfindenden Phasentransformationen ist dies erst in jüngster Zeit durch moderne Methodenentwicklung möglich geworden [61,159-162]. Für Ni/Al-Schichten mit einem Ni:Al Verhältnis von 1:1 wiesen Trenkle et al. [37,158] und Fadenberger et al. [163] 2010 erstmals die Phasensequenz



für $A = 100 \text{ nm}$ in Synchrotron-Experimenten nach. Die Phasensequenz während Festkörperumwandlungen ist



Somit zeigen sich signifikante Unterschiede. Während die Festkörperreaktionen vollständig im festen Zustand stattfinden, wird für den Fall der selbstfortschreitenden Reaktion eine flüssige Al-reiche Phase beobachtet. Kristallographisch komplexe oder gar metastabile Phasen werden nicht nachgewiesen. Vielmehr bildet sich die Gleichgewichtsphase $NiAl$ direkt. Der vorgeschlagene Mechanismus geht davon aus, dass in einem ersten Schritt, bedingt durch den schnellen Temperaturanstieg zu Beginn der Reaktion, schnell der Schmelzpunkt für Al überschritten wird. Ni geht in einem zweiten Stadium an der

Grenzfläche in Lösung, reichert die Schmelze an Ni an, bis es zur Ausscheidung der intermetallischen Phase NiAl kommt [37].

Mittels dynamischer Transmissionselektronenmikroskopie (*DTEM*) wurde der Mechanismus hinsichtlich der direkten Bildung von NiAl bestätigt [61,161,162]. Zudem wurde die Reaktionsfront in-situ in der Draufsicht verfolgt. Neben der Phasenbildung gelang es, morphologische Aspekte der Reaktionsfront aufzuklären. Es gelang Keimwachstumsphänomene unmittelbar im Anschluss an die NiAl-Bildung qualitativ zu beschreiben.

Dass keine vorgelagerte Phasensequenz beobachtet wird, ist mit Hilfe thermodynamischer und kinetischer Argumente gedeutet worden [37]. Aufgrund der schnell ansteigenden Temperaturen auf Werte von etwa 1527 °C, werden die treibenden Kräfte der Phasenbildung, die angenähert proportional zur Unterkühlung sind, für alle Phasen schnell verringert und letztlich abgebaut, da die Schmelzpunkte aller Phasen außer dem von NiAl rasch überschritten werden (siehe Abbildung 13). Folglich besteht nur für die Bildung von NiAl eine thermodynamisch treibende Kraft. Außerdem sind die Zeiten für Diffusion und Keimbildung äußerst kurz, sodass die Bildung kristallographisch komplexer Phasen kinetisch stark gehemmt ist. NiAl mit der einfachsten Kristallographie (kubische Struktur und 2 Atome pro Elementarzelle) wird daher bevorzugt. Es wird vermutet, dass der schnelle Aufheizprozess selbstfortschreitender Reaktionen die Bildung hochschmelzender Phasen, d.h. solche mit hoher Bildungsenthalpie, bevorzugt [23]. Neueste Simulationen auf molekulardynamischer Basis stützen den Befund der direkten Phasenbildung [23].

II.

Experimenteller Teil

Schichtherstellung

Zur Abscheidung nanometrischer metallischer Multilagen bieten sich Methoden der chemischen (*CVD*) [164] und physikalischen (*PVD*) [165] Gasphasenabscheidung sowie der galvanischen Abscheidung [166] an. Folgende Prozessparameter müssen bei der Filmdeposition im Rahmen dieser Arbeit mindestens eingehalten werden:

- i. Abscheidung dünner Schichten auf Nanometerskala
- ii. Geringe Erwärmung der Proben während der Abscheidung
Dadurch wird gewährleistet, dass die prozessbedingte Grenzflächendiffusion innerhalb der Multischicht während der Abscheidung auf ein Minimum reduziert wird. Prozessinduzierte Interdiffusionseffekte sind beispielsweise in Abschnitt 3.2.3 diskutiert worden.
- iii. Hohe Reinheit der Schichten
Verunreinigungen können beispielsweise als Grenzflächenbarrieren wirken (siehe Abschnitt 3.1.3) und die Phasenselektion beeinflussen.
- iv. Gute Prozesskompatibilität der beiden individuellen Abscheidungsprozesse von Ru und Al

Dünne Schichten auf Nanometerskala können mit jeder der genannten Technologien abgeschieden werden. *CVD* und galvanische Techniken sind hingegen nicht geeignet beziehungsweise führen zu einem signifikanten Mehraufwand bei der Einhaltung der Punkte *ii.* – *iv.* *CVD* und galvanische Techniken verwenden Prekursoren beziehungsweise Elektrolyte

[167,168]. Diese Enthalten neben dem abzuscheidenden Metall weitere chemische Elemente, die Verunreinigungen darstellen. Letztere werden in die Schicht eingebaut und sind potenziell nachteilig für deren Eigenschaften. Darüber hinaus ist *CVD* ein Prozess, der erhöhte Temperaturen benötigt, sodass von einer signifikanten Probenerwärmung während der Abscheidung ausgegangen werden muss [167]. Dies ist in *ii* als nachteilig definiert worden.

Für die galvanische Abscheidung existiert kein Elektrolyt zur kombinierten Abscheidung von Ru und Al. Die Abscheidung von Al gelingt nur aus wasserfreien Elektrolyten [169], während die kommerziell verfügbaren Ru-Elektrolyten wässrig und stark sauer [168] sind. Somit ist die Entwicklung eines kombinierten Elektrolyten mit einem signifikanten zusätzlichen Forschungsaufwand verbunden. Die sequenzielle Abscheidung aus zwei individuellen Elektrolyten ist aufgrund der komplexen Prozessführung (Querkontamination, Spülkaskade, Verträglichkeit von Elektrolyten und Substrat etc.) nicht trivial und bedingt ebenfalls einen erheblichen Entwicklungsbedarf. Generell ist für *CVD* und galvanische Prozesse die Chemie ein zusätzliches Parameterfeld, das optimiert und kontrolliert werden muss.

Die Methoden der *PVD* besitzen dieses chemische Prozessfeld nicht (wenn von Reaktivabscheidung abgesehen wird). Die Substrattemperaturen während der Abscheidung steigen selten über 100 °C. Auch hinsichtlich der Prozesskompatibilität sowie der Einstellung der Schichtreinheit bieten diese Methoden entscheidende Vorteile. Letztere wird im Wesentlichen durch die Reinheit der verwendeten metallischen Elemente Ru und Al und den Prozessbasisdruck bestimmt. Nicht zuletzt sind mittels *PVD* abgeschiedene Multilagenn zur Untersuchung der Festkörperumwandlung und der selbstfortschreitenden Reaktionen etabliert. Aus der Diskussion folgt, dass im Kontext dieser Arbeit die *PVD*-Deposition vorteilhaft die Minimalanforderungen *i-iv* erfüllt. Depositionsinduzierte Effekte auf die Reaktionen in Ru/Al-Multischichten werden minimiert.

Die Ru/Al-Multischichten in dieser Arbeit sind mittels DC-Magnetron-Sputtertechnik in einer Anlage des Typs *von Ardenne PPS-A 200* abgeschieden worden. Die verwendeten Ru und Al Targets haben eine Reinheit von 99,9 % beziehungsweise 99,99%. Der Basisdruck ist auf $< 10^{-6}$ mbar und der Ar-Sputterdruck auf $3 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt worden. Die Sputterraten sind 0,2 nm/s für Ru und 0,24 nm/s für Al. Zur Deposition der individuellen Subschichten ist das Substrat alternierend unter dem entsprechend gezündeten Target positioniert worden. Zur Einstellung der äquiatomaren Stöchiometrie müssen die Multilagenn mit dem Schichtdickenverhältnis der Subschichten von $t_{Al}/t_{Ru} = 1.224$ abgeschieden werden. Letzteres folgt aus einer Berücksichtigung der atomaren Dichten von Ru und Al sowie deren

Molmassen. Aus der konkreten Aufgabenstellung im Experiment ergeben sich Unterschiede hinsichtlich der abgeschiedenen Multischichtperiode Λ , des gewählten Substrats und der Gesamtdicke der Multischicht. Auf die Details wird im Folgenden eingegangen.

4.1. Multischichten zur Analyse der Festkörperreaktionen

Die Phasensequenz in metallischen Multilagen ist stark von der Multischichtperiode Λ beeinflusst (siehe Abschnitt 3.3). Daher ist die Untersuchung des Periodeneinflusses auf die Phasenbildung unerlässlich. Zur Analyse der Phasensequenz mittels in-situ Röntgenbeugung (XRD) (siehe Abschnitt 5.1.2) sind Multischichten auf (100)-orientiertem einkristallinem Si-Substrat abgeschieden worden. Für die kalorimetrischen Messungen (DSC) (siehe Abschnitt 5.1.1) sind freistehende Multilagen mit unterschiedlichem Λ verwendet worden. Auf $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ - Glimmer-Substraten abgeschieden konnten die Schichten durch leichtes Wölben der Substrate abgelöst und abgehoben werden. Tabelle 2 fasst die verwendeten Proben zusammen und korreliert sie mit den Experimenten.

	Λ_{nom} (nm)	XRD	DSC
Kleine Perioden	2,2	×	
	4,4	×	
	6,6	×	
	8,8	×	
	11	×	
	22	×	×
Mittlere Perioden	44		×
	88		×
Hohe Perioden	133		×
	178	×	×

Tabelle 2: In DSC und XRD hinsichtlich der Festkörperreaktion charakterisierte Ru/Al-Multischichten mit unterschiedlichen nominellen Perioden Λ_{nom} . Die Unterteilung „klein“, „mittel“ und „hoch“ ist in Anlehnung an Edelstein et al. [51] unternommen worden.

4.2. Multischichten zur Analyse der selbstfortschreitenden Reaktionen

Ru/Al-Multischichten mit den nominellen Perioden von 22, 44, 88 und 178 nm wurden auf $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ - Glimmer-Substraten abgeschieden. Von letzteren gelang es, die Schichten abzuheben und so freistehende Multilagungen zu bekommen. Alle Versuche sind an solchen Schichten durchgeführt worden. Die Reaktionsparameter, wie Geschwindigkeit und Temperatur, sind in separaten Experimenten quantifiziert worden. Um die beste Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Untersuchungen sicherzustellen, sind für jede Multischichtperiode jeweils neun Substrate in einer Charge beschichtet, die Schichten abgehoben und anschließend geteilt worden. Da innerhalb einer Charge eine homogene Schichtqualität angenommen werden kann, gelang es, auf diese Art genügend Proben mit gleichen Schichteigenschaften für die unterschiedlichen Experimente herzustellen.

Bei der Festlegung der Gesamtschichtdicke sind mehrere Faktoren berücksichtigt worden. Da freistehende Multischichten verwendet wurden, ist erstens eine gute mechanische Stabilität zwecks einer guten Handhabung notwendig. Es zeigte sich, dass die abgeschiedenen Ru/Al-Schichten oberhalb von $5 \mu\text{m}$ in dieser Hinsicht eine gute Stabilität aufwiesen. Zweitens sind in Abschnitt 3.2.3 die Effekte der Wärmestrahlung und -leitung auf die Reaktionsparameter diskutiert worden [147]. Wird die Dicke zu gering gewählt, dominieren Wärmeverluste. Die Reaktionsgeschwindigkeit beispielsweise wird unterschätzt. Wärmestrahlungseffekte sind für Ni/Al bei Schichtdicken oberhalb von $4 \mu\text{m} < 6\%$. Für dieses System liegen maximale Geschwindigkeiten von etwa 10 m/s vor. Demnach führen Strahlungseffekte zu einem Fehler in v von $\approx 0,6 \text{ m/s}$, wenn die Schichtdicken $> 4 \mu\text{m}$ sind. Letzteres sei im Rahmen der Arbeit akzeptabel. Für das Ru/Al-System diene diese Betrachtung als Orientierung. Drittens muss berücksichtigt werden, dass die Schichten in Transmission in in-situ Röntgenbeugungsexperimenten vermessen werden sollen (siehe Abschnitt 5.2.4). Ru als schweres Element absorbiert stark. Für zu dicke Schichten ist ein starker Intensitätsverlust zu erwarten. Für die verwendete Strahlenergie wird für Schichtdicken $> 10 \mu\text{m}$ der Prozentsatz an transmittierter Strahlung $< 65 \%$ (verwendeter Massenabsorptionskoeffizient von RuAl = $47,86 \text{ cm}^2/\text{g}$ [170] und mittlere Dichte von RuAl = $7,97 \text{ g/cm}^3$ [86]). Außerdem wird mit ultrakurzen Messzeiten gemessen, sodass die effektive Zählstatistik weiter abgesenkt wird. Somit sollten unter dem Aspekt der Absorptionsverringerng möglichst dünne Schichten $< 10 \mu\text{m}$ verwendet werden. Aufgrund dieser drei Faktoren ist die Schichtdicke der Ru/Al-Multilagungen auf $6 \mu\text{m}$ festgelegt worden.

Phasenbildung unter verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

5.1. Festkörperreaktionen unter langsamen Aufheizgeschwindigkeiten

5.1.1. Dynamische Differenzkalorimetrie

a) Experimente

Es ist zu erwarten, dass eine Temperaturbehandlung mit langsamen bis moderaten Aufheizgeschwindigkeiten zu einer Phasensequenz in Ru/Al-Multischichten führt. Diese werden in dieser Arbeit erstmals quantifiziert. Ein erster Schritt zum Verständnis ist die Bestimmung kritischer Temperaturen, bei denen Phasenumwandlungen stattfinden. Außerdem ist deren kinetische Beschreibung wichtig. Zu diesem Zweck wird in der Literatur häufig die dynamische Differenzkalorimetrie (*DSC*) verwendet [171]. Dieser Ansatz ist auch in der vorliegenden Arbeit gewählt. Das Messprinzip sei im Folgenden kurz erläutert.

Die Phasenumwandlungen ändern die Enthalpie der Schichten. Wärme wird freigesetzt (exotherm) oder absorbiert (endotherm). Die *DSC* misst die Rate der freigesetzten Wärme der Probe verglichen mit einer dazu thermisch isolierten Referenz. Hierzu ist entweder das

Aufheizen mit einer konstanten Rate oder das isotherme Messen bei einer gewählten Temperatur denkbar. In dieser Arbeit werden ausschließlich Messungen mit konstanter Rate durchgeführt. Die Probe und Referenz werden hier separat mit der gleichen konstanten Geschwindigkeit aufgeheizt. Ein leistungskompensiertes *DSC* ist in diesen Untersuchungen verwendet worden. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip des Nullabgleichs. Setzt die Probe Wärme frei, so regelt das *DSC* durch Subtraktion einer äquivalenten elektrischen Wärmemenge auf der Probenseite nach. Praktisch werden zwei Thermoelemente, eines auf der Referenz und eines auf der Probenseite, miteinander abgeglichen. Die kontinuierliche, automatisierte Regelung der zu- oder abgeführten Wärmemenge auf der Probenseite, ergibt ein der Wärmeentwicklung äquivalentes, wenn auch entgegengesetztes, Signal [171].

Freistehende Multischichten mit $\lambda = 22, 44, 88, 133$ und 178 nm sind mit dem Kalorimeter *Perkin Elmer DSC 7* untersucht worden. Zur Messung sind mindestens 5 mg zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in Aluminiumpfännchen gegeben und anschließend verschlossen worden. Als Referenz diente jeweils ein leeres Aluminiumpfännchen. Das Probengewicht betrug während der Messung sicher zu stellen. Aufheizraten zwischen 10 und 100 K/min wurden verwendet. Die Messungen erfassten einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $630 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoffatmosphäre. Für die präzise Erfassung der Temperaturen und Umwandlungswärmen ist eine exakte Kalibration mit entsprechenden Standards zwingend. Für jede Messung ist individuell eine Zweipunkt-Temperatur- und -Enthalpiekalibrierung durch Vermessung der Schmelzumwandlungen der hochreinen Referenzmaterialien Indium ($T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_m = 3,26 \text{ kJ/mol}$ [95]) und Zink ($T_m = 419,47 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_m = 7,35 \text{ kJ/mol}$ [95]).

Die Messung wurde erst gestartet, wenn die Variation in der spontan gemessenen Wärmemenge $< 0,001 \text{ mW}$ ist. Jede Probe wurde zweimal vermessen. In der ersten Messung sind die Phasenumwandlungen und die entsprechenden exothermen Wärmetönungen gemessen worden. Da diese Umwandlungen irreversibel sind, konnte in einer zweiten Messung sichergestellt werden, dass alle Umwandlungen vollständig abgelaufen sind. Die Signale beider Messungen wurden voneinander subtrahiert, um anschließend eine Basislinie zu erhalten. Die Ergebnisse sind mathematisch ausgewertet worden, um die zu Grunde liegende Reaktionskinetik zu beschreiben.

b) Kinetische Modellierung

Die Kinetik der Phasenbildung wird im Rahmen der Johnson-Mehl-Avrami (*JMA*)-Theorie beschrieben [172-175]. Die Theorie erfasst Phasenumwandlungen, die durch einen Keimbildungs-Keimwachstumsprozess gesteuert werden. Die zeitliche Entwicklung des umgewandelten Phasenanteils X wird über Gleichung (5.1) beschrieben.

$$X = 1 - \exp(-X_{ex}) \quad (5.1)$$

Gleichung (5.1) berücksichtigt den Effekt des Zusammenstoßes bereits wachsender Keime auf X durch Einführen des erweiterten („extended“) Volumenanteils X_{ex} . Letzterer ist der Volumenanteil, der umgewandelt ist, wenn kein Zusammenstoßen der wachsenden Keime berücksichtigt wird. Gleichung (5.1) ist unter der Annahme einer räumlich zufälligen Keimbildung abgeleitet worden. Für die Fälle einer konstanten Anzahl bereits existierender Keime N oder einer konstanten Wachstumsrate im gesamten Volumen kann X_{ex} über

$$X_{ex} = v_1 \cdot r^n \quad (5.2)$$

beschrieben werden [176]. r ist der zeitabhängige Keimradius. n ist der *JMA*-Exponent. Er ist korreliert mit Zeitgesetzen der Keimbildung, des Keimwachstums und der Wachstumsmorphologie. n liegt zwischen 0.5 und 4 [177,178]. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Modell zur kinetischen Beschreibung der Bildung der ersten Phase verwendet. Es wird gezeigt, dass in diesem Fall von einer konstanten Anzahl bereits existierender Keime ausgegangen werden kann (siehe Abschnitt 7.3 a)). Dann gilt weiter für $v_1 = k \cdot N$ mit k einer geometrischen Konstante. Mit Hilfe von Gleichung (5.1) und (5.2) kann die Differentialgleichung aufgestellt werden, mit der das *JMA*-Modell und das Signal einer *DSC*-Messung verknüpft ist. Für die zeitliche Ableitung von X gilt [176]

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_{ex}}{dt} \cdot \exp(-X_{ex}) = n \cdot v_1 \cdot r^{n-1} \frac{dr}{dt} \cdot \exp(-k \cdot r^n) \quad (5.3)$$

Obwohl die *JMA*-Gleichung (5.1) ursprünglich für isotherme Prozesse aufgestellt wurde, kann unter der Annahme, dass der Keimbildungsprozess vollständig zu frühen Stadien der Umwandlung stattfindet, die Gültigkeit von Gleichung (5.1) auch für nicht-isotherme Umwandlungen angenommen werden [179,180]. Mehrere Modelle für nicht-isotherme Bedingungen sind entwickelt worden [177,181-183]. In dieser Arbeit wird das Modell von Michaelson et al. gewählt [176]. Es wird angenommen, dass das *DSC* Signal ϕ proportional zu X ist. Es gilt

$$\phi = \Delta H \cdot \varphi \cdot \frac{dX}{dT} \quad (5.4)$$

Dies impliziert, dass nur die beiden Zustände „nicht-umgewandelt“ und „umgewandelt“ existieren. ΔH ist die Enthalpiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen. Ein analytischer Ausdruck für dX/dT in Gleichung (5.4) wird durch Substitution der Zeitableitungen durch Temperaturableitungen in Gleichung (5.3) unter Berücksichtigung von $dt = dT/\varphi$ erhalten. Die exakte Herleitung ist in [176] nachzulesen. Für ϕ gilt dann:

$$\begin{aligned} \phi = \Delta H \cdot \varphi \cdot n \cdot \left(\frac{k'}{\varphi}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot E}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{R \cdot T^2}{E}\right)^{n-1} \\ \cdot \exp\left[-\left(\frac{k'}{\varphi}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot E}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{R \cdot T^2}{E}\right)^n\right] \end{aligned} \quad (5.5)$$

k' ist der Frequenzfaktor, der sich aus der Arrheniusbeschreibung der Wachstumsrate von r ableiten lässt. E ist die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung und R ist die universelle Gaskonstante ($= 8,314 \text{ kJ/mol}$). Mit Hilfe von Gleichung (5.5) werden die Wärmetönungen des DSC Signals angepasst. n , E und k' sind die kinetischen Parameter entsprechend dem *JMA*-Modell.

Diese Methode des Modellierens des Messsignals wird dem klassischen Ansatz der Berechnung der kinetischen Parameter vorgezogen. Letzterer verlangt das numerische Integrieren der Wärmetönung zur Berechnung von X als Funktion von der Temperatur. Die systematischen Fehler, die beispielsweise durch Unsicherheiten in der Lage der Basislinie entstehen können, sind vergleichsweise groß. Die numerische Integration wird für den Fall der Signalanpassung umgangen.

Zur Anpassung der Gleichung (5.5) an einen Peak der Messung wird entsprechend Michaelsen et al. vorgegangen [176]. In einem ersten Schritt wird unabhängig der Wert für E und k' in einer Kissinger-Analyse bestimmt [184]. Grundlage hierfür ist eine Peakverschiebung zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate. Entsprechend der Gleichung

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) \approx \ln\left(k' \cdot \frac{R}{E}\right) - \frac{E}{R \cdot T_p} \quad (5.6)$$

ergibt eine Auftragung von $\ln(\varphi/T_p^2) - 1/T_p$ der Peaktemperaturen T_p für die verschiedenen Aufheizraten eine lineare Abhängigkeit. Die Steigung erlaubt die Bestimmung von E . Aus dem Achsenabschnitt lässt sich k' bestimmen. Mit den so gewonnenen Werten E und k' wird

in Gleichung (5.5) die Anzahl der anzupassenden Parameter reduziert und so die Modellierung mit der hochgradig nichtlinearen Gleichung vereinfacht. Der Wert für n bleibt als ein zu bestimmender Parameter übrig und wird aus der Anpassung des *DSC*-Signals gewonnen.

5.1.2. In-situ Analyse der Phasensequenz

Röntgendiffraktometrie (*XRD*) wird verwendet, um die Multilagen vor und während der Festkörperreaktionen zu charakterisieren. Die *XRD* beruht auf dem Bragg'schen Gesetz

$$i \cdot \lambda_{XRD} = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (5.7)$$

Demnach wird einfallende Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ_{XRD} von einem kristallinen Festkörper in charakteristische Winkel θ reflektiert. Letztere werden bei konstantem λ_{XRD} von den Netzebenenabständen d des Kristallgitters festgelegt. i beschreibt die Beugungsordnung. Die für jede Phase charakteristischen Winkel erlauben eine Phasenidentifizierung. Gleichwertig zu Gleichung (5.7), die die Situation im direkten Raum erfasst, gilt für den reziproken Raum die Laue-Bedingung

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{G} \quad (5.8)$$

Die Differenz aus einfallendem (\vec{K}_0) und gebeugtem (\vec{K}) Wellenvektor muss einem reziproken Gittervektor (\vec{G}) entsprechen.

Zur Vermessung eines Werkstoffes mittels *XRD* werden, je nach Aufgabenstellung, unterschiedliche Messgeometrien verwendet. Die Untersuchungen im gegebenen Kontext werden in Reflexion in der symmetrischen $\theta/2\theta$ -Geometrie durchgeführt. Der Einfallswinkel θ ist auf der Primär- und der Sekundärseite gleich und wird symmetrisch zur Probenoberfläche variiert. Durch diese Geometrie steht \vec{G} für alle Winkelsituationen senkrecht auf der Probenoberfläche. Folglich tragen zum gebeugten Signal nur diejenigen Netzebenen in der Probe bei, deren Ebenennormale senkrecht zur Probenoberfläche steht. Aus dem gemessenen Diffraktogramm können, neben einer reinen Phasenbestimmung, auch mikrostrukturelle Parameter, wie Kristallitgröße oder Spannung, bestimmt werden. Dazu ist eine Profilanalyse nötig (siehe Anhang A.2). Bedingt durch die Beugungsgeometrie sind diese Parameter „in-plane“ gemessen.

a) Multischichten mit Perioden kleiner als 22 nm

Ru/Al-Multilagungen mit $2,24 \text{ nm} < \Lambda < 22,4 \text{ nm}$ wurden bei Raumtemperatur und in-situ unter hohen Temperaturen untersucht. Das Diffraktometer *Bruker D8* wurde verwendet. Gemessen wurde mit Cu K_α Strahlung ($\lambda_{XRD} = 0,15405 \text{ nm}$) und einer Leistung von $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$. Als Detektor wurde ein *Histar* Flächendetektor verwendet. Ein 2θ -Bereich von 30° konnte simultan vermessen werden. Die Messzeit betrug $1200\text{-}1800 \text{ s/frame}$. Für die in-situ Hochtemperaturmessungen ist ein Vakuumofen der Firma *MRI GmbH* verwendet worden. Die Proben wurden auf einem BN-beschichteten Graphitheizelement befestigt. Der wassergekühlte Ofen wurde mit einer Be-Halbkugel verschlossen und auf ein Vakuum $\leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ gepumpt. Die Temperatur wurde an der Probe mit einem Typ-K-Thermoelement mit einer Genauigkeit von $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Diffraktogramme wurden in-situ bei RT, 200, 325, 555 und $600 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Temperaturen sind anhand der entsprechenden DSC-Kurven ausgewählt worden. Die Messzeit für jede Temperatur betrug zehn Minuten. Außerdem wurden isotherme Messungen bei charakteristischen Temperaturen für ausgewählte Reflexe durchgeführt. Die Kinetik der Phasenbildung konnte so quantifiziert werden.

b) Multischichten mit Perioden größer als 22 nm

Die kalorimetrischen Messungen an Multischichten mit $\Lambda > 22,4 \text{ nm}$ zeigen, dass die Umwandlungscharakteristik systematisch mit steigendem Λ variiert (siehe Abbildung 21 in Abschnitt 7.1). Die Transformationsbereiche sind nicht scharf getrennt. Es existieren Überlappungen. Multischichten mit $\Lambda = 178 \text{ nm}$ zeigen alle relevanten Phasenumwandlungen optimal mit gleichzeitig guter Trennung ausgeprägt. Aufgrund der systematischen Variation des Reaktionsverhaltens sind für diesen Λ -Bereich die Umwandlungen stellvertretend an Multilagungen mit $\Lambda = 178 \text{ nm}$ untersucht worden.

Konventionelle Ansätze bestimmen für wohlgetrennte Umwandlungen die Phasen bei Temperaturen nach dem Peakmaximum oder sogar nach dem Peak (vgl. beispielsweise [52,185]). Im Falle der überlappenden Umwandlungen des Ru/Al-Systems ist dieser Ansatz nicht möglich. Eigene in-situ XRD-Experimente im Labor zeigten, dass eine exakte Zuordnung der Phasentransformationen zu den Wärmetönungen nicht möglich ist. Um eine eindeutige Phasenkorrelation zu gewährleisten muss vielmehr die Phasenentwicklung durch den gesamten Umwandlungspeak erfasst werden. Die frühen Stadien werden relevant. Dazu müssen auch geringste Phasenanteile detektiert werden. Zusätzlich sind Heizeffekte, die die

Phasenumwandlungen gerade bei langen Messzeiten beeinflussen, durch möglichst kurze Messzeiten pro Temperatur zu minimieren. Die kombinierte Anforderung aus der Detektion geringster Phasenanteile bei geringsten Messzeiten macht die Verwendung von Synchrotronstrahlung nötig. Hierbei ist deren hohe Brillianz, hohe Kollimation, hohe Winkelauflösung sowie die Verwendung monochromatischer Strahlung entscheidend. Es ist zu erwarten, dass das Signal-zu-Untergrund Verhältnis der Diffraktogramme signifikant gesteigert ist.

Brillanz beschreibt die Anzahl der Photonen pro Sekunde, Strahldivergenz in mrad^2 , Strahldurchmesser in mm^2 und 0,1% Bandbreite (BW). Während Röntgenröhren im Labor eine Brillanz von $10^8 \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^{-2} \cdot 0.1\text{BW}^{-1}$ erzeugen, wird in Synchrotronquellen der dritten Generation, wie dem European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), eine Brillanz von bis zu $10^{20} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^{-2} \cdot 0.1\text{BW}^{-1}$ erreicht [186].

Die in-situ Messungen sind am materialwissenschaftlichen Messplatz der Rossendorf-Beamline (ROBL) des ESRF durchgeführt worden [187]. Diese nutzt die emittierte Röntgenstrahlung am Ablenkmagneten BM 20. In den Versuchen ist eine Strahlenergie von $11,4 \text{ keV}$ verwendet worden. Durch die in Abbildung 14 dargestellten optischen Elemente wird der Strahl auf eine Fläche von $7 \times 0,5 \text{ mm}^2$ fokussiert und monochromatisiert.

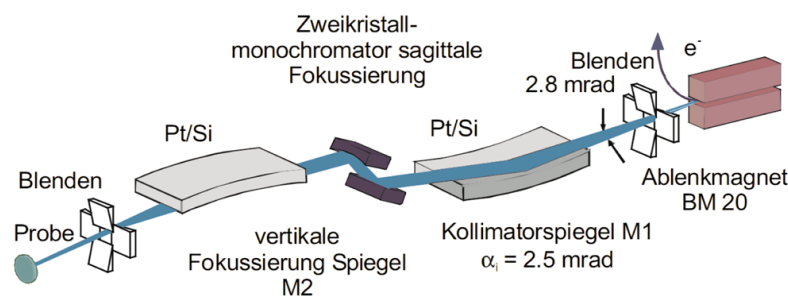


Abbildung 14: Schematische Darstellung der optischen Elemente an der ROBL-Beamline (ESRF). Eine Spiegel-Monochromator-Spiegel Anordnung monochromatisiert und fokussiert den Röntgenstrahl [187,188].

Die Phasensequenz ist in Temperaturscans untersucht worden. Ein Ofen ähnlich dem aus Abschnitt 5.1.2 a) wurde dazu auf ein 6-Kreis-Goniometer (Huber) montiert (siehe Abbildung 15 a)). Abbildung 15 b) zeigt die Montierung der Probe im Ofen mit vier Klemmfedern auf dem BN-beschichteten Heizelement. Die Temperatur wird auf der Probe mit einem Typ-K-Thermoelement gemessen. Die Messungen wurden im Vakuum $\leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ durchgeführt.

Als Detektor ist ein linearer 1D *MYTHEN 2* Microstrip-Detektor verwendet worden [189]. Mit seinen 1280 Kanälen ist die simultane Messung in einem Winkelbereich von $4,83^\circ$ möglich. Zur Analyse der Phasensequenz sind in 25°C -Schritten bis 900°C Diffraktogramme im 2θ -Bereich von 10 - 42° aufgenommen worden. Als Schrittweite ist $0,05^\circ$ gewählt worden. Die Messzeit pro Schritt betrug $0,5\text{ s}$, sodass sich eine Messzeit pro Temperaturschritt von fünf Minuten ergab. Zur Verbesserung der Zählstatistik ist bei der Auswertung das Signal über 20 Kanäle ($=0,07^\circ$) integriert worden. Isotherme Messungen bei signifikanten Temperaturen sind durchgeführt worden, um die zeitliche Entwicklung ausgewählter Reflexe zu untersuchen. Die Kinetik der Phasenbildung konnte so studiert werden.

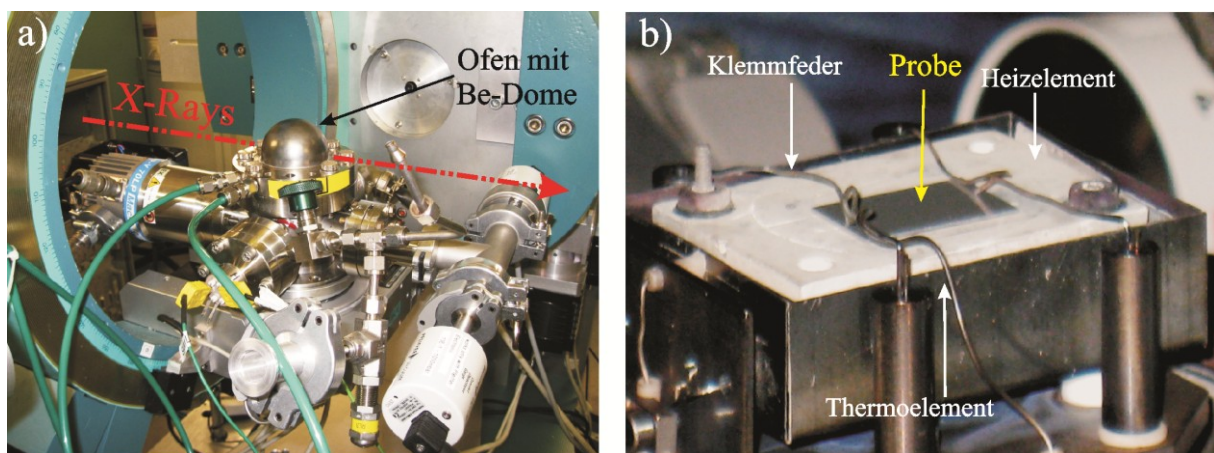


Abbildung 15: **a)** Experimenteller Aufbau der evakuierbaren Heizkammer mit Be-Dome auf dem Goniometer. Der Röntgenstrahl kommt primärseitig von links und wird sekundärseitig zum Detektor auf der rechten Seite gebeugt. **b)** Detailabbildung des Probenhalters im Ofen. Eine Probe wird mit Klemmfedern auf dem Heizelement befestigt. Die Temperatur wird auf der Probe mit einem Thermoelement in-situ gemessen.

5.2. Selbstfortschreitende Reaktionen unter schnellen Aufheizgeschwindigkeiten

5.2.1. Reaktionsgeschwindigkeiten

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ist der Fortschritt der Reaktionsfront an der Oberfläche mit einer Hochgeschwindigkeitskamera verfolgt und zeitlich aufeinanderfolgende Bilder ausgewertet worden. Der räumliche Frontverlauf stellte sich in allen Experimenten als eben ohne zeitliche Variation dar. Der Mittelpunkt der Front diente daher als Referenzpunkt in jedem Bild zur Vermessung der zurückgelegten Distanz zwischen den einzelnen Aufnahmen. Aus der zeitlichen Entwicklung der Frontposition ist durch lineare Regression die Geschwindigkeit bestimmt worden.

Die Messungen sind mit einer Kamera des Typs *MotionScope M3-IDT* mit einem 4-fach Objektiv durchgeführt worden. Die Zeitauflösung betrug $92 \mu s$ ($= 10869 \text{ Hz}$). Bedingt durch die hohe Zeitauflösung musste das Sichtfeld auf einen Bereich von $4,3 \text{ mm} \times 161,3 \mu m$ reduziert werden. Auf der Bildbreite von $4,3 \text{ mm}$ konnte die lineare Regression mit mindestens vier Messpunkten durchgeführt werden. Für jede Multischichtperiode sind auf diese Weise mindestens vier Proben vermessen worden. Die gemessenen Geschwindigkeiten wurden über die Anzahl gemittelt und die Standardabweichung als Fehler angegeben.

5.2.2. Reaktionstemperaturen

Zur Temperaturmessung für Multischichtsysteme hat sich die Pyrometrie etabliert [37,163]. Moderne Pyrometer erlauben das berührungslose Messen mit schnellen Ansprechzeiten und hoher zeitlicher Auflösung. Dieser Ansatz wird auch in dieser Arbeit gewählt.

Das Messprinzip basiert auf der Tatsache, dass jedes Objekt oberhalb des absoluten Temperaturnullpunkts Strahlungsenergie emittiert. Die spezifische Ausstrahlung $U(T, \lambda_e)$ ist abhängig von der Temperatur T und von der Wellenlänge der emittierten Strahlung λ_e . Für einen idealen schwarzen Körper gilt entsprechend dem Planck'schen Gesetz [190]

$$U(T, \lambda_e) = \frac{C_1}{\lambda_e^5 \cdot \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_e \cdot T}\right) - 1 \right]} \quad (5.9)$$

C_1 und C_2 sind die beiden Planck'schen Konstanten mit den Werten $4,99249 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ und $1,43877 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$. Abbildung 16 a) zeigt den Verlauf der spezifische Ausstrahlung

entsprechend Gleichung (5.9) als Funktion von λ_e in dem für diese Arbeit relevanten Temperaturen zwischen 1400 und 2000 °C. Ein erstes wichtiges Kriterium zur Auswahl der Pyrometerparameter ergibt sich aus der Beobachtung, dass sich die Wellenlänge des Strahlungsmaximums λ_{max} mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt (Wien'sche Verschiebungsgesetz) [190]. Für die Auswahl des Wellenlängenmessbereichs des Pyrometers kann daraus abgeleitet werden, dass die Messung im kurzen Wellenlängenbereich zwischen 1 und 1,5 μm hinsichtlich einer maximal abgestrahlten Energiedichte Vorteile bringt.

Neben der Maximierung von $U(T, \lambda_e)$ muss der prozentuale Fehler der Messung minimiert werden. Im Falle von spektralen Strahlungspyrometern gilt für das gemessene Signal in der Wien'schen Approximation [191,192]

$$I(T, \lambda_e, \varepsilon) = \frac{K \cdot \varepsilon}{\lambda_e^5 \cdot \exp\left(\frac{C_2}{\lambda_e \cdot T}\right)} \quad (5.10)$$

K ist eine Gerätekonstante und ε die Emissivität der realen Oberfläche. Im Falle des schwarzen Strahlers ist $\varepsilon = 1$. Für reale Messobjekte ist diese immer < 1 . Für spektrale Pyrometer, die in einem Wellenlängenbereich $d\lambda$ arbeiten, muss Gleichung (5.10) über diesen Bereich integriert werden, um das gemessene Signal zu erhalten. Gleichung (5.10) zeigt, dass zur korrekten Messung der Temperatur die Emissivität bekannt sein muss.

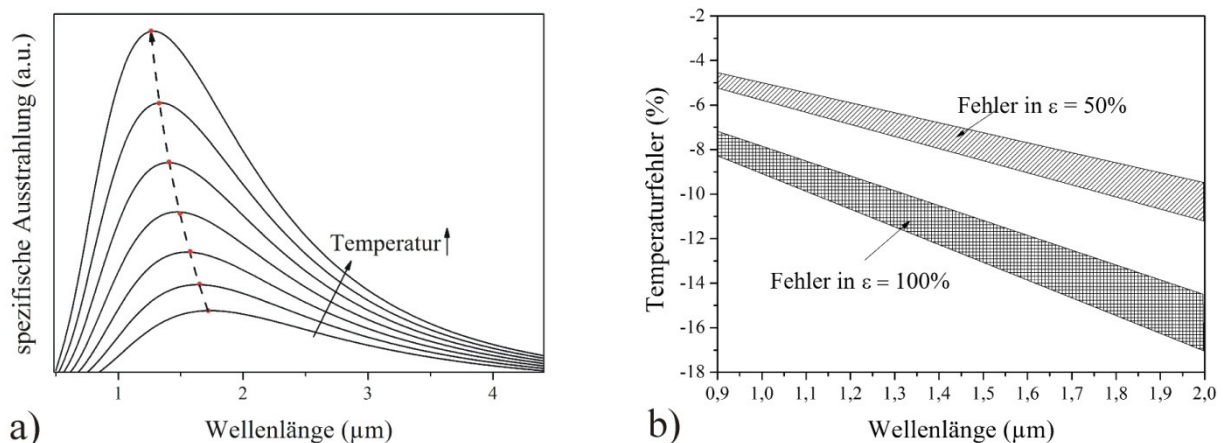


Abbildung 16: a) Theoretisch abgestrahlte spezifische Ausstrahlung als Funktion von λ_e für Temperaturen zwischen 1400 und 2000 °C (nach Gleichung (5.9)). Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Strahlungsmaximum zu niedrigeren Wellenlängen. b) Temperaturfehler in Messungen mit einem Emissionswert ε von 1 im Bereich zwischen 1500 und 1800 °C. Ein Fehler in ε von 50 beziehungsweise 100 % führt zu einem Temperaturfehler von maximal 8 % bei einer Wellenlänge von 0,9 μm

Im Falle der Messung von selbstfortschreitenden Reaktionen ist der Wert von ε im Allgemeinen nicht bekannt. Außerdem ist davon auszugehen, dass zu Beginn der Reaktion ε stark variiert. Diese Unsicherheit in ε muss bei der Auswahl des Spektralbereichs des Pyrometers berücksichtigt werden. Aus Gleichung (5.10) kann der Wert der realen Temperatur T_{real} bestimmt und dieser mit der Temperatur T verglichen werden, für die ε_T angenommen wurde. Der prozentuale Fehler kann dann abgeschätzt werden. Es gilt [192,193]:

$$T_{real} = \left[\frac{1}{T} + \frac{\lambda_e}{C_2} \cdot \ln \left(\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon} \right) \right]^{-1} \quad (5.11)$$

Unter der Annahme, dass mit $\varepsilon_T = 1$ im Bereich zwischen 1500 und 1800 °C gemessen wurde, ist jeweils die Auswirkung eines 50 und 100 %igen Fehlers auf die Temperaturmessung für den Wellenlängenbereich zwischen 0,9 und 2 μm in Abbildung 16 b) dargestellt. Für Messungen mit kurzen Wellenlängen im Bereich von 0,9 μm liegt der prozentuale Fehler in der Temperaturmessung aufgrund der Ungenauigkeit in ε zwischen 4 und 8 %. Negative Fehlerwerte deuten an, dass in dem betrachteten Fall von $\varepsilon_T = 1$ die Temperaturen unterschätzt werden. Temperaturfehler < 10 % seien im Rahmen dieser Arbeit akzeptabel. Geht man über zu höheren Wellenlängen, so wird der Temperaturfehler für Wellenlängen > 1,1 μm größer als 10 % (für einen Fehler in ε von 100 %). Auf Grundlage dieser Fehlerbetrachtung in Kombination mit der Analyse der maximal emittierten Strahlung wird ein Wellenlängenmessbereich des Pyrometers < 1,1 μm festgelegt. Die Messung findet demnach unterhalb des zu erwartenden Strahlungsmaximums statt (vgl. Abbildung 16 a)). Zum Zweck der Fehlerminimierung aufgrund eines unbekanntem Werts von ε , wird dieser Kompromiss eingegangen.

Die zeitliche Temperaturentwicklung während der Reaktion ist mit dem digitalen Hochgeschwindigkeitspyrometer *Metis HS 09 (Sensortherm)* bestimmt worden. Die zeitliche Auflösung beträgt 70 μs . Das Gerät misst in einem spektralen Bereich zwischen 0,7-1,1 μm und ist in einen Temperaturbereich zwischen 750 und 2000 °C mit einer Genauigkeit von ± 1 °C kalibriert. Die Messfleckgröße beträgt 1 mm. Pro Multischichtperiode ist der Temperaturverlauf für mindestens drei Proben gemessen worden.

5.2.3. Theoretische Modellierung und numerische Simulation³

Geschwindigkeiten und maximale Temperaturen sind mittels theoretischer Modellierung und numerischer Simulation gegengeprüft worden. Entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 3.2.3 wird die Frontgeschwindigkeit, neben der thermischen Leitung, über die Interdiffusion $D = D_0 \cdot \exp(-E/RT)$ bestimmt. E ist die Aktivierungsenergie der Interdiffusion, D_0 ist der Frequenzfaktor. D ist eine entscheidende Größe in der analytischen und numerischen Modellierung und muss daher in einem ersten Schritt optimiert werden. Besonders im Rahmen der numerischen Simulation ist die korrekte Wahl von D_0 und E entscheidend. So führen zu hohe Werte in E zu starken numerischen Instabilitäten in Form von Oszillationen der Reaktionsfront. Anhand der gemessenen Geschwindigkeiten ist D_0 und E mit der Zielstellung einer stabilen Simulation für $22 \text{ nm} \leq \Lambda \leq 178 \text{ nm}$ optimiert worden. Hierzu ist die bereits etablierte Abhängigkeit in Gleichung (3.34) um eine explizite Diffusionsabhängigkeit erweitert worden. Es wird angenommen, dass v proportional zur Wurzel aus der Diffusionskonstanten $D = D_0 \cdot \exp(-E/RT_r(\Lambda))$. Die Proportionalität zwischen v und \sqrt{D} zeigen bereits die ersten analytischen Modelle nach Aldushin [135] und Armstrong [136] (Gleichung (3.30)). $T_r(\Lambda)$ ist die von Λ abhängige Reaktionstemperatur. Diese Abhängigkeit entsteht durch den steigenden Grad an Grenzflächendurchmischung ω mit sinkendem Λ . Der steigende Anteil an Durchmischung erniedrigt die zur Verfügung stehende chemische Energie. Zusammen mit Gleichung (3.34) ergibt sich folgende empirische Gleichung:

$$v = \sqrt{D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_r(\Lambda)}\right) \cdot \frac{A}{\Lambda} \cdot \left(1 - \frac{B}{\Lambda}\right)} \quad (5.12)$$

Der Vorteil von Gleichung (5.12) ist die explizite Abhängigkeit von der Diffusivität. Letztere ist in Gleichung (3.34) nur implizit enthalten. Mit Gleichung (5.12) werden die optimierten Werte für D_0 und E durch Anpassung der experimentell ermittelten Geschwindigkeiten auf Konsistenz überprüft.

Mit den so gewonnenen Parametern D_0 und E sind die experimentellen Geschwindigkeiten zunächst im Rahmen des analytischen Modells von Mann et al. analysiert worden (Abschnitt 3.2.3). Wichtigstes Ergebnis dabei ist eine Abschätzung der mittleren Reaktionstemperatur. In

³ Die numerischen Simulationen im Rahmen dieser Arbeit sind in Kooperation mit Dr. Ibrahim Emre Gunduz und Dr. Claus Rebholz, Universität Zypern durchgeführt worden.

einem weiteren Schritt sind die Diffusionsparameter in eine numerische Simulation implementiert worden. Hierzu ist auf das Modell von Gunduz et al. zurückgegriffen worden [149]. Von einer einstufigen Reaktion von Ru und Al zu RuAl kann entsprechend den Ergebnissen in Abschnitt 8.2 ausgegangen werden. Das Modell basiert auf folgenden Annahmen:

- Das Phasenwachstum der RuAl-Phase findet eindimensional senkrecht zu den Ru/Al-Grenzflächen statt.
- Das Wachstum ist diffusionskontrolliert.
- Die selbstfortschreitende Reaktion setzt ein, sobald die Al-Subschichten bei 660 °C geschmolzen sind. Festkörperdiffusion wird nicht betrachtet.
- alle physikalischen Eigenschaften werden in Abhängig von Temperatur und Phase implementiert.
- Die Reaktion findet unter adiabatischen Bedingungen statt. Wärmeverluste werden nicht betrachtet.
- Grenzflächendurchmischung wird indirekt über die Höhe der verfügbaren chemischen Energie berücksichtigt. Die Ru/Al-Grenzflächen werden als atomar scharf angenommen.

Unter diesen Bedingungen wird die Wärmeleitungsgleichung aufgestellt:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{therm} \cdot \nabla T) + X \cdot \Delta H_r \quad (5.13)$$

ρ und c_p sind die Dichte und die Wärmekapazität. k_{therm} ist die thermische Diffusivität, X ist der Anteil des Reaktionsprodukts RuAl und ΔH_r ist die Enthalpieänderung aufgrund der Reaktion von Ru und Al zu RuAl. Die Änderung in X wird unter einem diffusionskontrollierten Wachstum aus der Dicke $x(t)$ der RuAl-Schicht und der betrachteten Multischichtperiode berechnet. Es gilt

$$dX = \frac{dx}{0,5 \cdot \lambda} \quad (5.14)$$

Für x wird die Zeitabhängigkeit $x = \sqrt{D \cdot t}$ angenommen. Gleichung (5.13) und (5.14) werden in einem zweidimensionalen räumlichen Netz, in dem die individuellen Subschichten dargestellt werden, mit Methoden der finiten Differenzen gekoppelt gelöst. Details der Implementierung können in [149] nachgelesen werden. Zur Berechnung von ΔH_r ist die Kenntnis der temperaturabhängigen Enthalpiewerte von Ru, Al und RuAl notwendig. Die Daten für die

Elemente sind aus der *SGTE* (Scientific Group Thermodata Europe) Datenbank entnommen worden [194]. Die Enthalpiefunktion für festes RuAl ist entsprechend [76] abgeleitet worden. [76] enthält die temperaturabhängigen freien Enthalpiewerte G für RuAl. Für die Enthalpie gilt $H = -T^2 \cdot d(G/T)^{-1} \cdot dT^{-1}$. Zur Vereinfachung sind alle Enthalpiefunktionen als Polynome dritten Grades dargestellt worden. Für die individuellen Phasen gilt:

$$H(\text{RuAl})^4 = -69939,78 + 26,2551 \cdot T + 1,65 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,2319 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

$$H(\text{Ru}_{\text{solid}}) = -8475,49 + 27,4688 \cdot T - 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,343 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$H(\text{Ru}_{\text{liqu}}) = -17161,807 + 51,8816 \cdot T$$

$$H(\text{Al}_{\text{solid}}) = -8282,5824 + 25,0307 \cdot T + 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8,9809 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

$$H(\text{Al}_{\text{liqu}}) = -795,991 + 31,748192 \cdot T$$

Der Effekt der Grenzflächendurchmischung ist indirekt berücksichtigt worden. Mit Hilfe der Bildungswärme ΔH_f von RuAl und der Änderung in der spezifischen Wärme zwischen den Edukten Ru und Al und dem Produkt RuAl kann die adiabatische Reaktionstemperatur für Raumtemperatur berechnet werden (siehe Abschnitt 3.2.1). ΔH_f ist als maximale chemische Energie interpretierbar. Durch Grenzflächendurchmischung auf einer Distanz ω wird letztere reduziert. Der Effekt wird dominanter mit sinkendem Λ . Daher kann die reduzierte chemische Energie über $H_{\text{red}} = (1 - \frac{\omega}{\Lambda/2}) \cdot \Delta H_f$ abgeschätzt werden [22,171]. Mit H_{red} ist die adiabatische Reaktionstemperatur $T_{\text{ad}}(\Lambda)$ für jedes Λ berechnet worden. $T_{\text{ad}}(\Lambda)$ fällt mit Λ . H_{red} und $T_{\text{ad}}(\Lambda)$ sind für jede individuelle Periode in den Simulationen als Randbedingungen verwendet worden. Außerdem wird in Gleichung (5.12) $T_{\text{ad}}(\Lambda) = T_r(\Lambda)$ gesetzt. Zur Reaktionsinitiierung ist die linke Seite des finite Differenzen Netzes konstant auf $T_{\text{ad}}(\Lambda)$ gehalten worden, bis die Reaktionsfortschritt stabil ist. Dann ist diese Randbedingung entfernt worden. Für die Multischichtperioden 22, 44, 88 und 178 nm sind auf diese Weise die ersten 6 ms der bewegenden Reaktionsfront in Form von Temperaturprofilen simuliert worden. Die zeitliche Änderung der 1200°C-Position auf dem Temperaturprofil lässt die Berechnung der Frontgeschwindigkeit v zu. Die maximale Reaktionstemperatur $T_c(\Lambda)$ wird abgelesen.

⁴ Entsprechend der Daten nach Prins et al. ergibt sich für den ersten Summanden -61939,78. Eine Enthalpie mit einem solchen Wert hätte eine Bildungsenthalpie von 53 kJ/mol zur Folge. Experimentell ist letztere jedoch zuverlässig zu 62 kJ/mol bestimmt. Um die experimentelle Bildungsenthalpie auch mit den theoretischen Daten einzustellen sind 8 kJ addiert worden.

5.2.4. In-situ Analyse der Phasenbildung

Die ultraschnellen Aufheizgeschwindigkeiten während selbstfortschreitender Reaktionen beschränken die Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen von Phasentransformationen und beeinflussen daher die Phasenneubildung signifikant. Erste Ansätze, die Phasenbildung durch Experimente mit langsamen Aufheizgeschwindigkeiten nachzuvollziehen oder die Analyse abgeschreckter und damit eingefrorener Reaktionsstadien, erwiesen sich als irreführend (für Ni/Al vergleiche [51] mit [195] und [37]). Erst seit etwa fünf Jahren ist bekannt, dass die korrekte Analyse der Phasenbildung für selbstfortschreitende Reaktionen in metallischen Multilagen über zeitaufgelöste in-situ Methoden erfolgen muss [23].

Die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der in-situ Analyse (Verwendung von Synchrotron Strahlung oder im dynamischen TEM) haben gemeinsam, dass ‚detektorbedingt, die Phasenbestandteile der Proben während der Reaktion sequentiell im zeitlichen Abstand von einigen zehn μs aufgenommen wurden [37,61,159-163]. Phasenumwandlungen in den nicht erfassten Zeiträumen können nicht ausgeschlossen werden. Fragen diesbezüglich bleiben offen. Außerdem werden in solchen Experimenten oftmals sich zeitlich entsprechende Ergebnisse verschiedener Proben aufsummiert, um die Zählstatistik zu verbessern [37,61,158, 162].

Erstmals wird in dieser Arbeit ein Ansatz gewählt, der die genannten experimentellen Beschränkungen nicht aufweist. Zielstellung ist eine kontinuierliche Aufnahme der zeitlichen Phasenentwicklung mit ausreichender Zählstatistik. Integrationssummierung von mehreren Einzelmessungen soll vermieden werden. Hierzu sind eine kontinuierliche Sonde und ein kontinuierlich arbeitendes Detektionssystem mit einer Zeitauflösung im μs -Bereich notwendig. Die quasikontinuierliche Bereitstellung von hochbrillanter Röntgenstrahlung an modernen Synchrotronquellen ist als Sonde gewählt worden. Das neuartige Detektorkonzept des MYTHEN (Microstrip sYstem for Time-rEsolved experimeNts) Detektors erlaubt die ultraschnelle Verarbeitung gebeugter Röntgenphotonen [189]. Für die Experimente ist, bedingt durch die kurzen Messzeiten und die Vermessung dünner Schichten, ein schwaches Signal zu erwarten. Auch hierfür ist dieser Detektor im Besonderen geeignet. Im Folgenden sei auf die Messparameter, den Detektor und die besonders gewählte Messstrategie eingegangen.

a) Beamline und Messgeometrie

Der Powder-Diffraction-Messplatz der Materials Science (*MS*) Beamline an der Synchrotron Light Source (*SLS*) des Paul Scherrer Instituts (*PSI*) ist für die Experimente ausgewählt worden [196]. Begründung ist der hier in einer einzigartigen Konfiguration installierte *MYTHEN 2* Detektor. *SLS* ist, wie das *ESRF*, eine Synchrotronquelle der dritten Generation. Die Elektronen zur Strahlerzeugung besitzen eine Energie von 2,4 *GeV*. Der Speicherring hat einen Umfang von 288 *m*. Die *MS* Beamline erhält seine Strahlung durch einen Wiggler. Für die Messungen ist eine Photonenenergie von 12,4 *keV* gewählt worden. Die Beamline-Optik zur Kollimation und Monochromatisierung ist ähnlich der des *ROBL* Messplatzes (siehe Abbildung 14). Hiermit ist der Strahl auf eine Fläche von $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ auf der Probe fokussiert worden.

Die Experimente sind in Transmission durchgeführt worden. Zur Realisierung dieser Beugungsgeometrie ist ein Probenhalter für das Goniometer (*Eimeldingen, Bath, UK*) der Strahllinie konstruiert worden. Letzteres besteht aus drei unabhängigen coaxialen Rotationsachsen mit der gemeinsamen horizontalen Achse senkrecht zum Strahl. Parallel zu dieser Achse ist der Probenhalter im Mittelpunkt des Goniometerkreises montiert worden. Auf der Vorrichtung ist die thermisch isolierte Klemmvorrichtung zur Probenaufnahme befestigt (siehe Abbildung 17 a) und b)). Hiermit konnte die Probe präzise senkrecht zum Strahl orientiert werden. Der Messfleck ($1 \times 0,5 \text{ mm}^2$) wurde über die Messungen hinweg konstant auf die Mitte der Probenoberfläche eingestellt. Die Reaktion wird mit Hilfe eines Zündgenerators und einer Zündkerze initiiert.

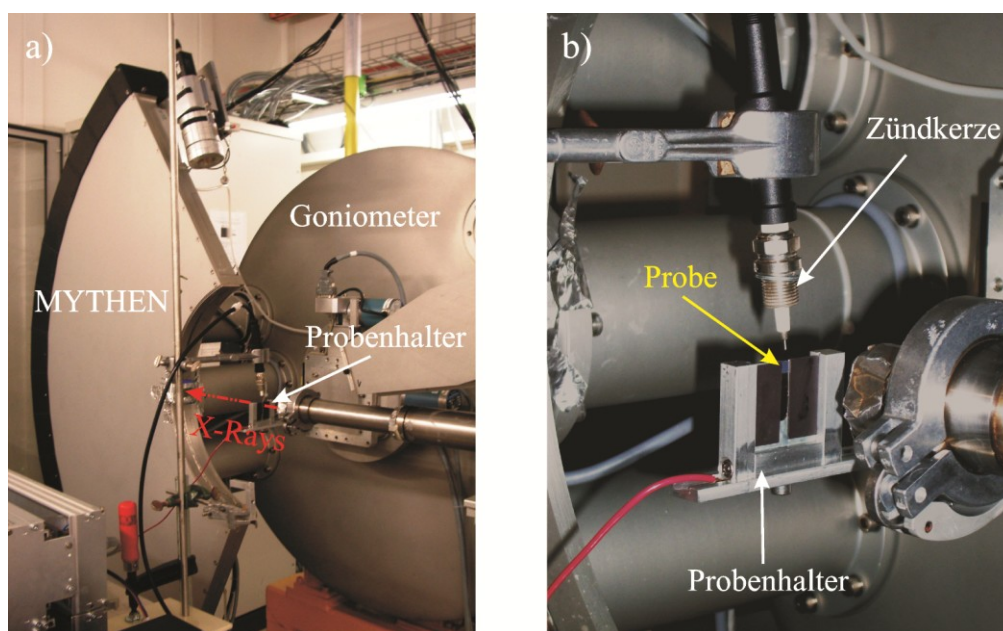


Abbildung 17: a) Experimenteller Aufbau zur in-situ Messung der Phasensequenz in Transmission. Der Probenhalter ist auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Richtung der Röntgenstrahlen ist eingezeichnet. Der MYTHEN II-Detektor erfasst sekundärseitig einen Winkelbereich von $115,92^\circ$. b) Detailabbildung des Probenhalters. Die Reaktion wird oberhalb der Probe mit einer Zündkerze initiiert. Der Abstand von Zündkerze zu Probe ist für alle Messungen konstant.

b) Der MYTHEN 2 Detektor an der MS Beamline der SLS

MYTHEN (Microstrip sYstem for Time-rEsolved experimeNts) ist ein 1D Microstrip Detektor und misst das gebeugte Signal direkt („Single-Photon-Counting“-Detektor). Eine detaillierte Beschreibung ist in [189] zu finden. Auf einem $300 \mu\text{m}$ dünnen n-dotierten Si-Wafer besteht die Frontseite aus 1280 $80 \mu\text{m}$ langen p^+ -dotierten Streifen. Die Rückseite besteht aus einer n^+ -dotierten Schicht. Zwischen Front und Rückseite existiert eine elektrische Potenzialdifferenz. Das Prinzip der Detektion basiert auf dem Photoeffekt. Gebeugte Röntgenstrahlung wird über die Rückseite absorbiert. Im Si werden Elektron-Loch-Paare erzeugt und durch die Potentialdifferenz getrennt. Jedes absorbierte Röntgenphoton mit seiner charakteristischen Energie erzeugt so eine Ladung, die mehreren tausend Elektronen entspricht. Dieses Signal jedes Photons wird dann direkt elektronisch weiterverarbeitet und gezählt.

MYTHEN wurde am SLS speziell für zeitaufgelöste Messungen entwickelt. Besonders ist sein dynamischer Bereich von $1:16,77 \cdot 10^6$ in Kombination mit einer Auslesezeit von $250 \mu\text{s}$ bei 24 bits. Dies beschränkt die Anzahl der Frames (= Diffraktogramme), die aufgenommen werden können, auf zehn. Die Messzeit für jeden Frame kann bis auf 100 ns reduziert werden. Die

maximale Winkelauflösung beträgt $4 \cdot 10^{-3}^\circ$. Die 1280 unabhängigen Kanäle decken einen Winkelbereich von $4,83^\circ$ ab. Der hohe dynamische Bereich in Kombination mit der direkten Photonendetektion ist optimal für Experimente in denen schwache Signale zu erwarten sind [189], wie sie in dieser Arbeit zu erwarten sind.

Der Detektor ist an der Strahlline aus 24 Einzelmodulen zusammengesetzt, sodass ein Winkelbereich von $115,92^\circ$ simultan erfasst wird. Die Einzelmodule sind in einer Distanz von 76 cm um den Goniometermittelpunkt angeordnet (siehe Abbildung 17 a)). Befestigt auf einer der drei Rotationsachsen des Goniometers können verschiedene 2θ Positionen angefahren werden.

c) Messstrategie

Die Messstrategie wird über zwei Faktoren festgelegt: das Triggersystem und das Detektorsetup.

Aufgrund der im Vorfeld experimentell bestimmten Reaktionsdynamik, der Messfleckgröße und der Probenausrichtung im Strahl ist zu erwarten, dass die Reaktionsfront einige $100 \mu\text{s}$ benötigt, um den Messfleck zu erreichen. Damit die Phasenentwicklung von Beginn an verfolgt werden kann, muss der Detektor im Zeitpunkt der Zündung anfangen zu messen. Ein zeitlich präzises Triggersystem muss bereitgestellt werden, das reproduzierbar mit μs -Genauigkeit den Detektor startet. Abbildung 18 zeigt schematisch das entwickelte System. Letzteres nutzt das elektrische Signal, das von dem Zündgenerator an die Zündkerze abgegeben wird. Dieses elektrische Spannungssignal besteht im Wesentlichen aus einem 10-V-Rechteckimpuls. In der Dauer des Pulses wird der Kondensator der Zündkerze geladen (= Ladezeit in Abbildung 18), bis es am Ende zum Durchbruch kommt (= Beginn der Oszillation in Abbildung 18) und ein Zündfunke zwischen Zündkerze und Probe gezündet wird. Der Abstand zwischen Zündkerze und Probe legt die Ladezeit fest. Im Sinne einer zeitlich reproduzierbaren Triggerung ist es daher wichtig, dass für alle Messungen der Abstand Zündkerze-Probe konstant bleibt. Die Ladezeit wird über ein Oszilloskop vermessen. Die Zeitspanne bis zum Durchbruch und damit bis zur Reaktionszündung ist bekannt. Im Folgenden wird das 10 V Signal der ansteigenden Pulsflanke als Signal abgegriffen und in einem parallelen Stromkreis an einen Pulsgenerator weitergegeben. Getriggert durch dieses Signal sendet letzterer einen 2-3,3 V Triggerpuls an den Detektor. Der Triggerkreis verläuft parallel zum Zündungskreis.

Mit dem Ziel einer kontinuierlichen Messung muss das Detektorsetup entsprechend konfiguriert werden. Abbildung 19 a) stellt die Beugungsgeometrie im Querschnitt schematisch dar. Die Detektormitte ist in der Einstrahlebene positioniert. Unter der Annahme, dass die Beugungsgeometrie hinsichtlich der horizontalen Einstrahlebene symmetrisch ist, d.h. $\theta_1 = \theta_2$, wird der Detektor in eine obere und untere Hälfte geteilt. Es wird ausgenutzt, dass der Detektor modular aufgebaut ist (siehe Abschnitt 5.2.4 b)). Die Detektormitte ist für die Messungen der Nullpunkt auf der Winkelachse. Beide Hälften erfassen einen Winkelbereich von jeweils 58° und messen unabhängig voneinander. Diese Trennung des Detektors ermöglicht das in Abbildung 19 b) skizzierte Messprinzip. Intrinsic benötigt der Detektor für jedes Diffraktogramm eine Auslesezeit von $250 \mu s$, in der eine weitere Messung nicht möglich ist (siehe Abschnitt 5.2.4 b)). Um diese Totzeit in der Messung zu überbrücken, sind die Messungen der beiden Detektorhälften zeitlich versetzt geschaltet worden. Die Messzeit pro Diffraktogramm ist auf $250 \mu s$ festgelegt worden. Eine der Hälften vermisst das gebeugte Signal, während die andere die bereits gemessenen Daten ausliest. Eine zeitlich kontinuierliche Serie von Diffraktogrammen kann aufgenommen werden. Wichtig, im Hinblick auf die Interpretation der Ergebnisse ist, dass, bedingt durch diese Strategie, jedes einzelne Diffraktogramm ein über $250 \mu s$ integriertes Signal darstellt. Da die Anzahl der Frames auf zehn pro Hälfte beschränkt ist (siehe Abschnitt 5.2.4 b)), kann die Phasenentwicklung der ersten $5 ms$ der Reaktion abgebildet werden.

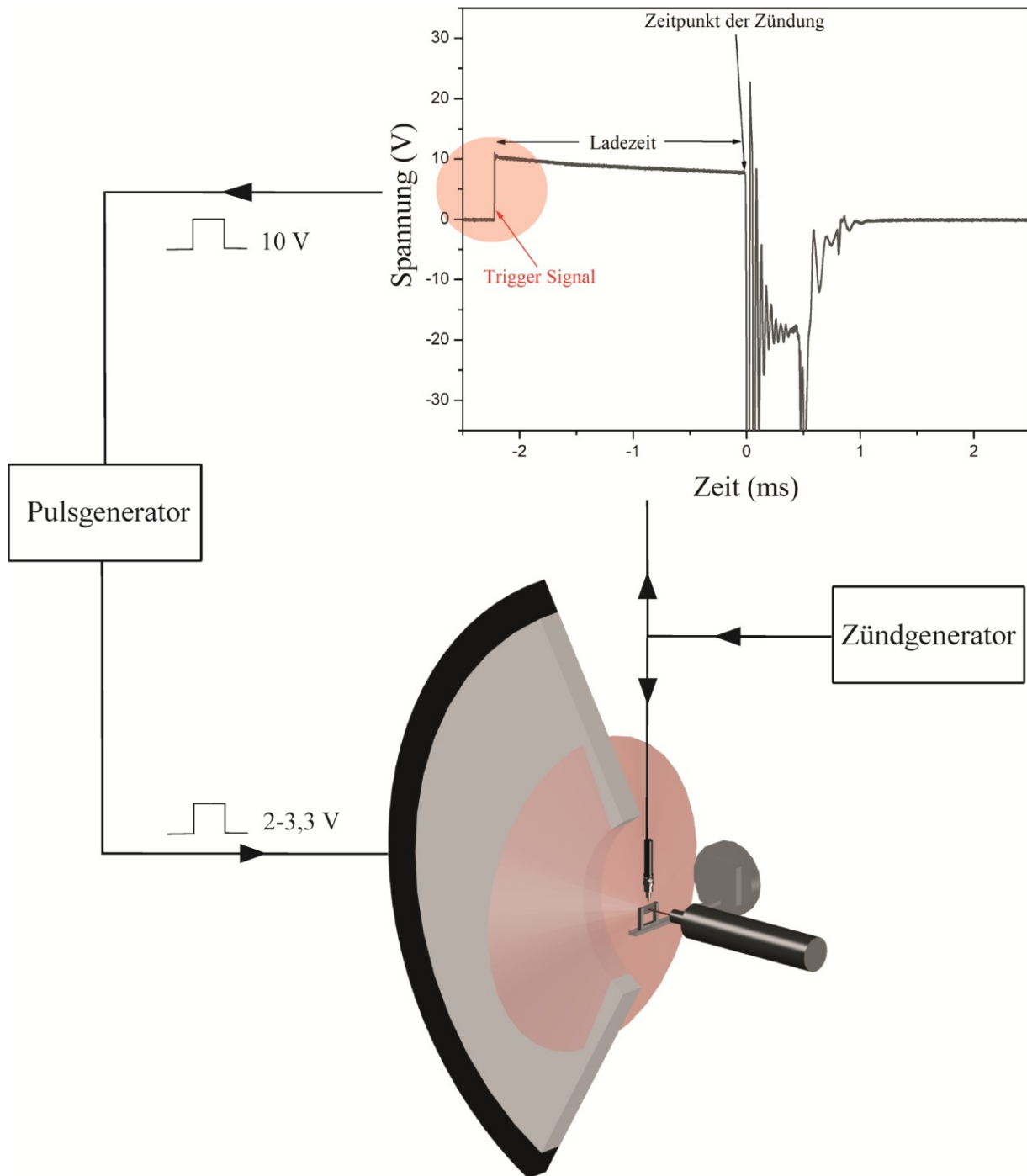


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Triggermechanismus. Der Zündungskreis besteht aus Zündgenerator und Zündkerze. Der zeitliche Spannungsverlauf unmittelbar vor und bei der Zündung (Beginn der Oszillationen) ist wiedergegeben. Die ansteigende Flanke dieses Signals auf 10 V wird als Triggersignal abgegriffen und an einen Pulsgenerator zur Triggerung weitergegeben (Triggerkreis). Letzterer gibt einen voreinstellbaren Spannungsimpuls an den Detektor weiter.

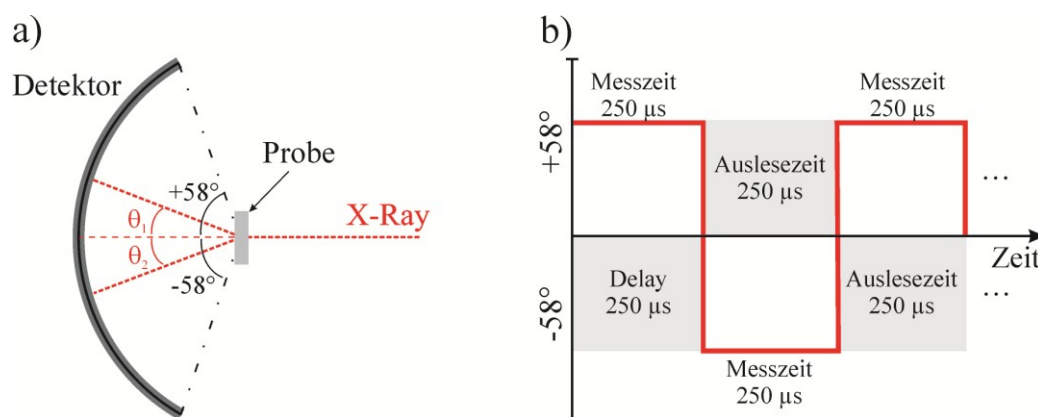


Abbildung 19: a) Schematische Darstellung des Detektorsetups zur Messung ohne Totzeit. Unter der Annahme einer symmetrischen Beugungssituation ($\theta_1 = \theta_2$) wird der Detektor in zwei individuell messende Hälften von $+58^\circ$ und -58° geteilt. b) Versetzte Schaltung der beiden Detektorhälften. Während die $+58^\circ$ -Hälfte für $250 \mu\text{s}$ misst (rote Linie) werden die Daten der -58° -Hälfte (grauer Bereich) ausgelesen. Anschließend beginnt die Messung mit der -58° -Hälfte für $250 \mu\text{s}$, während die Daten der anderen ausgelesen werden. Dies wird periodisch wiederholt.

5.2.5. Reaktionen im Vakuum

Für ausgewählte Multischichtperioden sind Experimente im Vakuum durchgeführt worden, um die Wechselwirkung mit der Umgebung zu studieren. Die Reaktionen sind mittels eines Nd:YAG-Nanosekunden-Pulslasers (*Spectra Physics Quanta Ray Pro 290*) lokal gezündet worden. Die verwendete Wellenlänge betrug 355 nm bei einer Pulsdauer von 10 ns und einer Repetitionsrate von 10 Hz mit einer Pulsenergie von maximal 2 J/Puls . Eine Linse mit einer Brennweite von einem Meter fokussierte die Strahlung mit einer Ausgangsleistung von 100 mW auf die Probe. Die Probe wurde in einer Vakuumkammer senkrecht zum Strahl in einer Entfernung von 96 cm von der Linse positioniert. Der theoretische Strahldurchmesser auf der Probe beträgt dann etwa $0,5 \text{ mm}$. Die Kammer ist auf einen Druck $< 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ gepumpt worden. Die Temperatur während der Reaktion ist pyrometrisch wie in Abschnitt 5.2.2 gemessen worden. Abbildung 20 zeigt den experimentellen Aufbau.

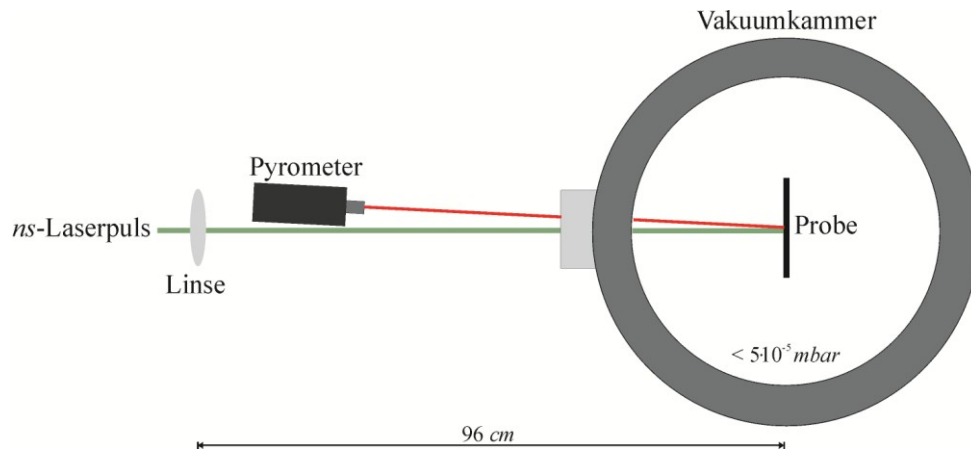


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau (schematisch) zur Temperaturmessung der selbstfortschreitenden Reaktionen im Vakuum. Die Probe wird auf einem Probenhalter in einer Vakuummutter befestigt. Der Laserpuls eines NanosekundenpulsLasers wird zur Reaktionszündung verwendet. Das Pyrometer wird möglichst parallel zum Laserstrahl auf die Probe gerichtet.

Mikrostrukturelle Charakterisierung

Die Mikrostruktur der Multilagen vor und nach den Festkörperumwandlungen und der selbstfortschreitenden Reaktion ist mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht worden. Hiermit konnten die Schichten in der Draufsicht und im Querschnitt analysiert werden. Vorrangige Zielstellung ist die Charakterisierung hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Kornmorphologie und der Phasenreinheit.

6.1. Rasterelektronenmikroskopie

REM-Analysen sind mit einem Dual Beam FIB/REM Mikroskop des Typs *FEI Strata DB 235* und *FEI Helios Nanolab 600* durchgeführt worden. Die Beschleunigungsspannungen wurden zwischen 5 und 20 *kV* gewählt. Die chemische Zusammensetzung ist mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt worden. Das Detektionssystem ist von *EDAX*. Mit einer Beschleunigungsspannung von 20 *kV* und einer Detektorverstärkungszeit von 51,2 μs sind die *K*-Linien von Aluminium und die *L*-Linien von Ruthenium aufgenommen und anschließend ZAF-korrigiert quantifiziert worden. Hierzu ist die Software *EDAXGenesis* verwendet worden.

Mittels Scanning-TEM (*STEM*) ist die mikrostrukturelle Querschnittsanalyse hinsichtlich der Kornmorphologie mit dem Mikroskop *FEI Helios Nanolab 600* mit 30 *kV* durchgeführt worden.

6.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM ist eine Mikroskopietechnik, bei der eine dünne Probe ($\leq 100 \text{ nm}$) mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt wird. Typische Beschleunigungsspannungen sind zwischen 100 und 400 *kV*. Die Grundlagen sind in [197] dargestellt. Die Proben für die TEM-Analysen sind mittels FIB-Technologie (Gerät: *FEI Helios Nanolab 600*) präpariert worden. Aufgrund diverser Wechselwirkungsmechanismen zwischen den Elektronen und der Probe können chemische und strukturelle Informationen gewonnen werden.

In dieser Arbeit ist mittels TEM eine mikrostrukturelle Querschnittsanalyse vor allem hinsichtlich der lokalen Phasenzusammensetzung durchgeführt worden. Hierbei wird die Wellennatur der Elektronen ausgenutzt. Äquivalent zu den Betrachtungen zur Beugung von Röntgenstrahlung an kristallinen Materialien werden die Elektronen beim Durchgang durch die Probe gebeugt. Aufgrund der kleinen Wellenlänge der hochenergetischen Elektronen (großer Radius der Ewaldkugel) entspricht das Beugungsbild oft einem ebenen Schnitt durch das reziproke Gitter. Im Beugungsmodus (SAD) des TEM wird dieses auf den Beobachtungsschirm projiziert. Aus diesem Beugungsbild können die Netzebenenabstände der beugenden Phase(n) im bestrahlten Volumen bestimmt und so die beitragenden Phasen identifiziert werden. Zur SAD wird der Elektronenstrahl auf einen Durchmesser zwischen 100 und 200 *nm* fokussiert. Somit ist eine hochlokale Phasenbestimmung möglich. Mit Hilfe geeigneter Probenhalter können die Proben zum einfallenden Strahl relativ so orientiert werden, dass entlang einer Zonenachse eingestrahlt wird. Das Beugungsbild enthält dann zusätzlich die Symmetrieinformationen des Kristallgitters des beugenden Volumens. Aus dieser Information kann dann die kristallographische Orientierung des betrachteten Bereichs bestimmt werden. Die Proben sind mit dem Gerät *JEOL 2010* bei einer Beschleunigungsspannung von 200 *kV* vermessen worden.

III.
Ergebnisse und
Diskussion

Festkörperreaktionen in Ru/Al-Multischichten

7.1. Qualitativer Überblick

In einem ersten Schritt zur Analyse der Festkörperreaktion gilt es, für den relevanten λ -Bereich von 22 bis 178 nm die Temperaturen zu definieren, bei denen Phasenumwandlungen eintreten. Diese Temperaturen sind für das Ru/Al-System noch nicht bekannt und werden in dieser Arbeit erstmals bestimmt. Abbildung 21 fasst die kalorimetrischen Ergebnisse für die untersuchten Multischichten als Funktion von λ zusammen. Exotherme Reaktionen weichen negativ von der Basislinie ab (ExoDown). Für $\lambda = 22$ nm ist in Abbildung 21 a) eine erste breite Reaktionszone zwischen 100 und 400 °C festzustellen. An diese schließt sich zwischen 400 und 600 °C eine zweite diffuse Wärmetönung an. Das Signal für $\lambda = 44$ nm beginnt ebenfalls mit einer exothermen Reaktion bei 100 °C, bevor sich hier erstmals ein breiter Peak bei einer Temperatur von 378 °C ausbildet (Peak *i* in Abbildung 21 b)). Für $\lambda = 88$ nm ist dieser signifikant ausgeprägt. Im Temperaturbereich oberhalb von 450 °C zeigen sich weitere Unterschiede. Während die diffuse Reaktionszone für $\lambda = 44$ nm zwischen 400 und 600 °C vergleichbar mit derjenigen für $\lambda = 22$ nm ist, bildet sich in diesem Temperaturbereich für $\lambda = 88$ nm eine weitere starke Reaktion bei 513 °C aus (Peak *iii* in Abbildung 21 b)). Letztere überlappt stark

mit der breiten Reaktionszone. Abbildung 21 b) fasst das Reaktionsverhalten für $88 \text{ nm} < \Lambda < 178 \text{ nm}$ zusammen.

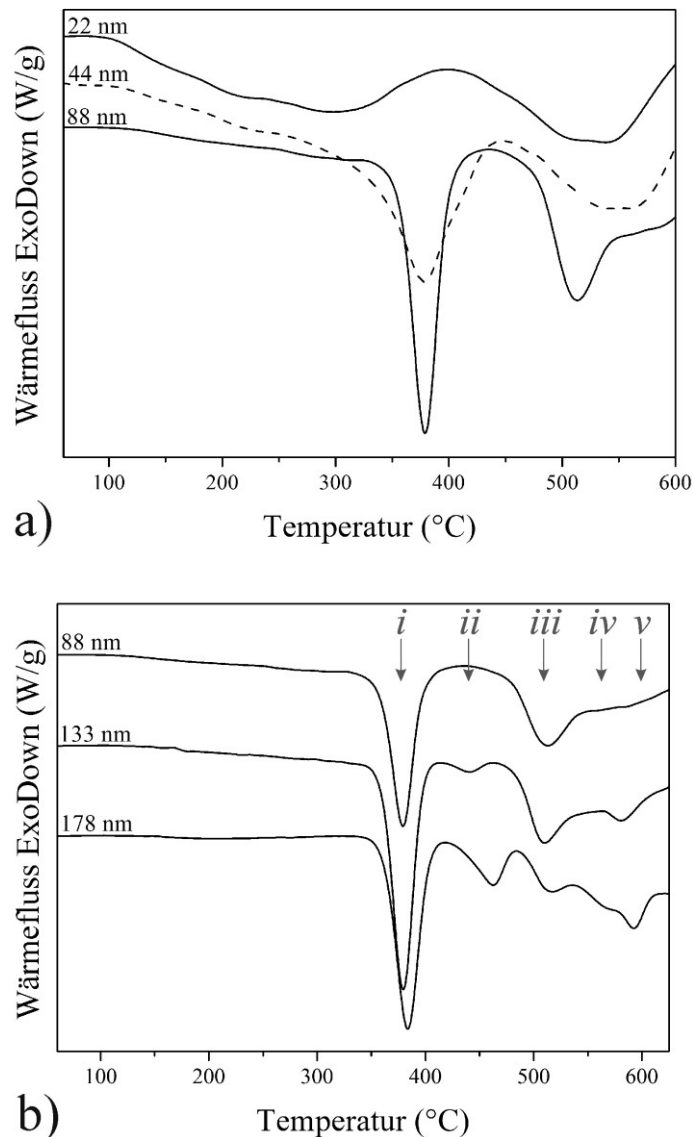


Abbildung 21: DSC-Kurven als Funktion der Multischichtperiode Λ der Ru/Al-Multischichten aufgenommen mit einer Heizrate von 40 K/min. **a)** Für $\Lambda = 22 \text{ nm}$ sind zwei breite exotherme Wärmetönungen zu erkennen. Die Reaktion in $\Lambda = 44 \text{ nm}$ zeigt eine zusätzliche Wärmetönung bei etwa 378 °C. Letztere hat sich für $\Lambda = 88 \text{ nm}$ zu einem separaten Peak ausgebildet. Zusätzlich ist ein weiterer Peak bei 513 °C zu beobachten. **b)** Für $\Lambda = 88 - 178 \text{ nm}$ sind zu den Peaks *i* und *iii* noch drei weitere Wärmetönungen (*ii*, *iv* und *v*) zu beobachten, die mit steigendem Λ in der Intensität variieren.

Zusätzlich zu den beiden Reaktionen *i* und *iii* entwickeln sich systematisch für Temperaturen $> 400 \text{ °C}$ die Reaktionspeaks *ii*, *iv* und *v*. Die Sequenz der Phasenbildung wird mit steigendem Λ komplexer. Die Frage nach den individuellen Phasenumandlungen wird mit den Methoden der Röntgenbeugung in-situ studiert. Für kinetische Analysen muss aufgrund der breiten Signalcharakteristik für Werte von $\Lambda = 22 \text{ nm}$ der röntgendiffraktometrische Ansatz gewählt werden. Definierte, klar ausgeprägte Peaks, wie sie für eine kinetische Analyse der DSC-

Signale notwendig sind, werden bei solch kleinen Perioden nicht beobachtet. Eine derartige kinetische Analyse ist für $\Lambda > 88 \text{ nm}$ möglich und wird daher an diesen Proben durchgeführt. Vor diesem Hintergrund ist für die folgende Betrachtung eine zweigeteilte Analyse von Vorteil. Zunächst wird das Umwandlungsverhalten für $\Lambda < 22 \text{ nm}$ quantitativ beschrieben. Anschließend wird für $\Lambda > 88 \text{ nm}$ die komplexe Reaktionssequenz aus Abbildung 21 b) ebenfalls quantitativ analysiert.

7.2. Festkörperreaktionen in Multischichten mit Perioden $< 22 \text{ nm}$ ⁵

7.2.1. Mikrostrukturelle Charakterisierung bei Raumtemperatur

a) Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Übersichtsdiffraktogramme zeigen, dass die signifikanten Reflexe der Multilagen in einem 2θ -Bereich zwischen 30 und 52° unter symmetrischen Beugungsbedingungen zu finden sind. Abbildung 22 ist eine Übersichtsdarstellung. Die Multischichten mit $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ zeigen einen breiten Beugungsreflex bei etwa $41,5 - 42,5^\circ$ mit schwachen Oszillationen auf beiden Seiten des Reflexes. Für Werte von $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ sind die Diffraktogramme durch drei Peaks bei Winkellagen von $39, 42$ und 44° charakterisiert.

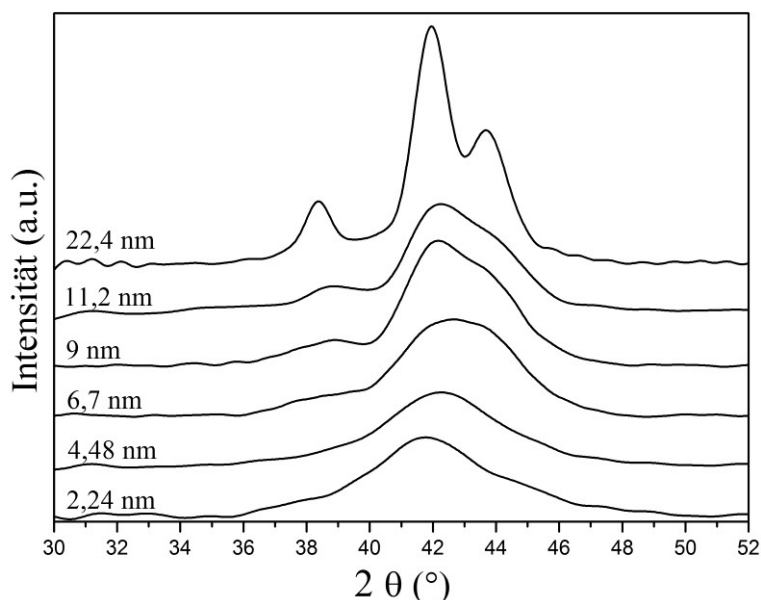


Abbildung 22: Röntgenbeugungsdiagramme der Ru/Al-Multischichten mit $2,24 \text{ nm} < \Lambda < 22,4 \text{ nm}$. Während für $\Lambda < 4,48 \text{ nm}$ ein breiter Peak bei $41,5^\circ$ mit schwachen Oszillationen beidseits des Reflexes charakteristisch ist, entwickeln sich für $\Lambda > 4,48 \text{ nm}$ signifikant drei Reflexe bei $39^\circ, 42^\circ$ und 44° .

⁵ veröffentlicht in: N. Zotov, K.Woll, F. Mücklich, „Phase Formation of B2-RuAl during Annealing of Ru/Al Multilayers“ *Intermetallics* **18** 1507-1516 (2010)

Dieses Beugungsverhalten lässt eine mikrostrukturelle Änderung für Multilagen mit $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ vermuten. Eine erste Zielstellung ist daher die quantitative Auswertung der Diffraktogramme im Hinblick auf mikrostrukturelle Parameter, wie Korngrößen, Spannungen oder Ru/Al-Grenzflächenrauheit.

Das Beugungsverhalten für $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ kann im Kontext stark texturierter, kristalliner Multischichten, sogenannter Superlattices, verstanden werden. Charakteristische Längenparameter von Superlattices (bzw. Multischichten) sind deren Periode Λ , die Gitterparameter der Elemente und die strukturelle Kohärenzlänge ξ [198]. ξ ist die Distanz in Wachstumsrichtung, über die die Atompositionen quantitativ miteinander korreliert sind. Für Superlattices ist ξ ein Mehrfaches von Λ und erstreckt sich damit über mehrere Bilayer. Für diesen Fall sind die Diffraktogramme durch Bragg-Reflexe charakterisiert, die über den gemittelten Gitterparameter d_{avg} aus Ru und Al entlang der Wachstumsrichtung (senkrecht zur Oberfläche) bestimmt sind. Die Periodizität in der Schichtabfolge, d.h. die periodische Modulation in der Zusammensetzung, verursacht zusätzlich zu den Hauptreflexen Satellitenreflexe. Die Positionen von Haupt- und Satellitenreflexen werden über [198]

$$2 \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda_{XRD}} = \frac{1}{d_{avg}} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (7.1)$$

festgelegt. n ist eine ganze positive Zahl und beschreibt die Ordnung des Satellitenreflexes. Der Beugungsvektor Q vom Betrag $4 \cdot \pi \cdot \sin(\theta) \cdot (\lambda_{XRD})^{-1}$ steht senkrecht auf der Oberfläche. Die Position der Satelliten wird über den Beugungsvektor $Q_s = m \cdot 2 \cdot \pi \cdot d_{avg}^{-1} \pm n \cdot 2 \cdot \pi \cdot \Lambda^{-1}$ festgelegt. Aus den Peakpositionen kann demnach nur d_{avg} und Λ bestimmt werden. Die detailliertere strukturelle Charakterisierung der Superlattices hinsichtlich der Gitterparameter für Ru d^{Ru} und Al d^{Al} sowie der individuellen Schichtdicken erfordert eine numerische Simulation des Beugungsreflexes [198]. Außerdem weicht in Superlattices oftmals die reale Schichtstruktur von der idealen ab. Störungen werden beispielsweise durch Schichtdickenvariationen oder Grenzflächeninterdiffusionzonen eingebracht [198]. Diese verbreitern die Reflexe und erniedrigen deren Intensitäten. Die reale Superlatticestruktur kann ebenfalls nur in numerischen Simulationen berücksichtigt werden. Somit wird es möglich auch Reflexe von realen Superlattices zu modellieren (für Details siehe Anhang A.1).

Solche Modellierungen sind für die Diffraktogramme der Ru/Al-Multilagen mit $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ durchgeführt worden. Dafür wird erstens angenommen, dass die dichtest gepackten Ebenen von Ru und Al parallel zur Oberfläche orientiert sind. Dies ist eine allgemeine Beobachtung für

das Schichtwachstum mit *PVD* [199-201]. Wen et al. beobachteten beispielsweise in Ni/Ru Multischichten, dass Ru (hcp) entlang der <001> wächst [202]. Es wird angenommen, dass für Al (fcc) die <111> senkrecht zur Oberfläche steht. Die Gitterparameter entlang dieser Richtungen sind $d^{Ru}_{(0002)} = 0,214 \text{ nm}$ [203] und $d^{Al}_{(111)} = 0,234 \text{ nm}$ [204]. Diese werden in der Simulation verwendet. Zweitens werden die konstanten Werte der nominellen Einzelschichtdicken von Ru t_{Ru} und Al t_{Al} angenommen und als Parameter in den Simulationen eingesetzt. Es zeigt sich, dass der Beugungsreflex bei etwa 42° nicht unter der Annahme einer idealen Superlatticestruktur simuliert werden kann. Der Reflex weist eine große Halbwertsbreite auf. Darüber hinaus sind die Satelliten schwach ausgeprägt. Erst die Berücksichtigung der Realstruktur, d.h. die Variationen in den Gitterparametern d_j^i und den individuellen Schichtdicken, erlaubt die Simulation der Messungen in guter Übereinstimmung. Abbildung 23 zeigt exemplarisch das Ergebnis für $\Lambda = 4,48 \text{ nm}$.

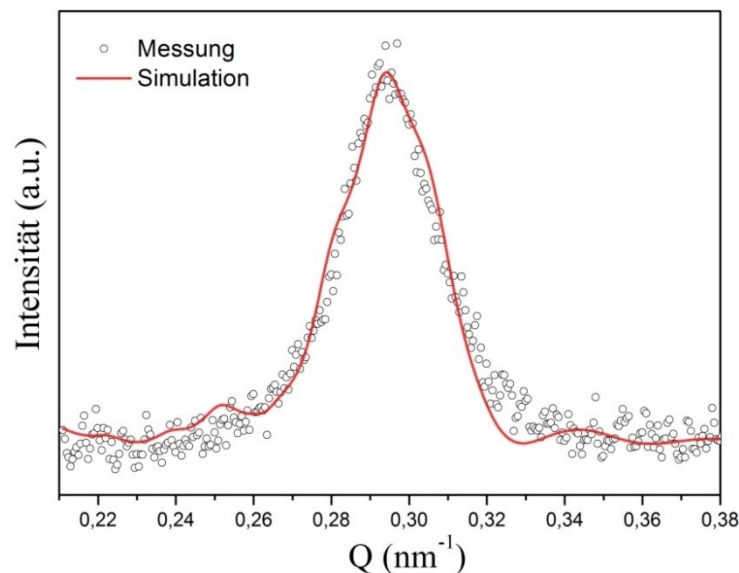


Abbildung 23: Röntgendiffraktogramm für eine „as-deposited“ Multischicht mit $\Lambda = 4,48 \text{ nm}$ (offene Punkte) und die Simulation der Multilage als Superlattice (rote Linie).

Tabelle 3 fasst die verwendeten Parameter zusammen. Die individuellen Schichtdicken t_{Al} und t_{Ru} stimmen sehr gut mit den nominellen überein, sodass die simulierte Multischichtperiode Λ_{sim} gut mit der nominellen korreliert. Im Folgenden werden daher die nominellen Werte angegeben. Konsistent weichen für beide Λ die Gitterparameter für Ru leicht von den Referenzwerten ab. Diese Beobachtung kann durch niedrige in-plane Zugspannungen in den Ru-Subschichten erklärt werden.

Für den strukturellen Aufbau der Ru/Al-Multischichten in diesem Λ -Bereich folgt aus der Simulation als Superlattices, dass die individuellen Subschichten mit einer epitaktischen

Orientierungsbeziehung wachsen. Letzteres wird entscheidenden Einfluss auf die Kinetik der Phasenbildung während der Temperaturbehandlung haben (siehe Abschnitt 7.2.2).

Λ_{nom} (nm)	t_{Al} (nm)	t_{Ru} (nm)	$d_{(111)}^{\text{Al}}$ (nm)	$d_{(002)}^{\text{Ru}}$ (nm)	Λ_{sim} (nm)
2,24	1,1	1,05	0,23	0,212	2,15
4,48	2,6	1,9	0,235	0,212	4,5

Tabelle 3: Simulierte Schichtdicken t_{Al} und t_{Ru} sowie die Ebenenabstände der (111) von Al $d_{(111)}^{\text{Al}}$ und der (002) von Ru $d_{(002)}^{\text{Ru}}$. Die nominelle Periode Λ_{nom} stimmt gut mit der simulierten Λ_{sim} überein.

Die Beugungsdiagramme für $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ können nicht innerhalb der Theorie der Superlattices simuliert werden. Vielmehr ist in Abbildung 22 zu erkennen, dass sich mit steigendem Λ drei überlappende Reflexe entwickeln. Für $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ sind die Peaks klar bei den Positionen 38,3, 42 und 43,7° auszumachen. Aufgrund eines starken Überlapps des Al(111)- und Ru(100)-Peaks bei 38,47 ° bzw. 38,38 ° kann der Peak bei 38,3 ° zunächst nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Hochtemperaturmessungen in Abschnitt 7.2.2 zeigen, dass hauptsächlich der Al-Reflex zum Peak beiträgt. Die Reflexe bei 42 und 43,7° werden eindeutig dem Ru(002)- und Ru(101)-Peak zugeordnet.

Abbildung 24 a) und b) stellen die Messungen für $\Lambda = 6,7 \text{ nm}$ und $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ (niedrigster und höchster Wert im Λ -Bereich > 4,5 nm) gegenüber. Die Ergebnisse zeigen, dass die Qualität der Reflexe mit Λ steigt. Betrachtet man exemplarisch den Ru(002)-Peak, so steigt dessen Intensität (siehe Tabelle 4), während die Halbwertsbreite geringer wird. Die Entwicklung der Halbwertsbreiten deutet auf einen Anstieg der Korngröße (in senkrechter Richtung zur Oberfläche) und/oder eine Absenkung der Mikroverzerrungen hin. Die sukzessive Reflexentwicklung in der beschriebenen Art und Weise indiziert einen Übergang im Schichtwachstum. Wachsen die Multilagen mit $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ epitaktisch als Superlattices, so scheiden sich für $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ die Schichten als polykristalline Multischichten ohne Orientierungsbeziehung zwischen den Subschichten ab. Um diesen Übergang zu quantifizieren, ist für jedes gemessene Profil eine Profilanalyse unter Berücksichtigung der Beiträge der Cu- $K\alpha_1$ und Cu- $K\alpha_2$ -Strahlung zu jedem Reflex durchgeführt worden. Jeder der drei Peaks ist mit einer pseudo-Voigt-Funktion angepasst und hinsichtlich der Korngröße und der Mikroverzerrung ausgewertet worden (für Details siehe Anhang A.2). Als Standard diente Al_2O_3 des National Institute of Standards. Die Korngrößen $D_{(002)}^{\text{Ru}}$ sowie die Mikroverzerrungen $\varepsilon_{(002)}^{\text{Ru}}$ sind anhand des Ru(002) Reflexes bestimmt worden. Abbildung 24 a) und b) enthalten auch die Ergebnisse der Profilanpassung.

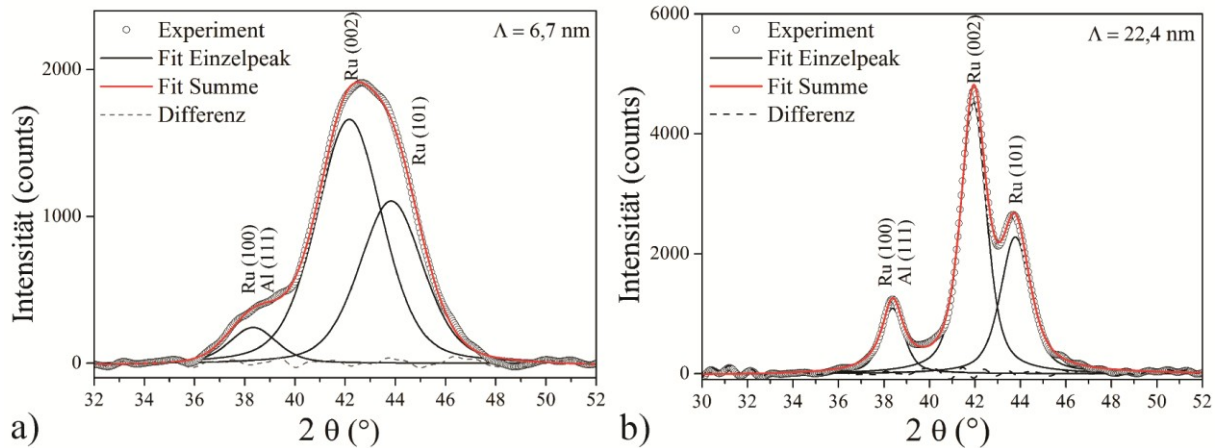


Abbildung 24: Gemessene Röntgendiffraktogramme (offene Punkte) der Multischichten mit **a)** $\Lambda = 6,7 \text{ nm}$ und **b)** $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$. Pseudo-Voigt Funktionen sind zur Profilanpassung verwendet worden. Die Ergebnisse für die Einzelreflexe (schwarze Linie), den Summenfit (rote Linie) und die Differenz (gestrichelte Linie) zwischen Experiment und Fit sind dargestellt. Der Reflex bei etwa 38° wurde aufgrund des starken Überlapps von Ru(100) und Al(111) als ein Peak angepasst.

Tabelle 4 fasst die quantitative Auswertung zusammen. $D_{(002)}^{\text{Ru}}$ wächst mit ansteigendem Λ . $\varepsilon_{(002)}^{\text{Ru}}$ sinkt tendenziell mit Λ . Interessant ist, dass die Korngröße größer als die nominelle Schichtdicke der Ru-Subschichten ist. Dieser Befund deutet auf die Realstruktur der Multilagen hin. Es kann angenommen werden, dass in dem Λ -Bereich $> 4,5 \text{ nm}$ die Ru-Schichten „Brücken“ untereinander ausbilden und dadurch die ideale Multischichtstruktur gestört wird. Querschnittsanalysen im TEM belegen diese Annahme (siehe Abschnitt 7.2.1c)).

$\Lambda \text{ (nm)}$	$D_{(002)}^{\text{Ru}} \text{ (nm)}$	$\varepsilon_{(002)}^{\text{Ru}}$	$I_{(002)}^{\text{Ru}} \text{ (counts)}$
6,7	$6,6 \pm 0,7$	$0,02 \pm 0,2$	220
9	$7,9 \pm 0,5$	$0,016 \pm 0,005$	272
11,2	$7,8 \pm 1$	$0,016 \pm 0,005$	492
22,4	$10,9 \pm 1,5$	$0,012 \pm 0,008$	747

Tabelle 4: Ru-Kristallitgröße $D_{(002)}^{\text{Ru}}$, Mikroverzerrung $\varepsilon_{(002)}^{\text{Ru}}$ und Intensität des Ru(002) $I_{(002)}^{\text{Ru}}$ als Funktion der Multischichtperiode Λ

Zusätzlich zur Korngröße sind die Multilagen hinsichtlich einer kristallographischen Vorzugsorientierung (Texturierung) untersucht worden. Zu diesem Zweck sind die Proben um den Winkel $\chi = 33^\circ$ zur Beugungsebene gekippt und vergleichende Diffraktogramme aufgenommen worden. Unter symmetrischen Beugungsbedingungen ist $\chi = 0^\circ$. Abbildung 25 a) und b) stellen exemplarisch die Ergebnisse für $\Lambda = 4,48 \text{ nm}$ ($\Lambda < 4,5 \text{ nm}$) und $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ ($\Lambda > 4,5 \text{ nm}$) dar. Für die Superlattices mit $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ führt eine Änderung in χ zu keiner signifikanten Änderung im Signal (Abbildung 25 a)). Eine breite Verteilungen der

Kornmisorientierungen von der Schichtnormalen wird in diesem λ -Bereich angenommen. Für die polykristallinen Multischichten mit $\lambda = 22,4 \text{ nm}$ nimmt die Intensität des Ru(002) unter $\chi = 33^\circ$ ab, während diejenige des Ru(101) zunimmt. Gleichzeitig ist die Intensität des Al(111) Peaks unabhängig vom Kippwinkel. Letzteres indiziert eine breite Verteilung der Misorientierungen der Al-Körner relativ zur Multischichtnormalen. Im Gegensatz dazu zeigt die Intensitätsvariation der Ru-Reflexe eine starke Texturierung innerhalb der Ru-Subschicht entlang der [001]-Richtung an.

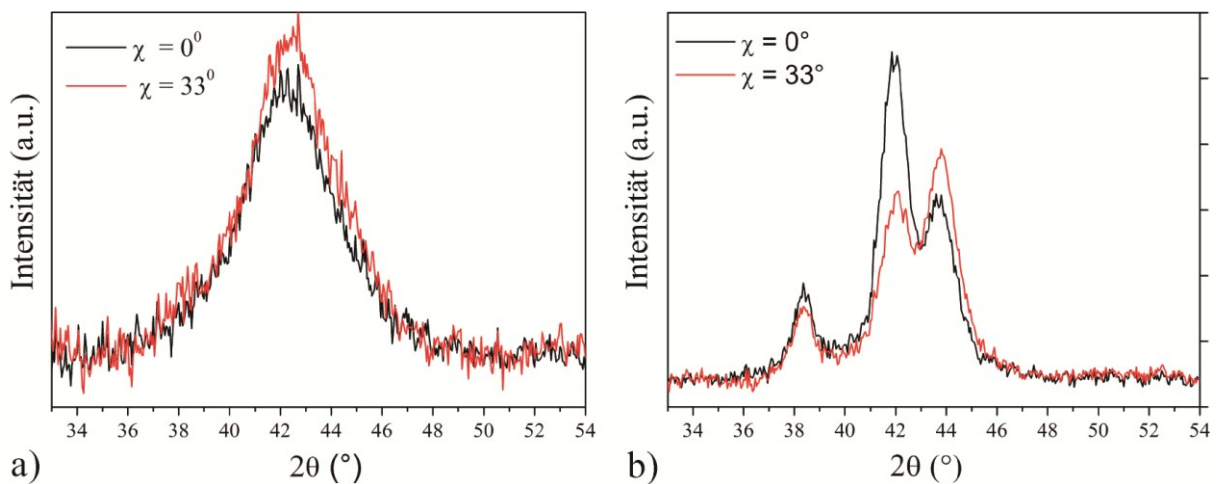


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme von „as-deposited“ Ru/Al-Multischichten mit **a)** $\lambda = 4,48 \text{ nm}$ und **b)** $\lambda = 22,4 \text{ nm}$ für einen Probenkipwinkel χ von 0° (schwarze Linie) und 33° (rote Linie). Während in **a)** keine Intensitätsvariation zu erkennen ist, variiert die Intensität der Ru-Reflexe bei 42° und 44° in **b)** signifikant.

b) Charakterisierung mittels REM

Die in-plane Mikrostruktur für die Multilagen mit $\lambda < 4,5 \text{ nm}$ ist ähnlich. Abbildung 26 a) zeigt exemplarisch die REM-Abbildung für $\lambda = 4,4 \text{ nm}$. Isolierte Kolonnen sind dichtgepackt mit einer nahezu kreisförmigen Morphologie. Der intergranulare Zwischenraum in diesen Multischichten hat die Größe von einigen Nanometern. Die in-plane Mikrostruktur der Multischichten mit $\lambda > 4,5 \text{ nm}$ ist unterschiedlich. In Abbildung 26 b) ist zu erkennen, dass erstens die individuellen Kolonnen einen größeren Durchmesser besitzen. Zweitens bilden jeweils drei bis sechs Kolonnen kettenförmige Agglomerate. Drittens ist der intergranulare Zwischenraum verglichen mit Abbildung 26 a) vergrößert. Es ist versucht worden, die Entwicklung der Kolonnengröße sowie des intergranularen Zwischenraums A_I mit steigendem λ zu quantifizieren. Die Kolonnenfläche A_K ist als Maß für die Kolonnen definiert und mit Hilfe der bildanalytischen Flächenanalyse abgeschätzt worden. Ebenfalls über eine Flächenanalyse ist A_I abgeschätzt worden. Die Ergebnisse zeigen, dass der mittlere Fehler bei

etwa 50 % liegt. Da eine genügend große Zahl von Körnern analysiert wurde, wird angenommen, dass der große Fehler durch eine breite und asymmetrische Verteilungsfunktion der individuellen Kornflächen verursacht wird. Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen. Diejenigen Messungen, die mit einem Fehler $> 50\%$ behaftet sind werden nicht dargestellt. Diese Fehlerdiskussion führt dazu, dass die Ergebnisse als Trend zu verstehen sind, die den visuellen Korngrößenvergleich aus Abbildung 26 a) und b) bestätigen.

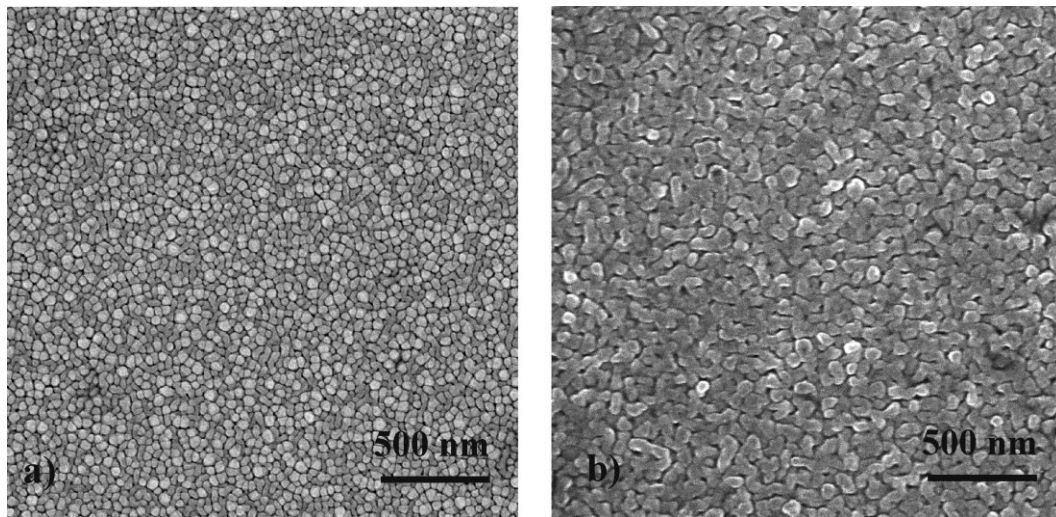


Abbildung 26: Oberflächenmorphologie der Multischichten mit a) $\Lambda = 2,24$ nm und b) $\Lambda = 22,4$ nm. a) zeigt separierte Kolonnen mit geringem intergranularem Zwischenraum. In b) weist die Mikrostruktur eine zu Clustern gewachsene Kolonnenform auf. Der intergranulare Zwischenraum ist vergrößert.

Tabelle 5 enthält außerdem die Ergebnisse der Elementanalyse mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Die dargestellte Al-Konzentration liegt für alle Multilagungen im Phasenfeld von RuAl (49,7 und 53,8 at.% Al, siehe Abschnitt 2.1). Dies ist eine entscheidende Voraussetzung für die Umwandlung zu einphasigem RuAl.

Λ (nm)	A_K (nm ²)	A_I (nm ²)	c_{Al} (at.%)
2,24	800	7,5	53,5
4,4	1000	15	52,8
6,73	-	-	50,2
9	-	-	51,7
11,2	1600	20	51,1
22,4	2000	23	50,8

Tabelle 5: Kolonnenfläche A_K , Fläche des intergranularen Zwischenraums A_I und Al-Zusammensetzung c_{Al} der „as-deposited“ Multischichten mit $2,24$ nm $< \Lambda < 22,4$ nm. Sowohl A_K als auch A_I steigen mit Λ . Die chemische Zusammensetzung variiert innerhalb des Einphasenbereichs von B2-RuAl.

c) Charakterisierung mittels TEM

Repräsentative TEM Querschnittsaufnahmen für $\Lambda < 4,5$ nm und $\Lambda > 4,5$ nm sind in Abbildung 27 zusammengefasst. Abbildung 27 a) und b) stellt die Mikrostruktur für $\Lambda = 2,24$ dar.

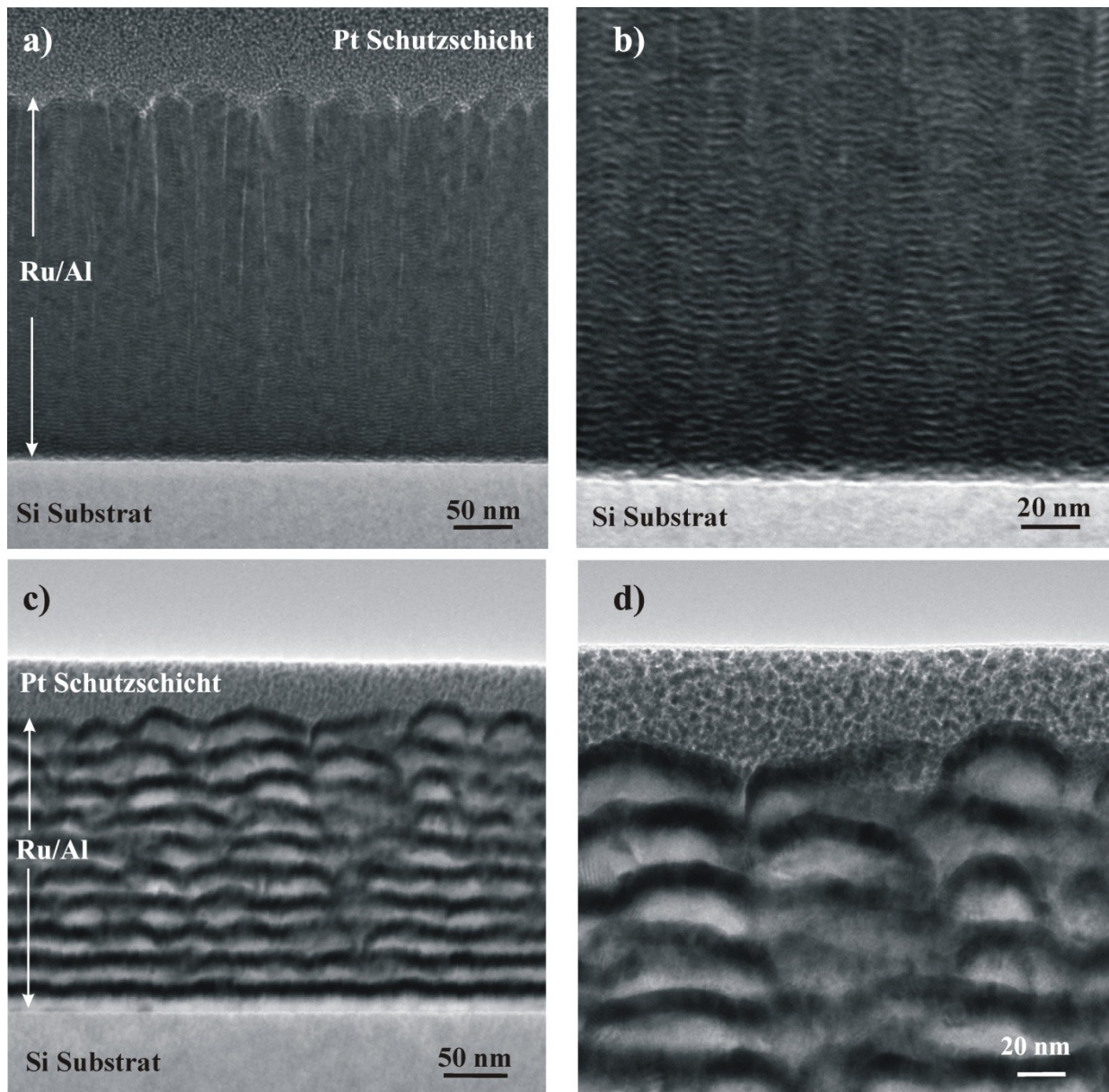


Abbildung 27: TEM-Querschnittsaufnahmen der Mikrostruktur von Multischichten mit $\Lambda = 2,24$ nm (a, b) und $\Lambda = 22,4$ nm (c, d). Die individuellen Al- (hell) und Ru-Subschichten (dunkel) sind deutlich zu erkennen. a) und b) zeigt die kolumnare Mikrostruktur mit homogenen kontinuierlichen Subschichten. c) und d) zeigen die diskontinuierliche Mikrostruktur der Subschichten mit vereinzelt Brücken zwischen Subschichten gleicher Art. Die Rauheit ist angestiegen verglichen mit a) und b).

Die Übersichtsaufnahme der Multischicht in Abbildung 27 a) zeigt eine senkrecht zur Schichtoberfläche gewachsene kolumnare Mikrostruktur. Letztere wird ab der halben Schichtdicke signifikant. Eine derartige Mikrostruktur wurde ebenfalls in Ni/Ru [202], Ag/Cu

[205] und Co/Cu [206] Multilagen beobachtet. Die oberflächennah beobachtete Breite der Kolonnen wächst mit steigendem Λ (vergleiche Abbildung 27 a) und c)). Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit der in der Draufsicht gemessenen Kolonnenflächenentwicklung A_K mit Λ (siehe Abschnitt 7.2.1 b)).

Lateral kontinuierlich gewachsene Subschichten können in Abbildung 27 b) beobachtet werden. Die periodische Modulation der Subschichten senkrecht zur Oberfläche ist deutlich zu erkennen. Die Subschichten erstrecken sich lateral über eine große Anzahl an senkrecht gewachsenen Kolonnen. Bedingt durch das kolumnare Wachstum ist eine leichte Rauheit der Subschicht zu beobachten. Wenig laterale Defekte werden beobachtet. Die kontinuierlich gewachsenen Subschichten mit wenigen lateralen Defekten ermöglichen die Modellierung der Multischichten mit $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ als Superlattices in den Röntgendiffraktogrammen in Abschnitt 7.2.1 a). Die leichte Grenzflächenrauheit zwischen den Subschichten belegt die dabei getroffene Annahme, dass die Superlattices in der Einzelschichtmodulation eine Störung senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Als Konsequenz sind in den XRD Messungen die Satellitenreflexe schwach ausgeprägt (siehe Abbildung 23).

Aufgrund des Anstiegs der Kolonnenbreite mit wachsendem Λ wächst der Grad der mikrostrukturellen Störung der Schichtmodulation ebenfalls mit Λ . So zeigt Abbildung 27 c) und d) für $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ vertikale Versetzungen, Diskontinuitäten sowie vertikale Brücken zwischen gleichartigen Subschichten. Abbildung 28 fasst schematisch die mikrostrukturellen Merkmale zusammen.

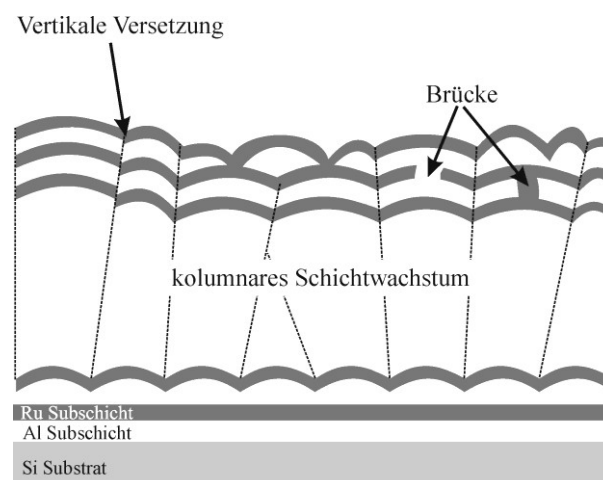


Abbildung 28: Schematische Darstellung der mikrostrukturellen Charakteristika für Ru/Al-Multischichten mit $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$. Solche Multischichten sind durch vertikale Versetzungen Brücken zwischen gleichartigen Subschichten und kolumnares Schichtwachstum gekennzeichnet.

7.2.2. Quantifizierung der Phasenbildung

a) Phasensequenz

In Abbildung 21 a) ist die DSC Kurve für $\Lambda = 22,4$ nm wiedergegeben. Zwei breite exotherme Reaktionen im Bereich von 100 - 400 °C und 400 - 600 °C sind beobachtet worden. Mittels in-situ Hochtemperaturdiffraktometrie sind die zugrunde liegenden Phasenumwandlungen analysiert worden. Dazu sind Diffraktogramme bei ausgewählten Temperaturen vor dem ersten Peak (RT, 200 °C), im ersten Peak oberhalb der Peaktemperatur (325 °C), zwischen beiden Reaktionen (425 °C) und innerhalb der zweiten Wärmetönung (550 °C, 600 °C) aufgenommen worden. Zielstellung ist in einem ersten Schritt die Phasenbestimmung.

Abbildung 29 a) zeigt für den Λ -Bereich $< 4,5$ nm die Ergebnisse für $\Lambda = 4,48$ nm (die Diffraktogramme sind geglättet). Eine Erwärmung der Probe bis auf Temperaturen von 425 °C führt zu keinen signifikanten Änderungen im Diffraktogramm. Erst ab 550 °C bildet sich bei etwa 29,7° der RuAl(100)-Reflex aus. Die Form des breiten Beugungspeaks bei etwa 42° bis zu Temperaturen von 600 °C indiziert, dass die Multilage nicht vollständig umgewandelt ist. Die in-situ Messung einer Multischicht mit $\Lambda = 2,24$ nm zeigt ein vergleichbares Verhalten.

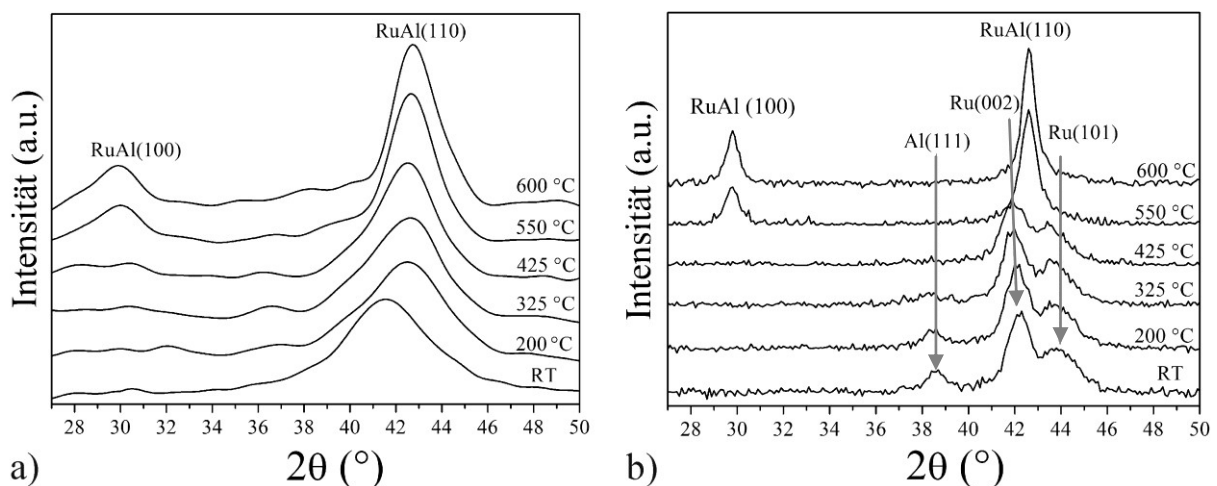


Abbildung 29: In-situ Hochtemperaturdiffraktogramme für $\Lambda = 4,48$ nm (a) und $\Lambda = 22,4$ nm (b). Die Diffraktogramme in a) zeigen bis 425 °C keine signifikanten Veränderungen. In b) ist ein Rückgang des Al(111)-Reflexes zu erkennen, während die weiteren Peaks eine nahezu unveränderte Intensität aufweisen. Oberhalb von 425 °C bilden sich die RuAl-Reflexe bei etwa 29,7 und 42,5°.

Abbildung 29 b) fasst die Diffraktogramme bei den ausgewählten Temperaturen für $\Lambda = 22,4$ nm zusammen. Eine kontinuierliche Abnahme des Reflexes bei etwa $38,5^\circ$ ist bis zu einer Temperatur von 325 °C zu beobachten, während die Ru(002)- und Ru(101)-Reflexe nahezu unverändert bleiben. Der Reflex bei $38,5^\circ$ enthält zunächst aufgrund einer starken Überlappung des Ru(100)- und Al(111)-Anteile beider Elemente. Aufgrund der beschriebenen Temperaturentwicklung dieses Peaks ist anzunehmen, dass der Beitrag von Al(111) dominiert. Bei einer Temperatur von 425 °C verschwindet er vollständig. Gleichzeitig ist eine Verbreiterung des Ru(002) und Ru(101) zu beobachten. Bei 550 °C sind die Ru-Reflexe verschwunden. Die RuAl(100)- und (110)-Peaks bei $29,7$ und $42,5^\circ$ sind deutlich zu erkennen. Eine Multilage mit $\Lambda = 11,2$ nm zeigt dieselbe Phasenentwicklung mit der Temperatur.

Zusammenfassend zeigen die in-situ Experimente, dass die erste breite exotherme Wärmetönung in Abbildung 21 a) ($\Lambda = 22,4$ nm) die Interdiffusion zwischen Ru und Al indiziert. Die Ergebnisse in Abbildung 29 b) belegen, dass eine Asymmetrie in der Diffusion vorliegt. Al diffundiert schneller in Ru verglichen mit der atomaren Bewegung von Ru in Al. Solche Interdiffusionsprozesse sind in Abschnitt 3.1.4 als wichtige Voraussetzung für eine anschließende Phasenbildung erkannt worden. Anschließend findet die Phasentransformation zu geordnetem RuAl statt. Vergleichbare Ni/Al-Multischichten zeigen in einem ersten Stadium nach anfänglicher Interdiffusion Keimbildung und anschließendes laterales Wachstum entlang der Grenzflächen (siehe Abschnitt 3.1.4 und 3.3). Es kann an dieser Stelle nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Phasenbildung von RuAl durch derartige Keimbildungsprozesse und laterales Wachstum entlang der Grenzfläche schon im hohen Temperaturbereich des ersten exothermen Signals beginnt. Die Volumenanteile solcher nanoskopischer Keime zu diesem Zeitpunkt der Reaktion liegen unterhalb der Nachweisgrenze von XRD-Analysen (1-2%). Die Ergebnisse für Ru/Al stehen Einklang mit den Befunden für Ni/Al [51,154] und Ti/Al [207]. Da die Interdiffusionsdistanzen vergleichbar mit Λ sind, führt eine Erwärmung zur direkten Phasenbildung der Gleichgewichtsphase der mittleren Multischichtzusammensetzung (hier: RuAl, 1:1).

b) Kinetik

Die beiden grundlegenden Prozesse der Festkörperumwandlung in Multilagen mit $\Lambda < 22,4$ nm sind die Interdiffusion zwischen Ru und Al sowie bei höheren Temperaturen die Phasentransformation zu RuAl. Diese sollen im Folgenden kinetisch analysiert werden. Zu diesem Zweck sind isotherme XRD-Experimente repräsentativ an Multischichten mit $\Lambda =$

22,4 nm durchgeführt worden. Auf Grundlage der DSC-Untersuchungen (vergleiche Abbildung 21 a)) sind die Temperaturen 300, 475, 490 und 500 °C ausgewählt worden. Anhand der integralen Intensität des Al(111)-Reflexes ist die Interdiffusion verfolgt worden. Die zeitliche Entwicklung des RuAl(100)-Peaks ist für die Kinetik der RuAl-Phasenbildung analysiert worden. Abbildung 30 a) zeigt die zeitliche Entwicklung der Integralintensität des Al-Reflexes bei einer Temperatur von 300 °C. Der Rückgang der integralen Intensität stützt die Interpretation der bisherigen Ergebnisse, dass im niedrigen Temperaturbereich bis 425 °C Interdiffusion zwischen Ru und Al stattfindet. Andererseits steigt die Integralintensität des RuAl-Reflexes bei 490 °C mit der Zeit an (Abbildung 30 b)). Aufgrund der kurzen Messzeit von fünf Minuten pro Zeitschritt ist die Standardabweichung relativ groß.

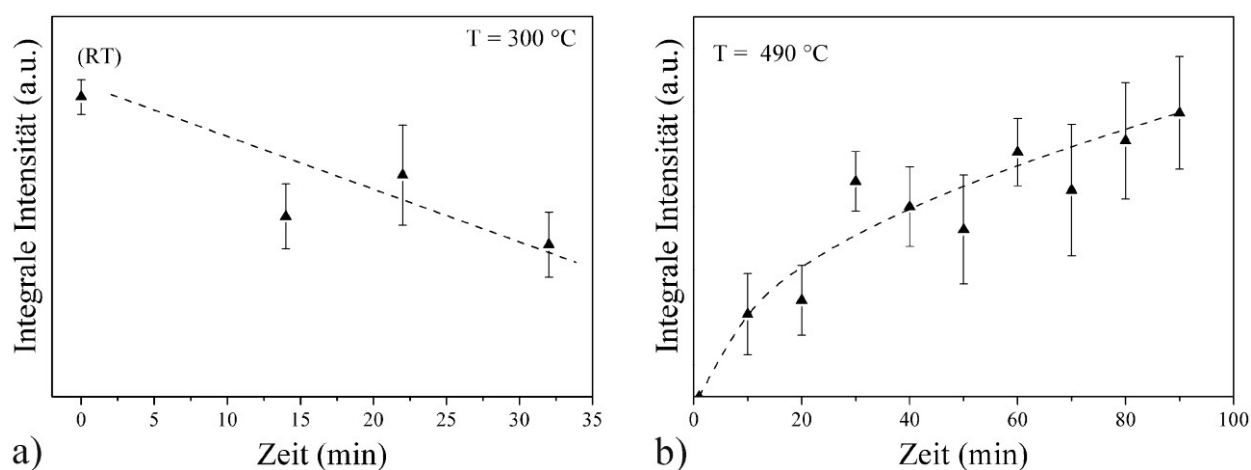


Abbildung 30: Kinetische Analyse in Form der zeitlichen Entwicklung der Integralintensitäten der Reflexe von Al(111) (a) und RuAl(100) (b) bei 300 beziehungsweise 490 °C. In a) gibt die gestrichelte Linie den Trend der Entwicklung wieder. In b) ist die gestrichelte Linie eine parabolische Anpassung der gemessenen Daten.

Dennoch lassen sich die Daten sehr gut mit einem parabolischen Zeitgesetz ($I_A = (k t)^{0,5}$, I_A = Integralintensität, t = Zeit, k = Wachstumskonstante) anpassen. Ähnliche Ergebnisse sind auch für die anderen Temperaturen erhalten worden. Da die Integralintensität des RuAl-Reflexes proportional zum Volumenanteil der RuAl-Phase ist, kann von einem diffusionskontrolliertem Wachstum ausgegangen werden. Ein reaktionskontrolliertes Wachstum (= lineare Zeitabhängigkeit der Integralintensität) kann bei diesen Temperaturen ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung ist konsistent mit entsprechenden Wachstumskinetiken vergleichbarer Aluminide [171].

Um den Effekt von λ auf die Kinetik der RuAl-Transformation zu studieren, ist die Integralintensität des RuAl(100)-Reflexes $I_{RuAl(100)}$ für die ausgewählten Temperaturen in Abbildung 31 aufgetragen. $I_{RuAl(100)}$ steigt mit der Temperatur für alle Proben. Außerdem ist zu

beobachten, dass $I_{RuAl(100)}$ bei konstanter Temperatur mit Λ ebenfalls ansteigt. Folglich erhöht sich die Kinetik der RuAl-Keimbildung und des -wachstums mit Λ .

Entsprechend Abbildung 30 ist die Kinetik des RuAl Wachstums diffusionskontrolliert. Daher lässt sich der Effekt von Λ auf die RuAl-Wachstumskinetik im Kontext der Diffusion in Multilagern verstehen. Die Multischichten mit $\Lambda < 4,5$ nm wachsen als Superlattices (siehe Abschnitt 7.2.1). In solchen Multischichten findet Interdiffusion hauptsächlich über Volumendiffusion statt [208]. In-plane Korngrenzen können zur Diffusion beitragen und die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhen [100,209]. Aus der mittleren Kolonnenfläche A_K (Abschnitt 7.2.1 b)) kann die in-plane Kolonnengröße D_{\parallel} über $A_K \sim D_{\parallel}$ abgeschätzt werden. Wenn $\Lambda \ll D_{\parallel}$, kann angenommen werden, dass der Beitrag der in-plane Diffusion über Kolonnengrenzen nicht signifikant ausgeprägt ist [208].

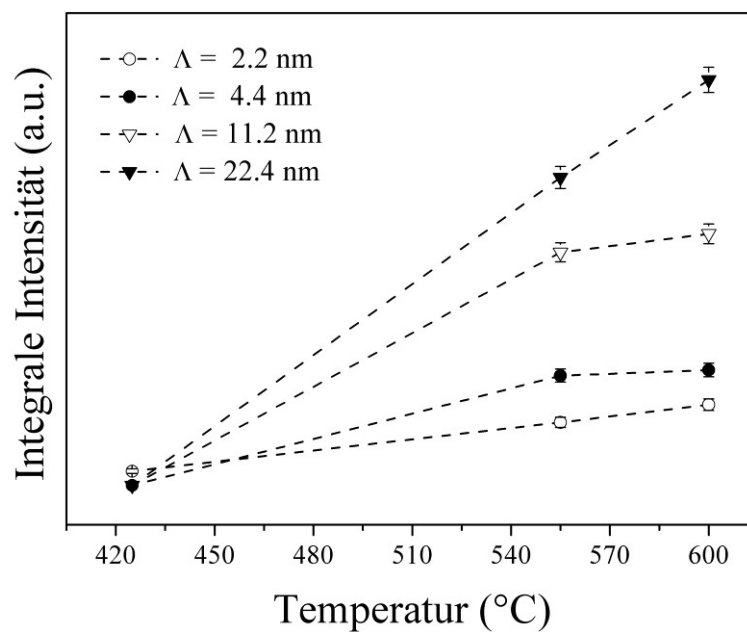


Abbildung 31: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des RuAl(100)-Reflexes als Funktion der Multischichtperiode Λ . Mit steigendem Λ steigt die integrale Intensität schneller an.

Aus Tabelle 5 lässt sich erkennen, dass diese Bedingung für die Superlattices mit $\Lambda < 4,5$ nm erfüllt ist und folglich die Volumendiffusion dominiert. In Abschnitt 3.1.4 ist für die Volumendiffusion in Multilagern ausgeführt, dass diese im Rahmen der Cahn-Hilliard Theorie beschrieben werden muss.

Gleichung (3.19) zeigt, dass kleine Werte von Λ den Diffusionskoeffizienten $D_{\Lambda}(\Lambda)$ stark beeinflussen.

$$D_{\Lambda} = D \cdot \left[1 + \frac{2\kappa}{f''} \cdot B^2(\Lambda) \right] \quad (7.2)$$

mit

$$B^2(\Lambda) = \frac{2}{d_{avg}} \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi d_{avg}}{\Lambda}\right) \right] \approx \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \quad (7.3)$$

$D_{\Lambda}(\Lambda)$ weicht vom Diffusionskoeffizienten D für Volumenmaterialien ab je kleiner Λ . In Systemen mit starker Ordnungstendenz, wie dem Ru/Al-System mit seinen fünf intermetallischen Phasen, ist $D_{\Lambda}(\Lambda) < D$, da der Faktor κ/f'' in Gleichung (3.19) in diesem Fall < 0 ist [122]. Folglich steigt $D_{\Lambda}(\Lambda)$ mit Λ und nähert sich dem Wert von D an. Letzteres erklärt die beschleunigte Kinetik für Superlattices mit $\Lambda = 4,5 \text{ nm}$ im Vergleich zu $\Lambda = 2,24 \text{ nm}$.

Die XRD-Studien an Multischichten mit $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ zeigen, dass diese polykristallin vorliegen. Es liegt keine Epitaxie mehr vor. TEM-Abbildungen belegen, dass Großwinkelkorngrenzen und diskontinuierliche Subschichten vorliegen, die durch vertikale Brücken und inselartige Schichtbildung charakterisiert sind (siehe Abschnitt 7.2.1 c)). Die Brücken zwischen Subschichten eines Elements sind lateral größer als die individuelle Schichtdicke. Ähnlich wie Korngrenzen bei der Korngrenzendiffusion können die Brücken als Wege signifikant erhöhter Diffusion („fast-diffusion pathways (*fdp*)“) betrachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen $< 0,5 \cdot T_m$ ist die Diffusivität D_{fdp} über *fdp* signifikant größer als die Diffusion in der Multischicht $D_{\Lambda}(\Lambda)$ ($D_{fdp} \gg D_{\Lambda}(\Lambda)$) [100,209]. Tatsächlich belegen theoretische Studien hinsichtlich der thermischen Stabilität von metallischen Multilagern, dass deren Degradation bei Erwärmung vom atomaren Transport über *fdp* dominiert wird [210,211]. Letztere sind laterale mikrostrukturelle Inhomogenitäten der individuellen Subschichten, wie sie auch für die Ru/Al-Multischichten in dieser Arbeit beobachtet werden. Experimentell gelang es beispielsweise in Ni/Al-[52,156] oder Ti/Al-[212] Multischichten, schnelle Diffusion entlang vertikaler Korngrenzen in den frühen Umwandlungsstadien nachzuweisen. Außerdem bestätigen direkte Bestimmungen der Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion in Cu/Ni- oder Ta/NiFe-Multilagern, dass diese signifikant geringer ist verglichen mit derjenigen zur Volumendiffusion [213,214]. Zusätzlich zeigen die TEM-Untersuchungen in Abschnitt 7.2.1 c), dass leichte Durchmischung an den Ru/Al-Grenzflächen bereits während der Abscheidung eingesetzt hat. Diese Durchmischungszone könnte die Bildung des Mischkristalls in einem ersten Stadium begünstigen.

Aufgrund dieser mikrostrukturellen Charakteristik für Ru/Al-Multischichten mit $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ muss die effektive Diffusivität D_{eff} betrachtet werden. Die Hart'sche Gleichung

$$D_{eff} = [1 - \gamma(\Lambda)] \cdot D_{\Lambda}(\Lambda) + \gamma(\Lambda) \cdot D_{fdp} \quad (7.4)$$

kombiniert D_{eff} mit $D_{\Lambda}(\Lambda)$ und D_{fdp} [100,209]. Vorausgesetzt wird, dass „Typ A“-Korngrenzendiffusion vorherrscht. $\gamma(\Lambda)$ ist der Λ -abhängige Anteil der fdp und der Durchmischungszone am Gesamtvolumen der Schicht. Um die Entwicklung $\gamma(\Lambda)$ mit Λ zu quantifizieren, ist in Abschnitt 7.2.1 b) der intergranulare Zwischenraum als Maß für den Anteil der fdp bestimmt worden. Tabelle 5 zeigt, dass A_I mit Λ ansteigt. Da angenommen wird, dass $A_I \sim \gamma(\Lambda)$, folgt ebenfalls ein Anstieg in $\gamma(\Lambda)$ mit Λ . Entsprechend Gleichung (7.4) nimmt der Beitrag von $D_{\Lambda}(\Lambda)$ an D_{eff} mit Λ ab. Der Anteil von D_{fdp} nimmt hingegen zu. Da $D_{fdp} > D_{\Lambda}(\Lambda)$, ist in der Summe ein Anstieg von D_{eff} zu erwarten. Zu dieser Entwicklung trägt sowohl der Anstieg von $\gamma(\Lambda)$ als auch derjenige von $D_{\Lambda}(\Lambda)$ mit Λ bei. Aufgrund der diskutierten beschleunigten effektiven Diffusion mit ansteigendem Λ sollte demnach auch die Kinetik des RuAl-Wachstums beschleunigen. Dies ist die Beobachtung in Abbildung 31. Um die beschleunigte Kinetik zu quantifizieren, ist die Korngröße $D^{RuAl}_{(100)}$ durch eine Profilanalyse (Details siehe Abschnitt 7.2.1 a)) des RuAl(100)-Reflexes im Diffraktogramm bei 550 °C bestimmt worden. $D^{RuAl}_{(100)} = 10,01 \pm 2 \text{ nm}$ für $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ und $D^{RuAl}_{(100)} = 27,2 \pm 0,4 \text{ nm}$ für $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$. Die Ergebnisse bestätigen daher die beschleunigte Kinetik der RuAl-Phasenbildung für Multischichten mit $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$.

7.3. Festkörperreaktionen in Multischichten mit Perioden > 22 nm

7.3.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung bei Raumtemperatur

Zur Untersuchung der Phasensequenz in diesem Λ -Bereich sind Multilagenn mit $\Lambda = 44$ nm, 88 nm, 133 nm und 178 nm verwendet und im „as-deposited“ Zustand hinsichtlich Schichtmorphologie, Subschichtdicke und Gesamtzusammensetzung untersucht worden.

In einem ersten Schritt sind Übersichtsdiffraktogramme aller Multischichten im Winkelbereich zwischen 35 und 48° aufgenommen worden, um die Schichtkristallinität zu bestätigen. Abbildung 32 a) zeigt die Ergebnisse.

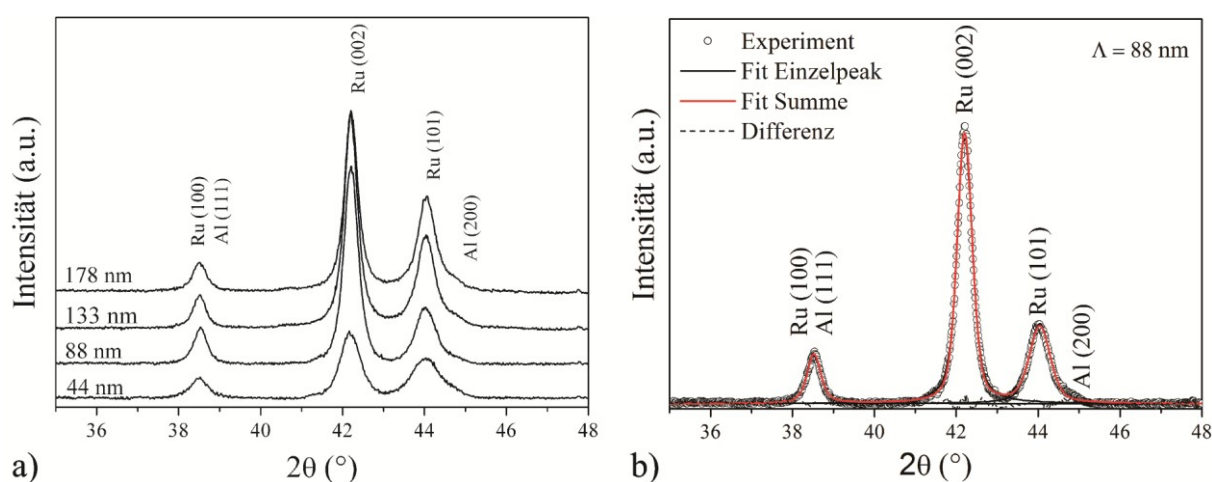


Abbildung 32: a) Röntgendiffraktogramme der analysierten Multischichten mit 44 nm $< \Lambda < 178$ nm. Die Diffraktogramme sind vergleichbar mit denjenigen für $\Lambda = 22,4$ nm. Die Reflexe der Elemente sind signifikant ausgeprägt. b) Profilanpassung der Daten aus a) (offene Punkte) für $\Lambda = 88$ nm mittels pseudo-Voigt Funktionen. Die Fits für die individuellen Reflexe (schwarze Linie), die Summenkurve (rote Linie) sowie die Differenz aus Fit und Experiment (gestrichelte Linie) sind dargestellt.

Ein Vergleich mit dem Diffraktogramm für $\Lambda = 22,4$ nm verifiziert die Ähnlichkeit im gebeugten Signal. Folglich sind die Multischichten mit $\Lambda > 22,4$ nm ebenfalls als polykristallin zu identifizieren. Der Reflex bei etwa $38,5^\circ$ ist nicht eindeutig dem Ru(100) oder Al(111) zuzuordnen. Wie in Abschnitt 7.2.2.a) zeigen auch hier die späteren in-situ Experimente, dass dieser Reflex vom Al(111) dominiert wird.

Im Gegensatz zu den polykristallinen Multilagenn mit $4,5$ nm $< \Lambda < 22,4$ nm zeigt Abbildung 33 anhand von Querschnittsaufnahmen für Multischichten mit $\Lambda = 88$ nm (a)) und $\Lambda = 133$ nm (b)), dass diese durch kontinuierliche Al- und Ru-Subschichten charakterisiert sind. In beiden Abbildungen ist zu beobachten, dass die erste abgeschiedene Al und Ru-Schicht eine äußerst geringe Rauheit aufweist. In Wachstumsrichtung sind die Subschichten durch einen Anstieg in

der Rauheit charakterisiert. In diesem Zusammenhang ist auffällig, dass die jeweils zweite abgeschiedene Al-Subschicht signifikant rauer ist verglichen mit der ersten. Es wird angenommen, dass die Oberflächendiffusivität von Al auf Si-Substrat höher ist verglichen mit derjenigen von Al auf Ru. Bei der Anlagerung von Al-Atomen führt die abgesenkte Oberflächendiffusion von Al auf Ru zu einem bevorzugten Inselwachstum der zweiten Al-Subschicht und zu dem beobachteten Aufrauen. Diese Rauheit überträgt sich in die folgenden Ru bzw. Al-Subschichten, sodass in Wachstumsrichtung die Rauheit steigt.

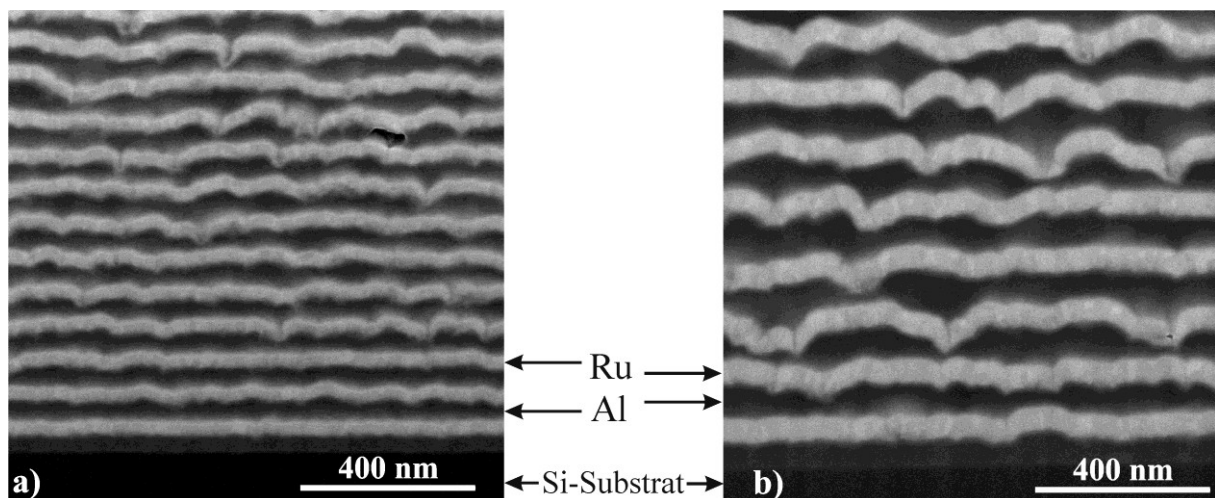


Abbildung 33: REM-Querschnittsabbildungen der verwendeten Multischichten mit $\Lambda = 88$ nm (a) und $\Lambda = 133$ nm (b). Die Al- (dunkel) und die Ru-Subschichten (hell) sind kontinuierlich mit einer Rauheit ausgebildet. Letztere führt vereinzelt zu lokaler Reduktion von Λ . In b) ist in den Ru-Subschichten die kolumnare Kornmorphologie zu erkennen.

Für die Analyse der Subschichtdicken bietet sich die Methode der Röntgenreflektometrie (XRR) an. Experimente im Labor sowie mittels hochbrillanter Synchrotronstrahlung zeigten, dass kein entsprechend analysierbares Signal gewonnen werden kann. Begründung dafür ist die Grenzflächenrauheit zwischen den Subschichten (siehe Abbildung 33).

Eine Alternative dazu ergibt sich aus der Beobachtung in Abbildung 33, dass die Ru-Subschicht kolumnar wächst. Eine Vielzahl der Körner erstreckt sich senkrecht zur Wachstumsrichtung annähernd über die gesamte Subschicht. In Abschnitt 7.2.1 a) ist gezeigt worden, dass Ru außerdem eine starke Texturierung der Kristallite entlang der [001]-Richtung aufweist, die parallel zur Wachstumsrichtung verläuft. Diese Beobachtungen erlauben einen Zugang zur Abschätzung der Subschichtdicke mittels Röntgendiffraktometrie, indem die Korngröße $D_{(002)}^{Ru}$ entlang der [002] anhand des (002)-Reflexes durch eine Profilanalyse bestimmt wird. Abbildung 32 b) zeigt exemplarisch die Profilanpassung des Diffraktogramms

für $\Lambda = 88 \text{ nm}$. Zusätzlich wird an zufällig ausgewählten Proben jeder Periode im Querschnitt die Ru-Subschichtdicke $t_{\text{Ru}}^{\text{XS}}$ lokal vermessen. Dafür wird angenommen, dass die Depositionsrate von Ru während des Prozesses konstant ist, sodass die unterste Ru-Schicht zur Vermessung herangezogen wird. Durch diese Kombination aus der lokalen direkten Vermessung der Ru-Subschichtdicke und einer großflächigen indirekten Analyse mittels Röntgendiffraktometrie sind die nominellen ($t_{\text{Ru}}^{\text{nom}}$) und tatsächlichen Ru-Schichtdicken verglichen worden. Die Al-Subschicht zeigt entsprechend Abschnitt 7.2.1 a) keine Vorzugsorientierung. Daher ist die Al-Subschichtdicke $t_{\text{Al}}^{\text{XS}}$ ausschließlich anhand von Querschnittsaufnahmen lokal bestimmt worden. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

Λ^{nom} (nm)	$t_{\text{Ru}}^{\text{nom}}$ (nm)	$D_{(002)}^{\text{Ru}}$ (nm)	$t_{\text{Ru}}^{\text{XS}}$ (nm)	$t_{\text{Al}}^{\text{XS}}$ (nm)	Λ^{exp} (nm)	c_{Al} (at.%)
44	20	21,7	$21,8 \pm 2,9$	$26,9 \pm 3,3$	$48,7 \pm 3,1$	50,12
88	40	42,5	$41,2 \pm 2,5$	$47,7 \pm 2,3$	$88,9 \pm 2,4$	51,34
133	60	61,2	$59,5 \pm 3,7$	$72,2 \pm 4,1$	$131,7 \pm 3,9$	50,83
178	80	82,7	$78,5 \pm 2,1$	$101,8 \pm 3,4$	$180,3 \pm 2,8$	50,93

Tabelle 6: Die nominelle Ru-Schichtdicke $t_{\text{Ru}}^{\text{nom}}$, die röntgendiffraktometrisch ermittelte Ru-Kristallitgröße in Richtung [002] $D_{(002)}^{\text{Ru}}$ sowie die in REM-Abbildungen vermessenen Ru- und Al-Schichtdicken $t_{\text{Ru}}^{\text{XS}}$ und $t_{\text{Al}}^{\text{XS}}$. Aus letzteren ist die experimentelle Periode Λ^{exp} berechnet worden. Λ^{exp} stimmt mit dem nominellen Wert Λ^{nom} gut überein. Die chemische Zusammensetzung c_{Al} liegt nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung für RuAl.

Die experimentell ermittelten Werte für $D_{(002)}^{\text{Ru}}$ und $t_{\text{Ru}}^{\text{XS}}$ stimmen im Rahmen des Fehlers gut mit den nominellen Werten überein. Die direkte Vermessung der tatsächlichen Multischichtperiode Λ^{exp} stimmt ebenfalls im Rahmen des Fehlers mit Λ^{nom} überein, sodass im Folgenden zur Bezeichnung der nominelle Wert angegeben wird. Die Zusammensetzung aller Multischichten ist nah-stöchiometrisch.

7.3.2 Quantifizierung der Phasenbildung

a) Phasensequenz

Abbildung 21 b) (siehe Seite 79) zeigt die DSC Kurve für Multilagungen mit $88 \text{ nm} < \Lambda < 178 \text{ nm}$. In diesem Λ -Bereich bilden sich neue, wohl definierte Umwandlungspeaks. Von einem veränderten Reaktionsverhalten verglichen mit dem für $\Lambda < 22 \text{ nm}$ muss ausgegangen werden. Ein starker Einfluss von Λ ist zu beobachten. Mit steigender Multischichtperiode bilden sich bis zu fünf Wärmetönungen aus, die in der Intensität systematisch mit Λ variieren. Die Lage

der Umwandlungen mit starken Überlappungen bei Temperaturen $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$ machen die exakte Verifikation der Phasensequenz im Ru/Al-System besonders herausfordernd. In Abschnitt 5.1.2 b) ist dies detailliert diskutiert worden. Hinzu tritt, dass die möglichen Ru/Al- intermetallischen Phasen teilweise eine komplexe Kristallstruktur aufweisen. Letzteres lässt komplizierte Diffraktogramme erwarten, gerade wenn Phasengemische vorliegen. Hochtemperatur-XRD (*HT-XRD*) Experimente an der Synchrotronquelle des ESRF sind daher durchgeführt worden.

Die systematische Variation in den Umwandlungsintensitäten im DSC-Signal ist ausgenutzt worden. Abbildung 21 b) lässt erkennen, dass der beste Kompromiss zwischen ausreichender Intensität aller Wärmetönungen einerseits und deren bestmöglicher Separation andererseits für eine Multischicht mit $\Lambda = 178 \text{ nm}$ besteht. Daher sind solche Multilagen zur Klärung der vollständigen Phasensequenz im Λ -Bereich zwischen 88 und 178 nm verwendet worden.

Abbildung 34 a) – d) stellt die Ergebnisse der Temperaturscans zusammen. Jede Teilabbildung zeigt die Diffraktogramme im Temperaturbereich um die entsprechenden kalorimetrischen Wärmetönungen $i - v$. Wie in Abschnitt 5.1.2 b) dargelegt, erfordert die korrekte Bestimmung der Phasensequenz die Vermessung der Phasenentwicklung auch zu frühen Zeitpunkten der Umwandlung. Daher sind im Temperaturbereich um jeden *DSC*-Peak Diffraktogramme in $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten aufgenommen worden.

Abbildung 34 a) zeigt zur Charakterisierung der ersten Phasentransformation die Diffraktogramme im Temperaturbereich von 25 bis $421 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Diffraktogramm bei Raumtemperatur zeigt eindeutig die charakteristischen Al- und Ru-Reflexe [204,203]. Das Signal bei $280 \text{ }^\circ\text{C}$ weist keine neuen Peaks auf. Eine detaillierte Betrachtung des DSC-Signals bis $280 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt hingegen eine breite exotherme Wärmetönung. Es ist zu beobachten, dass in den Diffraktogrammen zwischen $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $280 \text{ }^\circ\text{C}$ die Integralintensität des Reflexes bei $26,3^\circ$ mit der Temperatur abnimmt. Diejenige von Ru(002) bleibt annähernd unverändert. Das Signal bei $26,3^\circ$ enthält aufgrund eines starken Überlapps des Ru(100) und Al(111) Beiträge beider Elemente. Aufgrund der Texturierung der Ru-Subschichten sowie der beschriebenen Temperaturentwicklung kann angenommen werden, dass das Signal von Al(111) dominiert wird. Folglich indiziert der Rückgang in dessen Integralintensität in Abbildung 34 a) eine Interdiffusion von Al in Ru. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung für $\Lambda < 22,4 \text{ nm}$. Auch in diesem Λ -Bereich ist eine initiale Al-Interdiffusion beobachtet worden. Über *XRD* sind ausschließlich kristalline Phasen zugänglich. In [67] ist an Al-reichen Ru/Al-Multilagen mit $83,5 \text{ at.}\%$ Al ionenstrahlinduzierte Festkörperamorphisierung bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ demonstriert

worden. Es kann an dieser Stelle nicht unterschieden werden, ob sich, aufgrund der Interdiffusion, eine amorphe Phase oder ein Mischkristall bildet.

Kristalline Phasenbildung setzt bei 303 °C ein. Die erste kristalline Phase der Phasensequenz ist eindeutig als RuAl₆ (Referenzpattern bei der Indizierung [215]) zu identifizieren. Interessant ist eine Betrachtung der RuAl₆-Integralintensitäten $I_A(\text{RuAl}_6)$ als Funktion von der Temperatur. Integralintensitäten sind ein direktes Maß für den Anteil der Phase in der Schicht. Aufgrund der hohen Intensität und einer guten Separation, ist der (110)-Reflex bei $\approx 12,6^\circ$ ausgewählt und mit Hilfe einer pseudo-Voigt Funktion angepasst worden. Die Ergebnisse der Integralintensitäten sind in Abbildung 35 a) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Phasenbildung etwa 40 °C vor dem ersten DSC-Peak *i* einsetzt. Entsprechend Abbildung 35 a) vollzieht sich die Bildung von RuAl₆ in zwei Stufen. Zwischen 303 und 329 °C sowie zwischen 348 °C und 372 °C ist ein signifikanter Anstieg in $I_A(\text{RuAl}_6)$ zu verzeichnen. Ein ähnlicher Verlauf der Integralintensitäten ist für die Phasenbildung in Nb/Al-Multischichten beobachtet worden. Hierfür ist bekannt, dass sich die erste Phase NbAl₃ in zwei Stadien bildet [216]. In Abschnitt 7.3 b) wird gezeigt, dass sich RuAl₆ durch einen Keimbildungs-Keimwachstumsprozess bildet. Vor diesem Hintergrund kann angenommen werden, dass die Keimbildung schon vor *i* einsetzt, während der erste DSC-Peak die Folge von Keimwachstum ist. Dieses Szenario wird durch die kinetische Analyse in Abschnitt 7.3 b) bestätigt.

Der Temperaturbereich, in dem sich die RuAl₆-Phase in dieser Arbeit bildet, ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen zum Ausscheidungsverhalten übersättigter Al(Ru)-Mischkristalldünnschichten in [64]. Entgegen der Aussagen des Gleichgewichtsdiagramms ist eine metastabile Übersättigung des Al(Ru)-Mischkristalls in Dünnschichten bis zu 15 at.% Ru möglich. In [64] konnte nachgewiesen werden, dass sich ein derartiger Mischkristall bei 350 °C über eine kristalline metastabile Phase in RuAl₆ umwandelt. Die temporäre Bildung einer kristallinen metastabilen Phase als Vorstufe zu RuAl₆ ist in den Diffraktogrammen von Abbildung 34 a) jedoch nicht zu identifizieren.

In Abbildung 34 b) sind die Diffraktogramme für den Temperaturbereich von Peak *ii* analysiert. Zwischen 468 °C und 491 °C ist in Abbildung 35 a) ein Rückgang von $I_A(\text{RuAl}_6)$ zu verzeichnen. Im gleichen Temperaturintervall zeigt die integrale Intensität des Ru(102) $I_A(\text{Ru})$ ($2\theta \approx 39,2^\circ$) ebenfalls einen steileren Abfall. Es kann daher angenommen werden, dass Ru und RuAl₆ an einer Phasenumwandlung teilnehmen. Ab 491 °C sind Reflexe von Ru₄Al₁₃ (Referenzpattern zur Indizierung [217]) zu beobachten, die bei 514 °C signifikant sind. Diese Phase hat, laut Datenbank, eine monokline Kristallstruktur [217]. Die Reflexdichte ist mit bis

zu vier Reflexen pro $0,5^\circ$ sehr hoch. Hinzu kommt, dass diese, wie alle auftretenden Phasen, durch eine nanoskalige Korngröße charakterisiert ist. Letzteres führt zu einer signifikanten Peakverbreiterung. In Konsequenz sind keine individuellen Reflexe der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase zu identifizieren. Vielmehr liegt ein starker Überlapp vor. Auf eine quantitative Ableitung der Temperaturentwicklung der Integralintensität von $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ mittels einer Profilanpassung ist aus diesem Grund verzichtet worden. Anstelle dessen ist in Abbildung 35 a) qualitativ der Temperaturbereich gekennzeichnet, in dem $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ beobachtet wird. Neben der Bildung der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase entwickeln sich ab 468°C die (100)-, (110)- und (111)-Reflexe der Phase RuAl (Referenzpattern zur Indizierung [218]). Zur Berechnung der Integralintensität von RuAl $I_A(\text{RuAl})$ wird der (111)-Reflex bei $\approx 36,2^\circ$ ausgewählt.

Ein Literaturvergleich zeigt, dass in diesem Temperaturbereich eine metastabile Phasenumwandlung zu einer ikosahedralen quasikristallinen Phase in schnell abgeschreckten Ru/Al-Legierungen [219] und Ru/Al-Multischichten [53,65,67] beschrieben wurde. Die Legierungen beziehungsweise Multilagungen weisen eine Al-reiche Zusammensetzung von ≥ 80 at.% Al auf. Die Ergebnisse an schnell abgeschreckten Legierungen zeigen, dass die metastabile Phase immer in Koexistenz mit RuAl_6 und/oder $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ im Gefüge vorliegt. Einphasige quasikristalline Legierungen konnten nicht eingestellt werden [219]. Wärmebehandlungen zwischen 400 und 500°C führen im Falle der Multischichten zu nahezu einphasigen quasikristallinen Schichten. Letztere kristallisieren bei $T > 500^\circ\text{C}$ [53,65,67]. Die Bildung einer solchen metastabilen quasikristallinen Phase ist in keinem der Diffraktogramme zwischen 400 und 500°C dieser Arbeit zu identifizieren. Vielmehr können, wie beschrieben, die neu entstehenden Reflexe $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ zugeordnet werden.

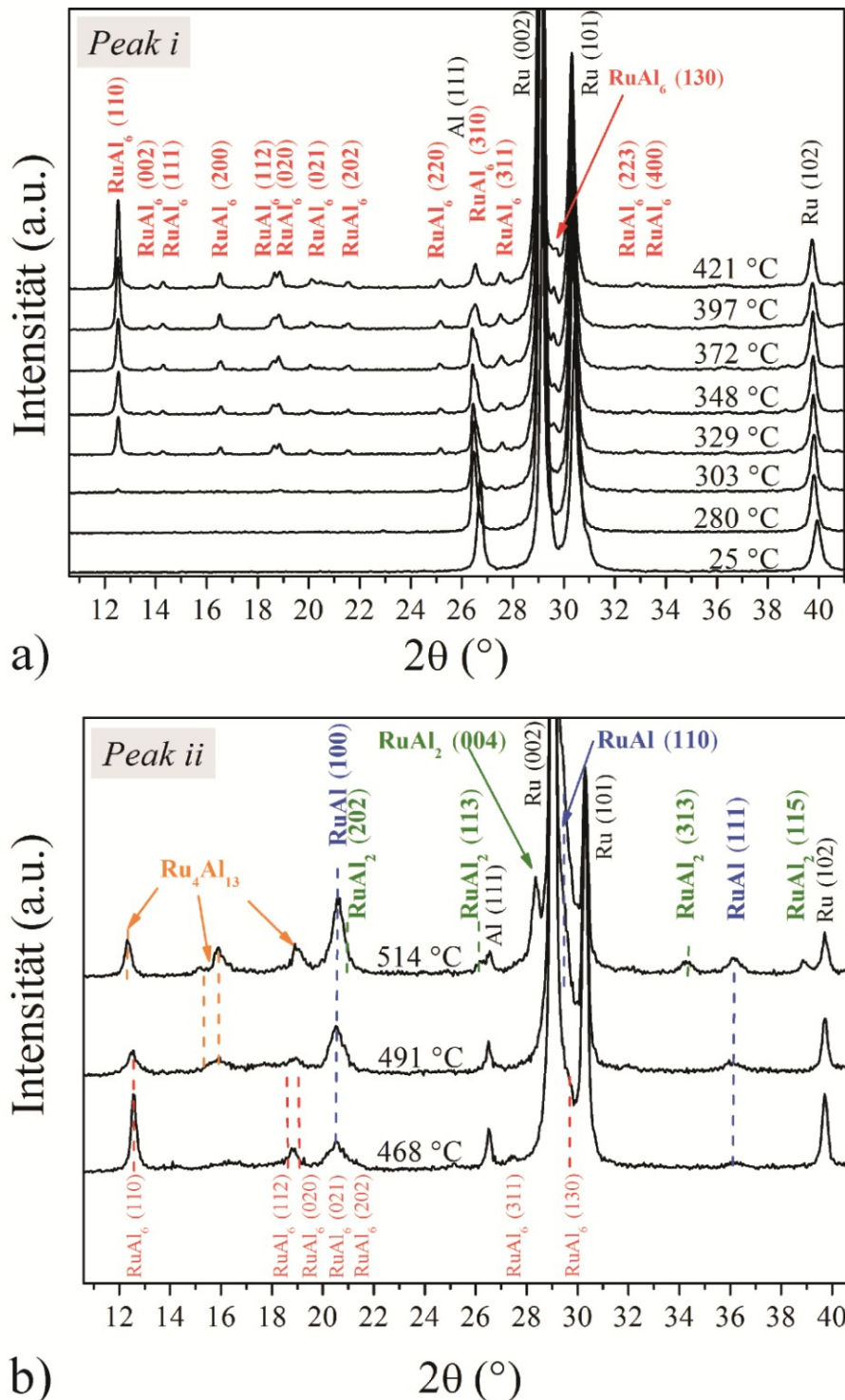
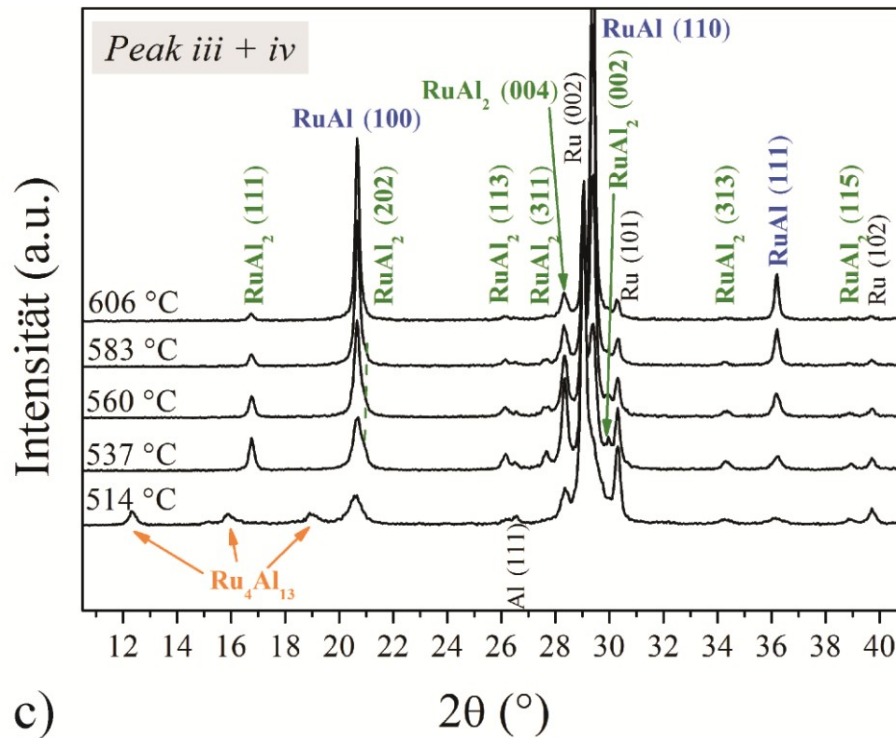
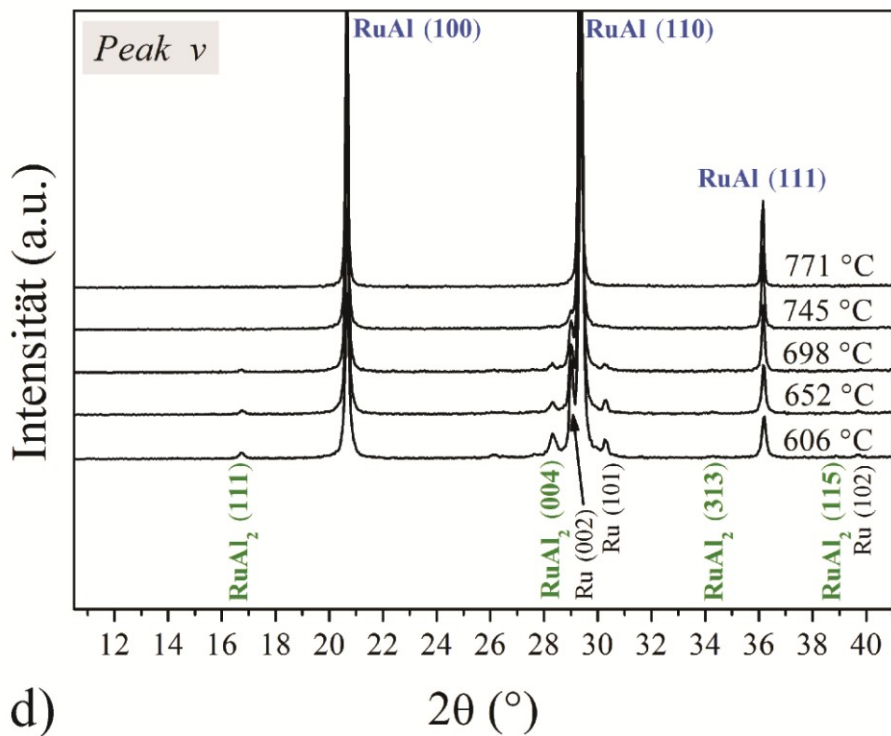


Abbildung 34: In-situ Hochtemperaturdiffraktogramme der Multischicht mit $\Lambda = 178$ nm. Die in a)-d) dargestellten Diffraktogramme sind entsprechend den Phasenumwandlungen i)- v) gruppiert. **a)** Bei einer Temperatur von 303 °C ist erstmals der RuAl_6 Reflex bei 12,5° zu erkennen. Die einzelnen Peaks der RuAl_6 -Phase werden mit steigender Temperatur ausgeprägter. **b)** Zwischen 468 °C und 514 °C nimmt die Intensität der RuAl_6 -Reflexe und der Al-Reflex bei 26,5° ab, während erstmals die RuAl-Reflexe zu erkennen sind. Zwischen 491 °C und 514 °C bilden sich die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Reflexe zwischen 12 und 20° aus. Das Diffraktogramm bei 514 °C weist erstmals die RuAl_2 -Peaks auf. **c)** Zwischen 514 °C und 537 °C bilden sich die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Reflexe zurück, während sich die RuAl_2 -Reflexe signifikant herausbilden. Oberhalb von 537 °C findet eine Rückbildung der Intensitäten der RuAl_2 -Phase statt, während sich die RuAl-Reflexe weiter verstärken. **d)** Die Diffraktogramme weisen nur Reflexe der Phasen Ru, RuAl_2 und RuAl auf. Während die Intensitäten von Ru und RuAl_2 mit der Temperatur zurückgehen steigt diejenige von RuAl an. Das Diffraktogramm bei 771 °C weist erstmalig nur RuAl-Peaks auf.



c)



d)

Abbildung 34 (fortgesetzt)

Abbildung 34 c) zeigt, wie sich in DSC-Peak *iii* in einem ersten Schritt die Reflexe der Phase Ru₄Al₁₃ zwischen 514 °C und 537 °C zurückbilden. Ab 537 °C liegt diese Phase nicht mehr vor. Abbildung 35 a) belegt zweitens, dass im gleichen Temperaturbereich $I_A(\text{RuAl})$ weiter ansteigt. Drittens findet die Phasenreuebildung zu RuAl₂ (Referenzpattern zur Indizierung [220]) statt. Letzteres indiziert der sprunghafte Anstieg in dessen Integralintensität $I_A(\text{RuAl}_2)$

(berechnet anhand von $\text{RuAl}_2(111)$ bei $\approx 16,8^\circ$). Die Beobachtung der RuAl_2 -Phase in den Synchrotron-Messungen korrigiert erste Ergebnisse, die im Labor durchgeführt worden sind [19]. Die Diffraktogramme in letzterer Studie korrelieren sowohl Peak *i*) und *iii*) mit der RuAl_6 -Bildung. Die korrekte Zuordnung zur RuAl_2 -Phase gelingt erst mit Hilfe der neueren Synchrotron-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit.

Abbildung 34 c) zeigt für den Temperaturbereich von Peak *iii* und *iv*, wie sich zwischen 537°C und 606°C die RuAl_2 -Phase zurückbildet (vergleiche $I_A(\text{RuAl}_2)$ in Abbildung 35 a)), während sich die RuAl -Reflexe (Referenzpattern zur Indizierung [218]) mit steigender Temperatur prominenter ausbilden. Entsprechend Abbildung 34 d) setzt sich diese Umwandlung zu höheren Temperaturen in der DSC-Wärmetönung ν fort. Bei einer Temperatur von 771°C liegt erstmals ein einphasiges Diffraktogramm vor, das ausschließlich Reflexe der RuAl Phase enthält. Abbildung 35 a) verifiziert die Einphasigkeit bereits ab 700°C . Diese Diskrepanz ist der Tatsache geschuldet, dass zur Analyse Reflexe ausgewählt wurden, die nicht zwingend diejenigen mit maximaler Intensität sind. Der tatsächliche Übergang zu einphasigen Schichten kann daher anhand der Daten nicht abgeleitet werden.

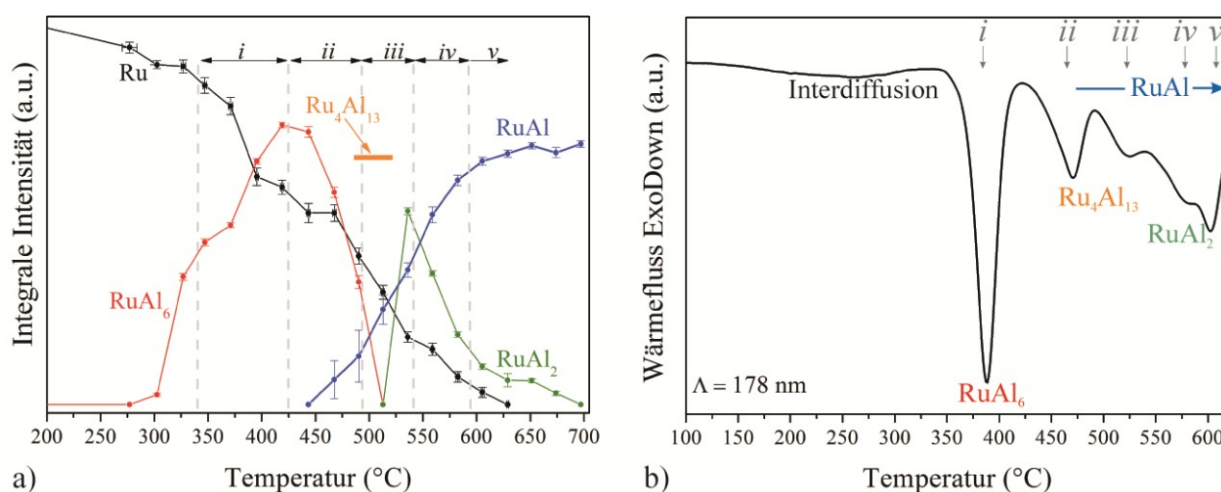
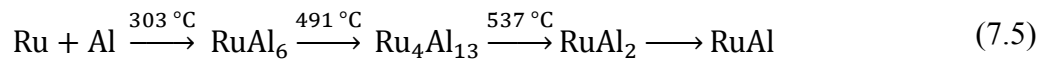


Abbildung 35: **a)** Temperaturentwicklung der Integralintensität von Ru und der verschiedenen Ru_xAl_y -Phasen. Eingezeichnet sind außerdem die Temperaturbereiche der Wärmetönungen im DSC-Signal (siehe b)). Ab einer Temperatur von 473°C ist die überlagernde RuAl -Bildung (blaue Kurve) zu beobachten. **b)** DSC-Kurve einer Multischicht mit $\Lambda = 178\text{ nm}$. Die Phasenzuordnung ergibt sich aufgrund der Ergebnisse in a). Die Überlagerung der RuAl -Bildung ab 473°C resultiert in einer verstärkten Abweichung von der Nulllinie.

Zusammenfassend lässt sich die Phasensequenz der Festkörperreaktion zwischen Ru und Al für $\Lambda = 178 \text{ nm}$ wie folgt darstellen:



Gleichung (7.5) fasst die Phasen zusammen, die mit den signifikanten *DSC*-Wärmetönungen *i-v* korreliert werden können (siehe Abbildung 35 b)). Diese Sequenz gibt die Abfolge der Phasenbildung der kristallinen Phasen bis hin zu RuAl wieder. Inwieweit Gleichung (7.5) durch die temporäre Bildung amorpher oder quasikristalliner Phasen erweitert werden muss, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit.

Von besonderer Bedeutung ist die Bildung der ersten kristallinen Phase. Welche Phase sich bildet, hat entscheidenden Einfluss auf die folgende Phasensequenz. In Abschnitt 3.1.2 ist zur Vorhersage der ersten Phase das Modell der effektiven Bildungswärmen H_{eff} erläutert worden [111]. Zur Berechnung von H_{eff} für jede Phase muss in einem ersten Schritt das bei der entsprechenden Phasenbildung limitierende Element bestimmt werden. Hierfür wird die Konzentration des niedrigsten Eutektikums (bzw. Liquiduspunkts) betrachtet. Für das Ru-Al System liegt dieses auf der Al-reichen Seite bei 0,1 *at.%* Ru. Die Ru-Gehalte der intermetallischen Phasen liegen zwischen 14,3 *at.%* für RuAl₆ und 50 *at.%* für RuAl. Folglich ist Ru das limitierende Element für alle Phasen. In einem zweiten Schritt ist die Kenntnis der Bildungsenthalpien ΔH_f aller Phasen notwendig. Außer für die B2-Phase RuAl sind nur berechnete Werte veröffentlicht [75,76]. Diejenigen von Prins et al. werden jedoch diskutiert, da das zugrunde liegende Modell die Stöchiometriebereiche und invarianten Temperaturen im Gleichgewichtsdiagramm teilweise nicht konsistent mit experimentellen Ergebnissen wiedergibt. Die Berechnung von H_{eff} ist für beide Datensätze mit Hilfe von Gleichung (3.1) durchgeführt worden und in Tabelle 7 zusammengefasst. Innerhalb des Modells sollte sich entweder RuAl₆ oder Ru₄Al₁₃ als erste kristalline stabile Phase bilden. Die Berechnungen auf Grundlage der Daten von Prins et al. zeigen, dass H_{eff} für beide Phasen fast identisch ist und Ru₄Al₁₃ thermodynamisch leicht bevorzugt ist. Kinetisch ist jedoch zu erwarten, dass sich diejenige Phase mit der weniger komplexen Kristallstruktur einstellt. Während RuAl₆ in seiner orthorhombischen Elementarzelle 28 Atome einbaut, ist Ru₄Al₁₃ monoklin mit 102 Atomen pro Elementarzelle aufgestellt. Von diesem Standpunkt aus ist RuAl₆ als kristallographisch weniger komplexe Phase bevorzugt. Die berechneten Werte für H_{eff} auf Grundlage der Daten aus [75] bestätigen diesen Trend. Der Betrag von $H_{eff}(\text{RuAl}_6)$ ist signifikant größer als der von $H_{eff}(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$.

Neben der thermodynamischen Betrachtung kann die RuAl_6 -Bildung auch mit kinetischen Argumenten nachvollzogen werden. In Abschnitt 3.1.4 ist die Bedeutung der relativen Diffusion senkrecht zur Grenzfläche der Subschichten beschrieben worden. Die *XRD*-Ergebnisse zeigen, dass der Fluss der Al-Atome in die Ru-Subschicht gegenüber dem Fluss der Ru-Atome in die Al-Schicht dominiert. Folglich liegt eine asymmetrische Diffusionssituation vor. Die Beobachtung von Porenbildung in den Al-Subschichten wärmebehandelter Ru/Al-Multilagungen stützt diese Annahme (siehe Abschnitt 7.4).

Der Übersichtsartikel von Colgan stellt die Phasenbildung für eine Vielzahl von Al/Me-Multischichten (Me = Übergangsmetall) gegenüber [108]. Es zeigt sich, dass im Falle einer dominierenden Al-Diffusion die Phasensequenz häufig mit der Al-reichsten Phase des binären Systems beginnt. Letzteres wird über das überhöhte Angebot an Al erklärt verglichen mit demjenigen des Übergangsmetalls. Im Ru/Al-System ist RuAl_6 die Al-reichste Phase im Gleichgewichtsdiagramm.

Phase	c (at.% Ru)	ΔH_f (J/mol)	ΔH_{eff} (J/mol)	Referenz für ΔH_f
RuAl_6	14,8	-22286	-150,58	[76]
		-28000	-189,18	[75]
$\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$	25,4	-38535	-151,71	[76]
		-42300	-166,53	[75]
RuAl_2	31,1	-45125	-145,09	[76]
		-51000	-163,99	[75]
Ru_2Al_3	39,6	-43946	-110,97	[76]
		-52245	-131,93	[75]
RuAl	50	-51126	-102,25	[76]
		-62050	-124,1	[75]

Tabelle 7: Berechnete effektive Bildungswärmen ΔH_{eff} für die Ru_xAl_y -Phasen aus der entsprechenden stöchiometrischen Zusammensetzung c , der Bildungswärme ΔH_f und der Konzentration des niedrigsten Eutektikums bei 0,1 at % Ru. Ru ist limitierendes Element.

Die Asymmetrie in der Diffusion führt zu einem asymmetrischen Konzentrationsverlauf senkrecht zur Grenzfläche. Schematisch ist die Ru-Konzentration in Abbildung 36 senkrecht zur Ru/Al-Grenzfläche aufgetragen. Es ist zu sehen, dass der lokale Konzentrationsgradient in Richtung Ru-Subschicht ansteigt. Im Rahmen des Modells der kritischen Konzentrationsgradienten (siehe Abschnitt 3.1.4) folgt, dass der steilere Gradient für Ru-reiche Zusammensetzungen die Triebkraft zur Keimbildung der Ru-reicheren Phasen reduziert

(verglichen mit derjenigen für Al-reiche Phasen). Daher wird die Keimbildung der Al-reichen Phasen bevorzugt.

Blobaum et al. analysierten quantitativ den Prozess der Keimbildung von Ni_2Al_9 in der Interdiffusionszone für Ni/Al [52]. Hierzu wird in einem ersten Schritt der kritische Keimradius r^* der konkurrierenden Phasen berechnet. Unter der Annahme homogener Keimbildung nach der klassischen Keimbildungstheorie ist $r^* \sim -\sigma_s \cdot (\Delta G_{\text{Mk} \rightarrow \text{AB}})^{-1}$ [81,221]. Letzteres folgt aus Gleichung (3.17) bei Vernachlässigung des Gradiententerms. Wird angenommen, dass die Grenzflächenenergie σ_s für beide Phasen annähernd gleich ist, so bestimmt der entsprechende Wert von $\Delta G_{\text{Mk} \rightarrow \text{AB}}$ das Verhältnis von r^* der jeweiligen Phasen. Ist die freie Enthalpie des Mischkristalls bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von AB sowie die freie Enthalpie der Phase AB bekannt, so kann für die polymorphe Umwandlung vom AB-Mischkristall zur intermetallischen Phase AB $\Delta G_{\text{Mk} \rightarrow \text{AB}}$ und damit r^* berechnet werden. Dies ist in [52] für das Ni/Al-System für die potenziell ersten Phasen Ni_2Al_9 und NiAl_3 durchgeführt worden. Grundlage ist die detailreiche und präzise thermodynamische Beschreibung. Für das Ru/Al-System existiert nur eine Arbeit, die mit Hilfe von ThermoCalc das System thermodynamisch beschreibt. Die Ergebnisse werden jedoch angezweifelt (vergleiche Diskussion der effektiven Bildungswärmen). Von einer Quantifizierung der Werte von r^* im Ru/Al-System ist daher im Rahmen dieser Arbeit abgesehen worden. Unter der Annahme, dass die generelle Tendenz des Verhältnisses von r^* zweier konkurrierender Phasen dennoch auf Grundlage dieser Daten richtig ist, kann qualitativ gezeigt werden, dass $|\Delta G_{\text{Mk} \rightarrow \text{AB}}(\text{RuAl}_6)| \leq |\Delta G_{\text{Mk} \rightarrow \text{AB}}(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})|$ und damit $r^*(\text{RuAl}_6) \geq r^*(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$ (siehe Anhang B). Unter der Annahme, dass die Diffusion im betrachteten Konzentrationsbereich zwischen 14 und 25 at.% Ru unabhängig vom Ort (d.h. von der lokalen Konzentration) ist, so ist für $r^*(\text{RuAl}_6) \geq r^*(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$ tendenziell zu erwarten, dass sich diejenige Phase mit dem kleineren r^* zuerst bildet (hier $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$). Da experimentell jedoch RuAl_6 mit seinem größeren r^* beobachtet wird, muss die Existenz zusätzlicher kinetischer Barrieren betrachtet werden.

Eine Möglichkeit ist der Beitrag des Gradienteneffekts auf die Phasenselektion. Die Phasenbildung soll daher im Rahmen des Modells der kritischen Konzentrationsgradienten unter der Annahme $r^*(\text{RuAl}_6) \geq r^*(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$, erläutert werden (siehe Abschnitt 3.1.4). Dem Modell von Desre und Yavari liegt das Ergebnis zu Grunde, dass ein ausreichend großer Konzentrationsgradient ∇c senkrecht zur Grenzfläche die Phasenbildung unterdrücken kann und damit als zusätzliche kinetische Barriere wirkt [57,112,118]. Bis zur initialen Phasenbildung stellt sich dort eine amorphe Phase oder ein Mischkristall ein.

Diffusionsprozesse senkrecht zur Grenzfläche bauen den Gradienten ab. Ein solcher Diffusionsprozess ist für die Ru/Al-Multischichten dieser Arbeit vor der ersten kristallinen Phasenbildung nachgewiesen worden. Die Interdiffusionszone wächst bis zu einer kritischen Dicke t_{cr} an. t_{cr} ist proportional zu $(\nabla c)^{-1}$. Erreicht ∇c einen kritischen Wert ∇c_{cr} , so findet die Phasenbildung über t_{cr} statt.

Im Ru/Al-System wird angenommen, dass für eine Keimbildung in der Interdiffusionszone die Konzentration lokal der Phasenstöchiometrie entsprechen muss. Abbildung 36 betrachtet die lokalen Konzentrationsgradienten an den stöchiometrischen Zusammensetzungen der Phasen RuAl_6 und $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ und zeigt, dass der lokale Konzentrationsgradient für die RuAl_6 -Stöchiometrie geringer ist verglichen mit demjenigen der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Stöchiometrie. Die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsprofils führt aufgrund der Diffusion zu einem Absinken dieser Konzentrationsgradienten. Unter der Annahme, dass in diesem Zeitraum $\nabla c(\text{Ru}_4\text{Al}_{13}) > \nabla c(\text{RuAl}_6)$ unterschreitet $\nabla c(\text{RuAl}_6)$ zuerst den kritischen Konzentrationsgradienten (angenommen, dass letzterer gleich für jede Phase ist). Außerdem folgt aus den theoretischen Betrachtungen in [51,57,112], dass t_{cr} abnimmt je mehr sich die Zusammensetzung den reinen Elementen annähert. Folglich kann angenommen werden, dass $t_{cr}(\text{RuAl}_6) < t_{cr}(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$. Da $t \sim (\nabla c)^{-1}$, folgt, dass $t_{cr}(\text{RuAl}_6)$ zuerst erreicht wird. In Konsequenz wird die Keimbildung von RuAl_6 zuerst ermöglicht.

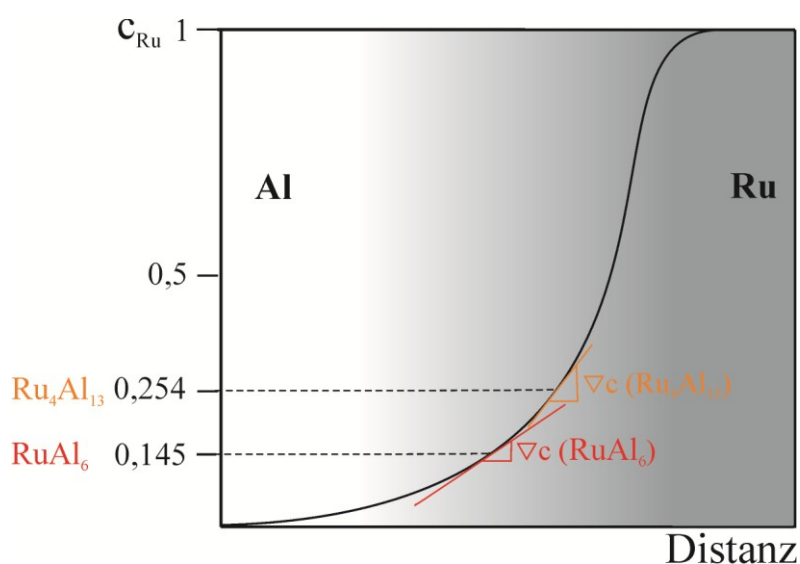


Abbildung 36: Schematische Darstellung des asymmetrischen Konzentrationsprofils an der Ru/Al-Grenzfläche bei erhöhter Temperatur unterhalb des Peaks *i* im DSC-Signal. Generell sind die Konzentrationsgradienten ∇c auf der Al-reichen Seite flacher. Der qualitative Vergleich zeigt, dass ∇c der RuAl_6 -Phase $\nabla c(\text{RuAl}_6)$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 0,145 kleiner ist verglichen mit $\nabla c(\text{Ru}_4\text{Al}_{13})$ von $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 0,254.

Die weitere Phasensequenz kann im Rahmen des Modells der effektiven Bildungswärmen verstanden werden. Entsprechend Pretorius bildet sich zwischen der ersten Phase, hier RuAl_6 , und den verbleibenden Elementen diejenige Phase mit dem nächst höheren Betrag in H_{eff} . Laut Tabelle 7 ist dies im Ru-Al-System $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$, die tatsächlich als zweite Phase experimentell beobachtet wird (vergleiche Abbildung 34 b)). Dies steht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen im Co/Al System, das auf der Al-reichen Seite des Phasendiagramms ähnlich zu demjenigen von Ru/Al ist. Das Co/Al-System weist ebenfalls eine Phase mit der Stöchiometrie 4:13 auf ($\text{Co}_4\text{Al}_{13}$). Es konnte in Co/Al-Bilayern und -Multilagen gezeigt werden, dass sich nach der Al-reichsten Phase Co_2Al_9 $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ als zweite Phase einstellt [222-224]. Im Ru/Al-System ist der Befund ähnlich. Nach der Al-reichsten Phase RuAl_6 stellt sich als zweites $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ ein.

Die Beobachtung von RuAl_2 kann ebenfalls mit Hilfe des Modells der effektiven Bildungswärmen erklärt werden. Entsprechend Tabelle 7 ist RuAl_2 diejenige Phase mit dem nächst höheren Betrag von H_{eff} . Vor der finalen RuAl Bildung sollte laut Pretorius Ru_2Al_3 gebildet werden. Dieses Stadium wird experimentell nicht beobachtet. Möglicherweise verhindern kinetische Hemmnisse, wie etwa die komplexere Kristallstruktur von Ru_2Al_3 , die Phasenumwandlung.

Im Rahmen des Modells sollte als letzte Phase RuAl gebildet werden. Laut Abbildung 35 a) setzt diese jedoch bereits ab einer Temperatur von 468 °C ein und verläuft parallel zu den Umwandlungen *ii-v*. Diese Beobachtung kann mit den mikrostrukturellen Ergebnissen aus Abschnitt 7.3.1 verstanden werden. Dort zeigt Abbildung 33, dass die Ru-Schichten für $\lambda > 22$ nm, wenn auch in sich kontinuierlich, lokal eine starke Krümmung aufweisen können. Dies führt zu einer lokalen Absenkung von λ auf Werte $< 22,4$ nm, während lateral auf vergleichsweise großen Distanzen λ dem nominellen Wert entspricht. In Abschnitt 7.2.2 ist demonstriert worden, dass sich für $\lambda < 22,4$ nm RuAl direkt aus den Elementen zwischen 425 und 550 °C erstmals bildet (siehe beispielsweise Abbildung 29 b)). Es ist daher zu erwarten, dass sich auch für $\lambda > 22,4$ nm in den Bereichen mit lokal verringertem λ die direkte Phasenbildung von RuAl einstellt. Letzteres sollte zwischen 425 °C bis 550 °C beginnen. Die Ergebnisse der *HT-XRD* für $\lambda = 178$ nm belegen eine RuAl-Bildung für Temperaturen > 468 °C, die innerhalb der Temperaturgrenzen der einsetzenden RuAl-Bildung für $\lambda < 22,4$ nm liegen. Dies stützt die Hypothese, dass sich neben der Phasensequenz entsprechend der Gleichung (7.5) eine mikrostrukturell induzierte, lokal begrenzte direkte Umwandlung zu RuAl einstellt.

b) Kinetik der Phasenumwandlungen zu RuAl_6 , $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ und RuAl_2

Die *DSC*-Signale sind aufgrund der signifikant ausgeprägten Wärmetönungen generell zur kinetischen Analyse geeignet. Hierzu muss die vollständige Form der individuellen Peaks quantitativ analysiert werden. Die diskutierte Bildung von RuAl ab 468 °C parallel zur Phasensequenz hat jedoch Konsequenzen für die kinetische Analyse. Der parallele Verlauf der RuAl -Bildung führt zu einem zusätzlichen Beitrag zu den *DSC*-Peaks *ii* – *v*. Letzterer wächst mit zunehmender Temperatur. Dies führt dazu, dass das Signal die Information beider Umwandlungen enthält. Die individuelle Zuordnung erfordert daher eine Trennung. Eine Entfaltung der beiden Beiträge zum *DSC*-Signal ist nötig. Vor allem der nicht bekannte RuAl -Beitrag verhindert die Entfaltung und anschließende Quantifizierung. Von der kinetischen Analyse durch eine Analyse der vollständigen Peakverläufe *ii-v* wird daher im Rahmen dieser Arbeit abgesehen. Die Analyse der Peaktemperaturen erlaubt jedoch die Berechnung des kinetischen Parameters der Aktivierungsenergie der Umwandlung. Abschnitt 7.3 a) korreliert die Wärmetönungen *ii* und *iii* mit der Bildung von $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ - und der RuAl_2 -Bildung. Da hier die Zuordnung der Phasenumwandlung eindeutig ist, werden diese Wärmetönungen in diesem Sinne analysiert.

Die Analyse des vollständigen *DSC*-Signals ist für Peak *i* der ersten Phase (RuAl_6) durchgeführt worden. Die Art der ersten Phase sowie der Prozess der Phasenumwandlung aus den Elementen sind für die weitere Phasensequenz von entscheidender Bedeutung. Folglich kommt der quantitativen Beschreibung der Kinetik der ersten Phase eine übergeordnete Bedeutung zu. Das *DSC*-Signal *i*, das die kinetischen Informationen zur Bildung der ersten Phase RuAl_6 enthält, ist von Überlappungen unbeeinflusst und daher für eine kinetische Analyse zugänglich. Zielstellung ist es, die Kinetik der RuAl_6 -Transformation im Rahmen der Johnson-Mehl-Avrami (*JMA*)-Theorie zu beschreiben. Der *DSC*-Peak wird dazu entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 5.1.1 b) ausgewertet.

Die *JMA*-Theorie beschreibt Phasenumwandlungen, die durch einen Keimbildungs-Keimwachstumsprozess gesteuert werden. In einem ersten Schritt muss diese Voraussetzung für die Festkörperreaktion zu RuAl_6 geprüft werden. Zu diesem Zweck sind für jede Multischichtperiode ein isothermes *DSC*-Experiment vor dem ersten Peak bei 335 °C durchgeführt worden. Abbildung 37 a) stellt das Ergebnis dar. Unabhängig von λ ist jede Kurve durch eine exotherme Reaktion zu Beginn charakterisiert. Ein solch „glockenförmiger“ Verlauf ist charakteristisch für einen Keimbildungs- und Keimwachstumsprozess. Vergleichbare Ergebnisse sind für die Festkörperreaktion der initialen Phasenbildung in Ni/Al -

[28,153,155], Nb/Al- [124,225] und Ti/Al- [226] Multischichten beobachtet worden. Für die Bildung von RuAl_6 kann daher ein Keimbildungs- und Keimwachstumsmechanismus angenommen werden.

In der kinetischen Analyse nach dem *JMA*-Modell sind in einem ersten Schritt die Parameter der Wachstumsrate der gebildeten Keime zu bestimmen. Die Rate der Umwandlung wird über ein Arrhenius-Gesetz mit dem Frequenzfaktor k' und der Aktivierungsenergie E beschrieben. Diese können mit der Kissinger-Analyse bestimmt werden. Ursprünglich zur Beschreibung eines Keimbildungs-und-Keimwachstumsprozesses abgeleitet, zeigten Chen et al., dass die gleiche Analyse auch auf Kornwachstumsprozesse angewendet werden kann [227]. Im vorliegenden Fall der RuAl_6 -Umwandlung ist diese Erweiterung wichtig, da zumindest hier davon ausgegangen werden muss, dass Keimbildung bereits vor dem ersten DSC-Peak einsetzt. Letzterer resultiert überwiegend aus dem anschließenden Wachstum.

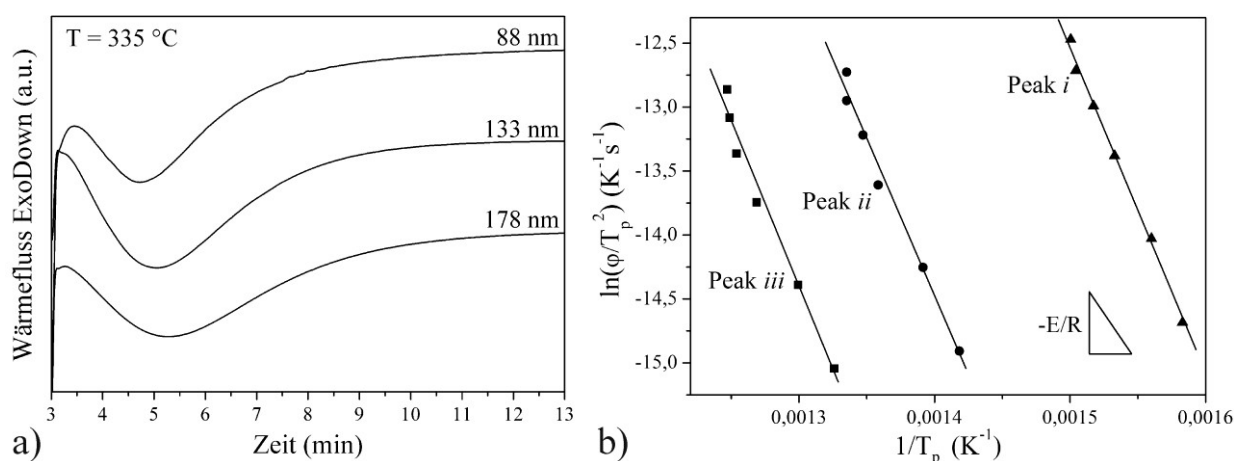


Abbildung 37: **a)** Isotherme DSC-Kurven für Multischichten mit $\Lambda = 88, 133$ und 178 nm . Ein glockenförmiger Verlauf ist zu erkennen. **b)** Ergebnisse der Kissinger-Analyse für die ersten drei DSC-Peaks für $\Lambda = 178 \text{ nm}$. Dargestellt sind die Ergebnisse der linearen Regression (durchgezogene Linie). Die Steigung lässt die Berechnung der Aktivierungsenergie E zu. Aus dem Achsenabschnitt ist der Frequenzfaktor k' berechnet worden.

Für die Kissinger-Analyse werden die Wärmetönungen *i* – *iii* für Heizraten φ zwischen 10 und $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgenommen. Die Peaktemperaturen T_p verschieben sich mit φ zu höheren Werten. Im Kissinger Diagramm wird für jede Heizrate $\ln(\varphi/T_p^2)-(1/T_p)$ aufgetragen. Entsprechend Gleichung (5.6) liegen die Datenpunkte auf einer Geraden mit der Steigung $-E/R$ und dem Achsenabschnitt $\ln(k' \cdot R \cdot E^{-1})$. Abbildung 37 b) zeigt das Ergebnis der Kissinger-Analyse für die Peaks *i-iii* für $\Lambda = 178 \text{ nm}$. Vergleichbare Analysen sind auch für $\Lambda = 88 \text{ nm}$ und $\Lambda = 133 \text{ nm}$ durchgeführt worden. Tabelle 8 stellt die Ergebnisse zusammen. Eine Variation der Aktivierungsenergien und der entsprechenden Frequenzfaktoren ist für die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ - und RuAl_2 -Bildung festzustellen. Diese ist jedoch nicht systematisch abhängig von Λ .

Eine mögliche Erklärung ist die parallel in diesem Temperaturbereich bereits einsetzende RuAl-Bildung. Der Einfluss der RuAl-Bildung auf das DSC-Signal ist nicht zu entfalten. Somit ist dieser Effekt den kinetischen Parametern intrinsisch enthalten. Da der Einfluss der RuAl-Bildung mit steigender Temperatur größer wird, ist anzunehmen, dass die kinetischen Parameter für die Ru₄Al₁₃-Bildung weniger von den tatsächlichen Werten abweichen als diejenigen für die RuAl₂-Bildung.

Phase	Λ (nm)	E (kJmol ⁻¹)	k' (s ⁻¹)	n
RuAl ₆	88	212,70 ± 6	4,3·10 ¹⁵ ± 7,7·10 ⁴	1,4 ± 0,07
	133	211,98 ± 5	1,8·10 ¹⁵ ± 6,9·10 ⁴	1,83 ± 0,06
	178	213,17 ± 7	4,7·10 ¹⁵ ± 9,0·10 ⁴	1,72 ± 0,05
Ru ₄ Al ₁₃	88	-	-	-
	133	169,66 ± 5	6,4·10 ¹⁰ ± 4,8·10 ⁴	-
	178	203,51 ± 13	9,7·10 ¹² ± 20·10 ⁴	-
RuAl ₂	88	219,96 ± 18	1,4·10 ¹⁵ ± 48·10 ⁴	-
	133	236,13 ± 15	1,7·10 ¹⁴ ± 29·10 ⁴	-
	178	213,82 ± 15	4,7·10 ¹² ± 28·10 ⁴	-

Tabelle 8: Zusammenfassung der kinetischen Parameter zur Bildung der Phasen RuAl₆, Ru₄Al₁₃ und RuAl₂ als Funktion der Multischichtperiode Λ . E ist die Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung und k' der Frequenzfaktor. n beschreibt den Avrami-Exponenten.

Die Werte für E und k' , die die Wachstumsrate von RuAl₆ beschreiben, zeigen keine Variation mit Λ . Sie stimmen im Rahmen des experimentellen Fehlers überein. Die weitere kinetische Analyse hinsichtlich des fehlenden *JMA*-Exponenten n fokussiert sich auf die RuAl₆-Bildung. Hierzu wird der *DSC*-Peak *i* mit Hilfe der Gleichung (5.5) angepasst. Die experimentell ermittelten E und k' werden dabei als Konstanten in Gleichung (5.5) verwendet. Als Basislinie ist auf der Niedertemperaturseite des Peaks der Wert bei Raumtemperatur verwendet worden. Da auf der Hochtemperaturseite die Grundlinie nicht mehr erreicht wird, ist der Wert des Übergangs zu Peak *ii* verwendet worden. Alternativ kann der Niedertemperaturwert der Basislinie verwendet werden. Eine vorherige Analyse zeigte, dass die Ergebnisse für diese beiden Alternativen nicht signifikant unterschiedlich sind. Die Werte für die Basislinie sind links und rechtsseitig des Peaks konstant gesetzt worden. Letzteres hat zur Folge, dass die Interdiffusion und Keimbildung vor der ersten Wärmetönung nicht in der Analyse berücksichtigt sind. Auf diese Weise sind für alle Heizgeschwindigkeiten für jedes Λ die Avrami-Exponenten bestimmt worden. Abbildung 38 zeigt exemplarisch für eine Heizgeschwindigkeit von 20 °C/min den Vergleich zwischen *JMA*-Modellierung und dem

experimentellen DSC-Signal für $\lambda = 88, 133$ und 178 nm . Die Übereinstimmung im Bereich des ersten DSC-Peaks ist gut. Der Wert für das korrigierte R^2 ist immer $> 0,96$. Die Ergebnisse aus der Anpassung für den Avrami-Exponenten n sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Der über alle Heizraten gemittelte Wert für n weist eine geringe Standardabweichung auf, was die Unabhängigkeit von φ und damit deren Konsistenz für jede Multischichtperiode indiziert. Für $\lambda = 133$ und 178 nm nimmt n Werte von 1,8 und 1,7 an. Diese liegen nahe bei dem theoretischen Wert von 2. Die weitere Interpretation geschieht unter Berücksichtigung der Voraussetzungen bei der Herleitung des Modells nach Michaelen und Dahms [176,228]. Es wird ein polymorphes Umwandlungsverhalten mit einer konstanten Wachstumsrate betrachtet. Letzteres impliziert eine lineare Wachstumskinetik. Für diesen Fall beschreibt ein Avrami-Exponent von 2 ein zweidimensionales Wachstum [177,178]. Streng betrachtet ist das *JMA*-Modell zunächst für diesen Fall hergeleitet worden. Aufgrund der bisherigen Analyse der RuAl_6 -Bildung kann jedoch nicht angenommen werden, dass ein solches Wachstumsverhalten dominiert. Auch ein diffusionskontrolliertes (parabolisches) Wachstum ist denkbar. Entsprechend der Ausführungen bei Christian ist das *JMA*-Modell auch für frühe Zeitpunkte diffusionskontrollierter Umwandlungskinetiken eine gute Näherung [229]. Michaelen et al. argumentieren auf dieser Grundlage, dass für diese Situation mathematisch der gleiche Formalismus entsprechend Gleichung (5.5) resultiert. Nur der Wert für n reduziert sich auf die Hälfte. Demnach sind die ermittelten Werte für n 0,9 und 0,85 und liegen somit nahe bei 1. Unter der Voraussetzung einer parabolischen Kinetik kennzeichnet ein Avrami-Exponent von 1 ebenfalls ein zweidimensionales Wachstum [177,178]. Da für die RuAl_6 -Bildung auf Grundlage der Ergebnisse aus Abschnitt 7.3 a) hinsichtlich des Wachstumsgesetzes nicht differenziert werden kann, soll weder ein lineares noch ein parabolisches Wachstumsgesetz ausgeschlossen werden. Folglich sind die Ausführungen bezüglich der Wachstumsdimension für die frühen Stadien der Umwandlung gültig. Dies äußert sich auch in den Anpassungskurven in Abbildung 38. Der Niedertemperaturbereich des *DSC*-Peaks, welcher die frühen Umwandlungsstadien erfasst, wird tendenziell besser angepasst.

Die berechneten Avrami-Exponenten in Tabelle 8 sind niedriger verglichen mit dem theoretischen Wert von 2. In der Literatur werden solche Beobachtungen über den Mikrostruktureinfluss auf die zuvor ablaufende Keimbildung erklärt [155,225,230]. Der theoretische Wert von 2 ist nur für zufällige homogene Keimbildung zu beobachten. Rickman et al. konnten in Simulationen zeigen, dass ein ansteigender Grad an Heterogenität im Gefüge zu Werten von $n < 2$ führt, obwohl ein zweidimensionales Wachstum vorliegt [230]. Heterogenität in Multilagen wird beispielsweise durch ihre Polykristallinität erzeugt. Die

Anzahl an Korngrenzenzwickeln, die sich an der Grenzfläche zwischen den Subschichten befinden, sind bevorzugte Stellen heterogener Keimbildung für neue Phasen. Dieser Prozess ist nicht mehr statistisch zufällig. Diese experimentelle Abweichung von den Bedingungen in der Theorie ist eine Erklärung für die niedrigen Werte von n . Für die Ru/Al-Multischichten ist eine polykristalline Mikrostruktur beobachtet worden (siehe Abbildung 33). Es wird daher auch für die Ergebnisse dieser Arbeit angenommen, dass der beschriebene Mikrostruktureinfluss n erniedrigt. Für kleineres Λ steigt der Anteil an Korngrenzenzwickeln und folglich der Grad an Heterogenität an der Grenzfläche. Eine größere Differenz für n zum theoretischen Wert ist zu vermuten. Diese Tendenz zeigen die Ergebnisse des Avrami-Exponenten für $\Lambda = 88$ nm. An dieser Stelle sei erwähnt, dass das Modell nach Michaelson et al. nur Aussagen hinsichtlich der Wachstumsdimension trifft. Informationen bezüglich des Keimbildungsmechanismus, die ansonsten ebenfalls in n enthalten sind, können alleine auf Grundlage der Modellierung nicht gewonnen werden [176,228].

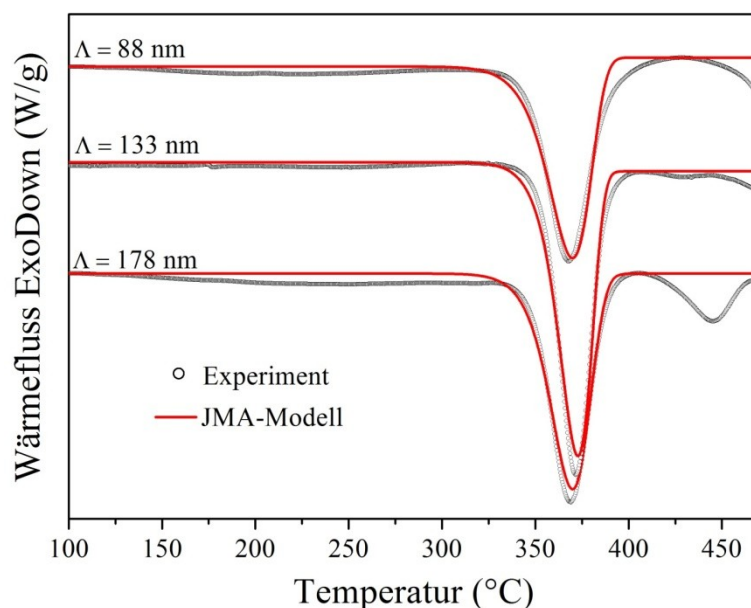


Abbildung 38: Vergleich zwischen experimentellen Daten (offener Punkt) und Modellierung des ersten DSC-Peaks mit Hilfe von des Modells von Michaelson und Dahms. Für die dargestellten Perioden $\Lambda = 88, 133$ und 178 nm stimmt Modell und Modellierung sehr gut überein. Die Wärmetönung zwischen 150 und 300 °C (Interdiffusion) sowie der zweite Peak (Ru_4Al_{13} -Bildung) sind nicht berücksichtigt.

Es ist denkbar, die gewonnen Avrami-Exponenten mit isothermen DSC-Messungen quer zu vergleichen und auf Konsistenz zu überprüfen. n ist mit der Halbwertsbreite des Peaks korreliert. Je größer n , desto kleiner die Halbwertsbreite und desto signifikanter die isotherme Wärmetönung [171]. Für die hier betrachtete $RuAl_6$ -Bildung ist ein solcher Vergleich, beispielsweise mit den isothermen Daten in Abbildung 37 a), nicht möglich. Üblicherweise

wird im isothermen Experiment die Temperatur vor der ersten Wärmetönung im dynamischen Experiment gewählt. Im Falle der RuAl₆-Bildung setzt in diesem Bereich bereits Keimbildung ein. Somit enthalten die isothermen Daten in Abbildung 37 a) kombiniert die Informationen zu Keimbildung und -wachstum und die Halbwertsbreite der Peaks wird durch beide Prozesse bestimmt. Eine Diskussion diesbezüglich ist in [225] zu finden. Die *n*-Werte innerhalb des Modells von Michaelsen et al. erlauben Aussagen hinsichtlich der Wachstumsdimension. Eine direkte Korrelation mit den beobachteten Halbwertsbreiten im isothermen Signal ist damit nicht möglich. So wird beispielsweise im dynamischen Experiment für $\lambda = 88 \text{ nm}$ der kleinste Avrami-Exponent bestimmt. Im isothermen Versuch zeigen solche Proben die geringste anstelle der größten Halbwertsbreite im Signal (siehe Abbildung 37 a)).

c) Kinetik der Phasenumwandlung zu RuAl

Die Bildung der RuAl-Phase setzt bei einer Temperatur von 468 °C ein und verläuft parallel zu den Festkörperreaktionen von Ru₄Al₁₃ und RuAl₂. Zur Beschreibung der RuAl-Kinetik sind isotherme XRD-Messungen durchgeführt worden. Temperaturen von 574 °C und 680 °C wurden ausgewählt. Die Messung ist so lange durchgeführt worden, bis sich das Signal nicht mehr veränderte. Zur Verfolgung des neu gebildeten Phasenanteils an RuAl, ist die integrale Intensität des RuAl(100) Reflexes bei etwa 20,6° ist als Funktion der Zeit bestimmt worden. Mikrostrukturell ist es denkbar, dass während des Experiments eine Kornfraktion günstiger Orientierung auf Kosten ungünstig orientierter Kornfraktionen wächst. Eine Phasenneubildung findet dabei nicht statt. Eine derartige Änderung der Texturierung äußert sich im Diffraktogramm in einem Anstieg der Integralintensität des Reflexes der wachsenden Kornfraktion. Folglich täuscht eine starke Texturänderung eine Phasenneubildung vor. Um diesen Effekt bei der RuAl-Bildung bei den gewählten Temperaturen auszuschließen, ist die Nettointensität des RuAl(100) ins Verhältnis zu der des RuAl(110) gesetzt worden. Dieses Verhältnis wächst mit der Zeit des isothermen Experiments um 1,5% für 574 °C und 2% für 680 °C. Während der Experimente wächst die Integralintensität des RuAl(100)-Reflexes um 30% für 574 °C und 1,5% für 680 °C. Für letztere Messung liegt damit ein möglicher Textureffekt im Bereich der beobachteten Änderung in der Integralintensität, sodass der beobachtete Anstieg in der Integralintensität nicht eindeutig einer Phasenneubildung zugeordnet werden kann. Eine Auswertung dieser Daten wird nicht durchgeführt. Bei 580 °C kann angenommen werden, dass der Zuwachs in der integralen Intensität von der Phasenneubildung dominiert wird. Die zeitliche Entwicklung des RuAl(100)-Peaks zeigt Abbildung 39 a). Diese Reflexe sind individuell mit einer pseudo-Voigt-Funktion angepasst

und so die Integralintensität zeitabhängig bestimmt worden (siehe Abbildung 39 b)). Die Daten können mit einer parabolischen Funktion angefitet werden. Dies demonstriert ein diffusionskontrolliertes RuAl-Wachstum bei einer Temperatur von 574 °C.

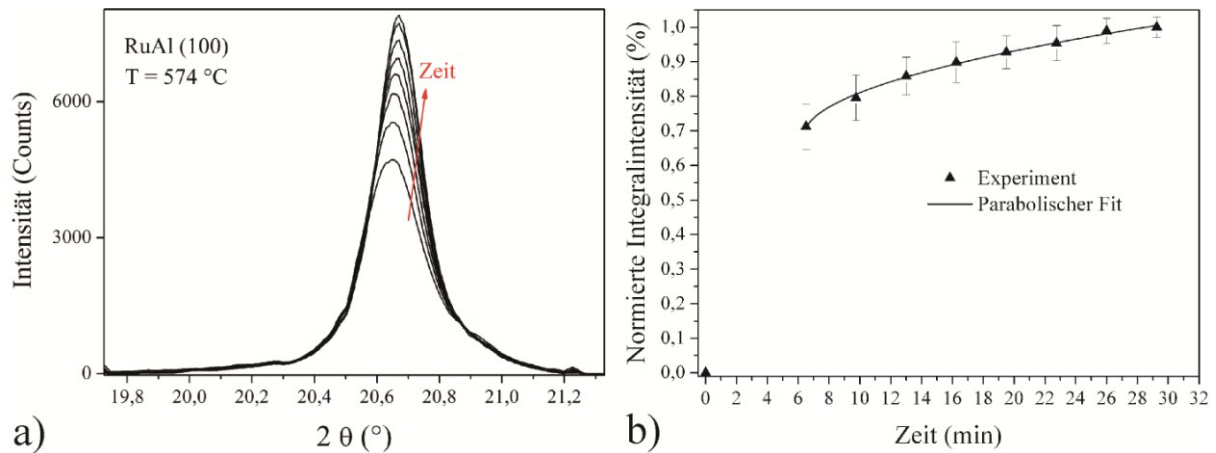


Abbildung 39: **a)** Zeitliche Entwicklung des RuAl(100)-Reflexes bei einer Temperatur von 574 °C. **b)** Aus den Einzeldiffraktogrammen aus a) berechnete Integralintensität (geschlossenes Dreieck) als Funktion von der Zeit. Die Daten sind mit einem parabolischen Fit angepasst.

7.4. Mikrostruktur wärmebehandelter RuAl-Dünnschichten Konsequenzen für ein optimales Processing

In den Abschnitten 7.2.2 und 7.3.2 ist erfolgreich gezeigt worden, dass über Festkörperreaktionen in Multischichten mit $22,4 \text{ nm} < \Lambda < 178 \text{ nm}$ einphasige RuAl-Dünnschichten hergestellt werden können. Zur Diskussion der finalen Mikrostruktur seien einige Ergebnisse zusammenfassend rekapituliert. Die Mikrostruktur der Multilagen im „as-deposited“ Zustand zeigt ein kolonnenartiges Wachstum für kleine Werte von Λ ($< 22,4 \text{ nm}$). Für mittlere und große Λ (44 -178 nm) ist ein derartiges Wachstum nicht beobachtet worden. Eine Rauheit der Subschichten ist zu verzeichnen. Abhängig von der eingestellten Multischichtperiode stellt sich eine mehrstufige Phasensequenz ein. Gemeinsam für alle betrachteten Werte von Λ ist ein asymmetrisches Diffusionsverhalten der Elemente. Al diffundiert signifikant schneller verglichen mit Ru.

Abbildung 40 a) und b) zeigen die STEM-Aufnahmen der Mikrostrukturen wärmebehandelter Multischichten mit $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ und 178 nm . In Abbildung 40 b) sind die RuAl-Körner mit globulitischer Morphologie zu beobachten. In beiden Fällen tritt Porenbildung auf. Die Poren weisen eine Vorzugsorientierung im Wachstum in lateraler Richtung auf. Die Orte der Porenbildung sind nicht zufällig. Vielmehr scheinen bevorzugte Stellen zu existieren. Eine

vergleichbare Situation ist für die Aluminid-Systeme mit Pd, Ta, Cr, Mo, Co und Pt beschrieben [108]. Zur Erklärung entwickelten Colgan et al. [231,232] und später Ma et al. [233] ein Modell, das als Voraussetzung die dominierende Al Diffusion während der Festkörperreaktion annimmt. Dies ist für das Ru/Al-System in den Abschnitten 7.2.2 und 7.3.2 beschrieben. Innerhalb des Al-Sublayers findet Al-Transport überwiegend über Korngrenzen statt. Weiter wird angenommen, dass die Bildung der ersten Phase (hier RuAl für $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ oder RuAl₆ für $\Lambda = 178 \text{ nm}$) zur vermehrten Erzeugung von Überschussleerstellen in den Al Subschichten in grenzflächennahen Bereichen führt. Überschussleerstellenagglomeration findet dann bevorzugt lateral statt. Unter Annahme dieses Mechanismus kann geschlossen werden, dass die beobachtete Porenbildung in den Al-Subschichten stattfindet und durch die Bildung der ersten Phase verstärkt wird.

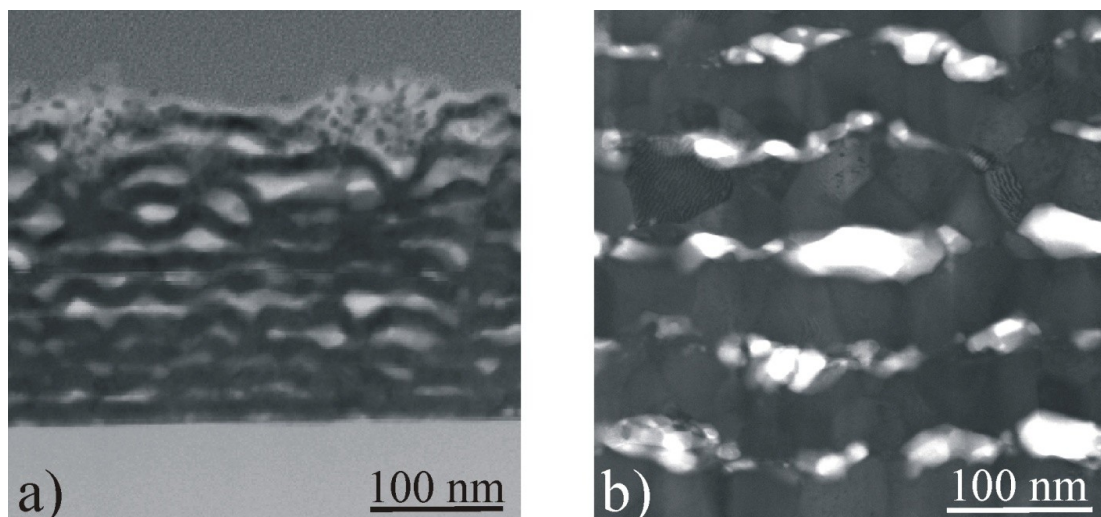


Abbildung 40: Einphasige RuAl-Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung für $\Lambda = 22,4 \text{ nm}$ (a) und $\Lambda = 178 \text{ nm}$ (b). Die Multischichtstruktur hat sich in beiden Fällen in die wärmebehandelte einphasige Schicht vererbt. In Bereichen der ehemaligen Al-Subschichten ist Porenbildung zu beobachten.

Die Erzeugung von lateral wachsenden Poren entlang der ehemaligen Ru/Al-Grenzflächen führt zu einem weiteren Charakteristikum der Mikrostruktur. Unabhängig von Λ ist zu beobachten, dass sich die Schichtstruktur, obwohl nun einphasig RuAl, aus den unbehandelten Schichten in die finale Mikrostruktur „vererbt“ hat. Die in den „as-deposited“ beobachtete Rauheit der Einzelschichten ist zu erkennen. Dies führt zu einem heterogenen Gefügeaufbau.

In einem nächsten Schritt ist die Zielstellung verfolgt worden, eine einphasige RuAl-Dünnschicht mit homogener Mikrostruktur ohne Subschichtvererbung und globulitischer Kornmorphologie herzustellen. Hierzu muss das Ausmaß der Porenbildung und die Rauheit der

Einzelschichten minimiert werden. Folgende Erkenntnisse aus den bisherigen Ergebnissen werden dabei ausgenutzt:

- Die Wärmebehandlung von Ru/Al-Multischichten mit $\lambda < 22,4 \text{ nm}$ führt zur direkten Bildung von RuAl. Eine komplexe Phasensequenz ist nicht beobachtet worden.
- Die geringste Rauheit der Subschichten stellt sich für $\lambda < 4,5 \text{ nm}$ ein.

Unter der Maßgabe einer Reduktion der Subschichtrauheit sowie des kolonnenartigen Wachstums der Multilagen ist der Abscheideprozess für kleinste Perioden optimiert worden. Abbildung 41 a) ist eine STEM-Aufnahme dieser Multischichten im „as-deposited“ Zustand. Die Rauheit der Subschichten ist reduziert. Ein kolonnenartiges Wachstum ist nicht zu beobachten. Abbildung 41 b) zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme einer bei 600 °C wärmebehandelten Ru/Al-Multischicht. Eine einphasige, homogene RuAl-Mikrostruktur ohne Subschichtvererbung, Porenbildung und mit globulitischer Kornmorphologie ist zu verzeichnen.

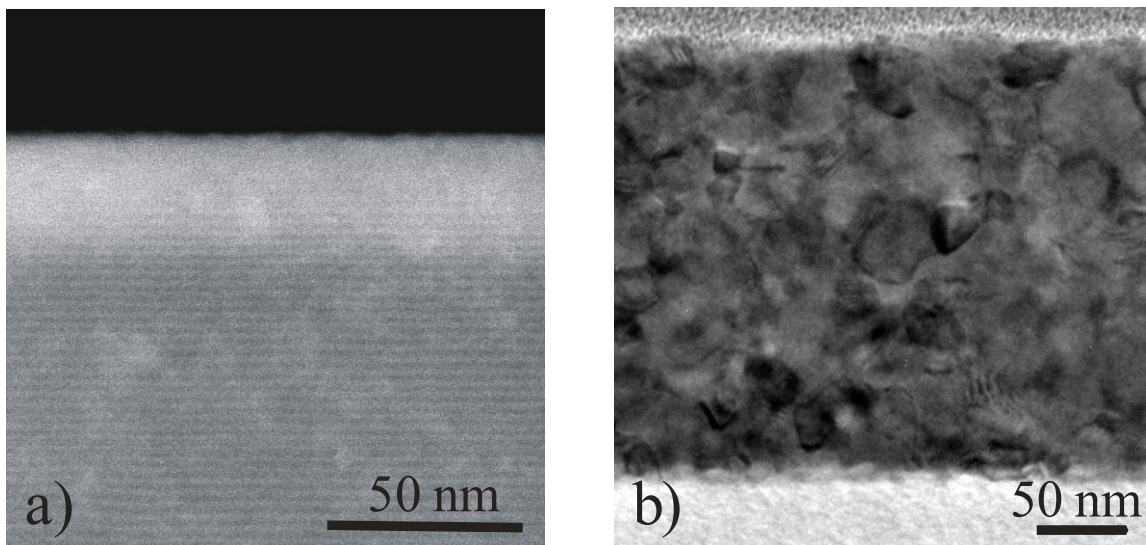


Abbildung 41: a) REM-Querschnittsaufnahme einer optimierten Multischicht im „as-deposited“ Zustand. Die einzelnen Subschichten mit einer Dicke im Bereich einiger Nanometer sind zu erkennen. b) Einphasige RuAl-Mikrostruktur einer wärmebehandelten Multischicht entsprechend a). Ein homogenes Schichtgefüge mit globulitischer Kornmorphologie und ebener Oberfläche hat sich eingestellt.

Diese Entwicklung zu einer erfolgreichen Herstellung einphasiger RuAl-Dünnschichten ist die entscheidende Grundlage zur Erforschung der Eigenschaften von RuAl-Dünnschichten⁶ unter anwendungsnahen Bedingungen. Letzteres ist Thema einer parallelen Dissertation.

⁶ die mikrostrukturelle Charakterisierung und erste mechanische Kennwerte sind publiziert in K.Woll, P. Souza, A. Barnoush, F. Mücklich „RuAl Intermetallic Compound as Prospective Material for Functional Coating Applications“ 17th Plansee Seminar Proceedings, 1 RM35/1 (2009)

Selbstfortschreitende Reaktionen in Ru/Al-Multischichten⁷

In Abschnitt 1.1 ii) ist die außerordentliche Stellung äquiatomarer Ru/Al-Multischichten im Bereich des reaktiven Fügens postuliert worden. Diese Technologie nutzt die freigesetzte Wärmemenge einer selbstfortschreitenden Reaktion zwischen Ru und Al zu RuAl. Die Kombination folgender drei Eigenschaften definiert das besondere Eigenschaftsprofil in diesem Kontext:

- Die Phase RuAl zählt zu den wenigen intermetallischen Phasen, die eine hohe Duktilität bei Raumtemperatur aufweisen.
- Die Phase RuAl weist einen Existenzbereich im Gleichgewichtsdiagramm auf. Aufgrund hoher zu erwartender Reaktionstemperaturen sind Stöchiometrievariationen während der Reaktion durch Verdampfungsprozesse der Elemente möglich. Bei der einphasigen Synthese von Strichphasen zeigt sich dieser Aspekt als kritisch. Der Existenzbereich von RuAl ist folglich eine wichtige Voraussetzung zur Gewährleistung eines einphasigen Syntheseprodukts.

⁷ Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind als deutsche und internationale Patentanmeldung eingereicht. K. Woll, F. Mücklich „*Reaktive metallische Systeme und Verfahren zum Herstellen von reaktiven metallischen Systemen*“ DP 10 2010 060 937.4 (2010) und PCT/DE 2011/075295 (2011)

- Verglichen mit den meisten binären, bisher untersuchten Systemen weisen Ru/Al-Multischichten mit $1000 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ eine signifikant höhere gespeicherte chemische Energiedichte auf (einzige Ausnahme Pt/Al). Vor allem der gesteigerte Wert zu den kommerziellen Ni/Al-Multilagen indiziert das hohe Applikationspotenzial.

Die hohe Duktilität von RuAl ist, neben ersten mechanischen Test, vor allem durch Analyse der Versetzungsstruktur belegt [97,98]. Weiterhin ist für Ru/Al-Pulver gezeigt, dass selbstfortschreitende Reaktionen im System möglich sind [86,234]. Diese Prozessroute ist am Lehrstuhl ausgenutzt worden, um erstmals einphasiges RuAl herzustellen. Die entsprechenden Reaktionen sind bisher in Ru/Al-Multischichten weder beschrieben noch analysiert worden. Zielstellung ist daher die Charakterisierung der selbstfortschreitenden Reaktionen in äquiatomaren Ru/Al-Multilagen durch experimentelle und theoretische Überprüfung der Hypothesen ii) und iii). Der Einfluss der Multischichtperiode soll mit einbezogen werden.

8.1. RuAl-Dünnschichtsynthese und mikrostrukturelle Analyse

Selbstfortschreitende Reaktionen konnten in allen freistehenden Multilagen im gewählten A -Bereich zwischen 22 und 178 nm initiiert werden. Das vorliegende Kapitel analysiert detailliert die Mikrostruktur sowie die Phasenzusammensetzung der reagierten Dünnschichten. Zu diesem Zweck sind die Reaktionen sowohl an Luft als auch unter Vakuum durchgeführt worden. Tabelle 9 vergleicht die Zusammensetzungen der Proben vor und nach der Reaktion. Vor der Reaktion ist in allen Multischichten eine nah-stöchiometrische Zusammensetzung eingestellt. Es zeigt sich, dass während der Reaktion, unabhängig von der gewählten Atmosphäre, eine Verschiebung zu Al-reicheren Zusammensetzungen stattfindet. Zur Erklärung sei zunächst angenommen, dass es, aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von $> 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abschnitt 8.3), zur Verdampfung sowohl von Al als auch von Ru kommt. Der Dampfdruck der Elemente bei einer Temperatur von beispielsweise $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ist für Ru $1\cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ und für Al $4,1 \text{ mbar}$ [95]. Demnach ist damit zu rechnen, dass die Verdampfung von Al dominiert und eine Verschiebung zu Ru-reichen Zusammensetzungen beobachtet werden sollte. Da im Gegenteil eine Verschiebung zu Al-reichen Zusammensetzungen zu verzeichnen ist, muss von einem verstärkten Ru-Verlust während der Reaktion ausgegangen werden. Es ist bekannt, dass Ru an Luft oberflächlich zu RuO_2 oxidiert [235]. Letzteres zersetzt sich bei Temperaturen $> 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung der gasförmigen Oxide RuO_3 und RuO_4 . Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von $> 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abschnitt 8.3) kann diese Zersetzungsreaktion des Ru angenommen werden. Die Hypothese

wird durch die Beobachtung gestützt, dass der Ru-Verlust unter evakuierter Atmosphäre tendenziell geringer ist (siehe Tabelle 9). Jehn zeigte, dass die Dissociationsrate des Ru und damit der Ru-Verlust mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck signifikant reduziert wird [235].

Entscheidend für die Synthese ist, dass sich trotz dieser Variation keine Zusammensetzungen einstellen, die außerhalb des RuAl-Existenzbereichs (49,7 – 53,8 at.% Al) liegen. Dies demonstriert die entscheidende Bedeutung des Existenzbereichs bei der einphasigen RuAl-Dünnschichtsynthese mittels selbstfortschreitender Reaktionen.

Λ (nm)	c_{as} (at.% Al)	c_{Luft} (at.% Al)	c_{Vakuum} (at.% Al)
22	50,43	53,64	51,06
44	50,80	52,1	51,7
88	50,83	51,1	51,29
178	48,44*	51,7	49,9

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der Multischichten zur Untersuchung der selbstfortschreitenden Reaktionen. Λ beschreibt die Multischichtperiode und c_{as} die Zusammensetzung vor der Reaktion. c_{Luft} und c_{Vakuum} kennzeichnen die chemische Zusammensetzung nach der Reaktion an Luft und im Vakuum. Nach der Reaktion weisen die Schichten tendenziell eine leichte Verschiebung zu Al-reichen Zusammensetzungen auf.

Die Diffraktogramme der reagierten Schichten mit $22 \text{ nm} < \Lambda < 178 \text{ nm}$ sind in Abbildung 42 a) zur Verifikation der Einphasigkeit dargestellt. Alle tabellierten RuAl-Reflexe können im Winkelbereich zwischen 20 und 80° beobachtet werden [218]. Die Intensitätsverhältnisse indizieren eine untexturierte Mikrostruktur. Außerdem sind die beiden Ru(100)- und Ru(002)-Reflexe zu identifizieren [203]. Mit steigendem Λ ist eine Tendenz abnehmender Intensitäten letzterer Reflexe zu verzeichnen. Die nachfolgende mikrostrukturelle TEM-Analyse wird zeigen, dass sich während der Reaktion an der Oberfläche eine dünne Aluminiumoxidschicht von maximal 180 nm ausgebildet hat. Dies ist eine häufige Beobachtung für selbstfortschreitende Reaktionen in metallischen Multilagen [39]. Aufgrund der Oxidationscharakteristik einphasiger RuAl-Mikrostrukturen bildet sich zwischen Oxid und RuAl eine dünne elementare Ru Schicht (siehe Abschnitt 2.2). Aufgrund der hohen Ordnungszahl (= hohes Streuvermögen) des Ru sind die Ru-Reflexe trotz eines geringen Phasenanteils zu beobachten. Die Kombination aus niedriger mittlerer Ordnungszahl (= geringes Streuvermögen) und geringem Phasenanteil im bestrahlten Volumen führt dazu, dass die Reflexe des Oxids in den XRD-Analysen nicht beobachtet werden. Die Beobachtung der Ru-Reflexe indiziert somit eine Wechselwirkung mit dem umgebenden Luftsauerstoff. Da die Intensität der Ru-Peaks mit Λ abnimmt, wird angenommen, dass diese Wechselwirkung mit

steigendem Λ abnimmt und damit steuerbar wird. Einen Beleg für diese Hypothese liefert die anschließende TEM-Analyse.

An dieser Stelle soll zunächst die Wechselwirkung mit dem Luftsauerstoff experimentell gezeigt werden. Hierzu sind exemplarisch in Abbildung 42 b) die Diffraktogramme der Multischichten mit $\Lambda = 22$ und 88 nm jeweils für die Reaktion an Luft und unter Vakuum ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) gegenübergestellt. Hierfür sind Detailsansichten im Winkelbereich zwischen 38 und 45° durchgeführt worden. Der Vergleich für jede Multischichtperiode zeigt eindeutig das Fehlen der Ru-Reflexe im Falle einer Reaktion im Vakuum. Unter dieser Atmosphäre ist die Oxidation damit vernachlässigbar.

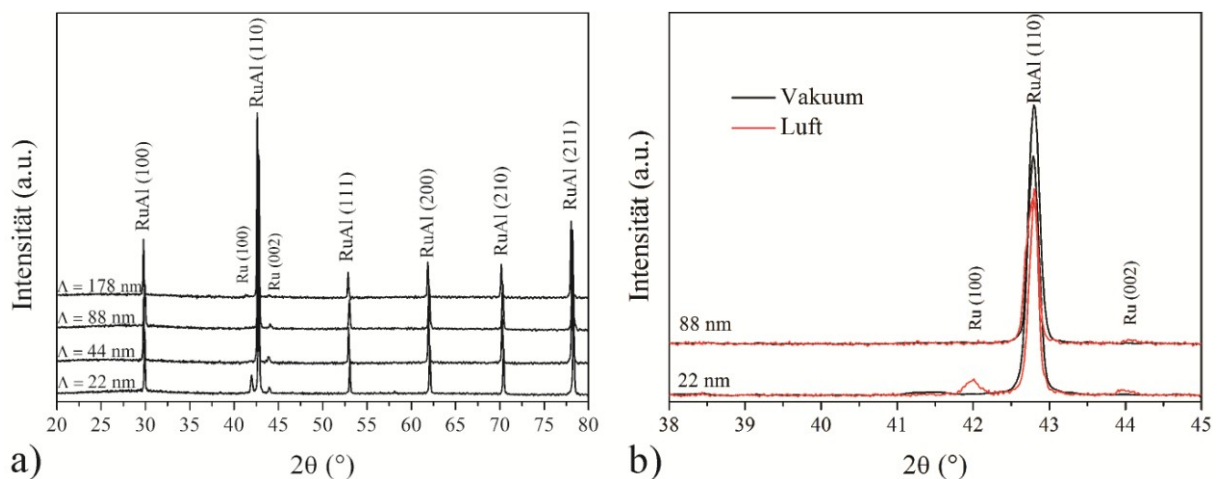


Abbildung 42: **a)** Röntgendiffraktogramme der Multischichten nach der Reaktion an Luft für $\Lambda = 22, 44, 88$ und 178 nm . Alle Hauptreflexe können als RuAl-Peaks identifiziert werden. Außerdem sind bei 42 und 44° die schwachen Ru(100)- und Ru(002)-Reflexe zu erkennen. Deren Intensität nimmt mit Λ ab. **b)** Für die Reaktionsatmosphäre Luft (rote Linie) und Vakuum (schwarze Linie) sind Detaildiffraktogramme zwischen 38 und 45° für $\Lambda = 22$ und 88 nm dargestellt. An Luft sind in beiden Fällen die Ru-Reflexe zu erkennen. Letztere fehlen in den Diffraktogrammen der im Vakuum reagierten Multilag.

Die XRD-Ergebnisse lassen daher den Schluss zu, dass es gelungen ist, im Volumen einphasige RuAl-Dünnschichten herzustellen. Bedingt durch die hohen Reaktionstemperaturen findet während der Reaktion eine Oxidation der Oberfläche statt. In Abschnitt 8.2 wird eindeutig verifiziert, dass die selbstfortschreitende Reaktion tatsächlich einphasig ist und die Oxidation in einem späteren Stadium während des Abkühlens einsetzt. Abbildung 43 a) und c) zeigen STEM-Querschnittsaufnahmen nach der Reaktion für $\Lambda = 22 \text{ nm}$ und 88 nm . Beide Mikrostrukturen sind durch eine äquiaxiale Kornmorphologie gekennzeichnet. Ein signifikanter Unterschied in der Korngröße ist zu verzeichnen. Zur Erklärung sei an dieser Stelle auf den Aspekt der Phasenbildung während der Reaktion

eingegangen. Es wird generell für selbstfortschreitende Reaktionen in Multilagen angenommen, dass Phasenbildung an den Grenzflächen der Elemente beginnt (siehe Abschnitt 3.3). Nimmt man einen derartigen Mechanismus auch für die Ru/Al-Multischichten an, so führt bei gleichbleibender Gesamtschichtdicke eine Reduktion in λ zu einem Anstieg im Grenzflächenanteil. Folglich ist für $\lambda = 22 \text{ nm}$ anzunehmen, dass die Keimdichte der RuAl-Keime signifikant erhöht ist (verglichen mit derjenigen für $\lambda = 88 \text{ nm}$). Das anschließende Wachstum der Keime führt bei höherer Keimdichte zu einem feineren Gefüge. Letzteres weist keine intergranularen Zweitphasen oder gar Ausscheidungen auf. Die ursprüngliche Subschichtstruktur der Multilagen ist nicht mehr zu erkennen. Entsprechend Trenkle et al. deutet diese Beobachtung auf die temporäre Präsenz einer Flüssigphase hin [37].

Auf beiden Oberflächen ist eine dünne Schicht zu beobachten. Zwischen dieser und der RuAl-Dünnschicht liegt eine Zwischenschicht mit dunklem Kontrast vor. Zur Phasenbestimmung ist in Abbildung 43 b) das Feinbereichsbeugungsbild (*SAD*) eines oberflächennahen Bereichs für $\lambda = 22 \text{ nm}$ gezeigt. Der Elektronenstrahl erfasst Bereiche der Oberflächenschicht, der Zwischenschicht und des RuAl-Substrats. Die Hauptreflexe sind eindeutig der RuAl-Phase zuzuordnen (durchgezogene Ringe). Weiterhin sind die schwachen Reflexe mit hohem Gitterabstand eindeutig mit der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase zu korrelieren (punktierte Ringe). Darüber hinaus kann ein Ru-Reflex identifiziert werden (Strich-Zweipunkt-Ring). Zwei Reflexlagen können nicht eindeutig einer der Phasen Ru oder Al_2O_3 zugeordnet werden. Tabelle 10 fasst die gemessenen Netzebenenabstände d_{hkl}^{exp} zusammen und vergleicht sie mit den tabellierten Werten d_{hkl}^{tab} der jeweiligen Phasen. Folglich liegen im analysierten Volumen Ru, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und RuAl vor. Der Beweis, dass tatsächlich die Oberflächenschicht $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist, wird in Anhang C mittels Dunkelfeldaufnahmen geführt. Die RuAl-Hauptreflexe und die Ru-Reflexe werden dem Substrat beziehungsweise der Zwischenschicht zugeordnet. Eine Bestätigung, dass das Volumen der Schicht tatsächlich einphasig aus RuAl besteht bringt die *SAD* Analyse in Abbildung 43 d). Diese ist in der Schichtmitte durchgeführt worden. Es sind ausschließlich Reflexe von RuAl zu identifizieren.

Die Schichtabfolge an der Oberfläche ist typisch für eine oxidierte RuAl-Oberfläche [88-90]. Während der Oxidation führt Al-Auswärtsdiffusion zur sukzessiven Al-Verarmung zwischen Oxid und RuAl-Substrat. Erreicht die Zusammensetzung lokal die des RuAl-Existenzbereichs auf der Ru-reichen Seite, so scheidet sich der Ru-Mischkristall aus (für Details siehe Abschnitt 2.2). Aufgrund der beobachteten charakteristischen Oberflächenschichtsequenz

wird die in den XRD Ergebnissen vermutete Oxidation bestätigt. Zur Verifikation der Wechselwirkung mit dem Luftsauerstoff zeigt Abbildung 44 die Mikrostruktur einer im Vakuum reagierten Probe mit $\Lambda = 22 \text{ nm}$. Die charakteristische Doppelschichtstruktur aus Oxid und Ru ist nicht zu erkennen (EBID und IBID kennzeichnen die Elektronen- und Ionenplatinenschutzschicht zur FIB-Präparation).

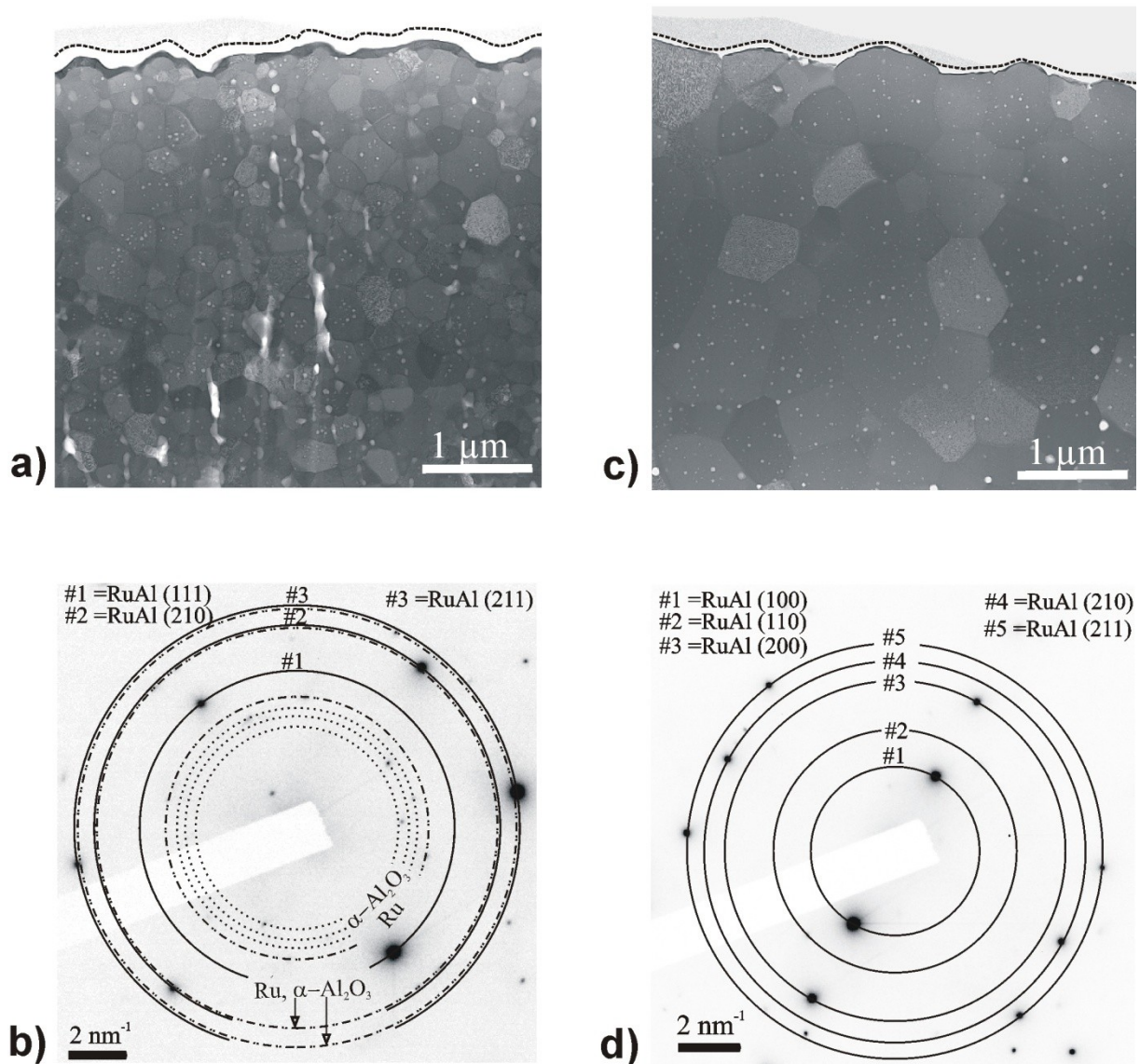


Abbildung 43: **a)** STEM-Querschnittsaufnahmen der Mikrostruktur einer Multischicht mit $\Lambda = 22 \text{ nm}$ nach der Reaktion. Eine äquiaxiale Kornmorphologie ist zu erkennen. Im Inneren der Körner sind nanometrische Poren zu verzeichnen. An der Oberfläche hat sich eine Doppelschicht aus Al_2O_3 (hell) und Ru (dunkel) ausgebildet. **b)** Feinbereichsbeugungsbild (SAD) aus einem oberflächennahen Bereich in a), in dem RuAl, Ru und Al_2O_3 enthalten sind. Die Hauptreflexe #1, #2 und #3 können als RuAl-Reflexe indiziert werden. Zu höheren Ebenenabständen sind $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gepunktete Linie) und Ru-Reflexe (Strich-Zweipunkt Linie) zu identifizieren. **c)** STEM-Querschnittsaufnahme der Mikrostruktur einer Multischicht mit $\Lambda = 88 \text{ nm}$. Die äquiaxialen Körner sind größer verglichen mit der Situation in a). Die oberflächliche Doppelschicht ist signifikant dünner. Im Korninneren liegen ebenfalls nanometrische Poren vor. **d)** SAD-Pattern aus dem Schichtinneren in c). Alle Reflexe #1 - #5 können als RuAl identifiziert werden.

(hkl)	$d_{(hkl)}^{exp}$ (nm)	$d_{(hkl)}^{tab}$ (nm)	Ref.	Phase
(104)	0,2571	0,2551	[236]	α -Al ₂ O ₃
(110)	0,2406	0,2379	[236]	α -Al ₂ O ₃
(006)	0,2253	0,2165	[236]	α -Al ₂ O ₃
(101)	0,2045	0,2056	[203]	Ru
(111)	0,1703	0,1703	[218]	RuAl
(110) ^(Ru) , (125) ^(Al₂O₃)	0,1343	0,1353 ^(Ru) , 0,1336 ^(Al₂O₃)	[203], [236]	Ru, α -Al ₂ O ₃
(210)	0,1327	0,1319	[218]	RuAl
(103) ^(Ru) , (217) ^(Al₂O₃)	0,1225	0,1219 ^(Ru) , 0,1193 ^(Al₂O₃)	[203], [236]	Ru, α -Al ₂ O ₃
(211)	0,1204	0,1204	[218]	RuAl

Tabelle 10: Vergleich der in Abbildung 43 b) experimentell beobachteten Netzebenenabstände $d_{(hkl)}^{exp}$ der Ebenen (hkl) mit den tabellierten Werten d_{hkl}^{tab} . Die entsprechende Phase ist zugeordnet.

Ein Vergleich von Abbildung 43 a) und c) zeigt eine signifikant reduzierte Oxidschichtdicke für $\Lambda = 88 \text{ nm}$. Während die α -Al₂O₃-Schicht für $\Lambda = 22 \text{ nm}$ eine Dicke zwischen 120 und 180 nm aufweist, reduziert sich diese auf $\approx 40 \text{ nm}$ für $\Lambda = 88 \text{ nm}$. Die Ru-Zwischenschicht ist, wenn überhaupt ausgeprägt, nur einige Nanometer dick. Die Beobachtungen indizieren eine Reduzierung der Wachstumskinetik der Oxidation für $\Lambda = 88 \text{ nm}$. Letzteres kann vor dem Hintergrund der erhöhten Korngröße in diesen Proben verstanden werden. Die Bildung von Al₂O₃ und damit die Oxidation der Oberfläche benötigt Al aus dem RuAl-Volumen. Dies geschieht über Volumen- und Korngrenzendiffusion. Der atomare Transport über die Korngrenze ist um etwa drei Größenordnungen erhöht [100,209]. Korngrenzendiffusion wird umso ausgeprägter, je kleiner die Korngröße. Folglich ist der Al-Nachschub zur oxidierenden Oberfläche langsamer je höher die Korngröße. Für das signifikant grobkörnigere Gefüge im Falle von $\Lambda = 88 \text{ nm}$ ist daher zu erwarten, dass der Al-Nachschub zur Oberfläche entscheidend verlangsamt ist verglichen mit der Gefügesituation für $\Lambda = 22 \text{ nm}$. Die verlangsamte Al-Diffusion reduziert die Kinetik der Oxidation, sodass die Al₂O₃-Schicht dünner ausgebildet wird. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen der XRD-Analyse. Hier ist ein abnehmendes Ru-Signal mit steigendem Λ beobachtet worden. Letzteres ist Anzeichen für einen reduzierten Phasenanteil des Ru beziehungsweise eine verringerte Ru-Schichtdicke.

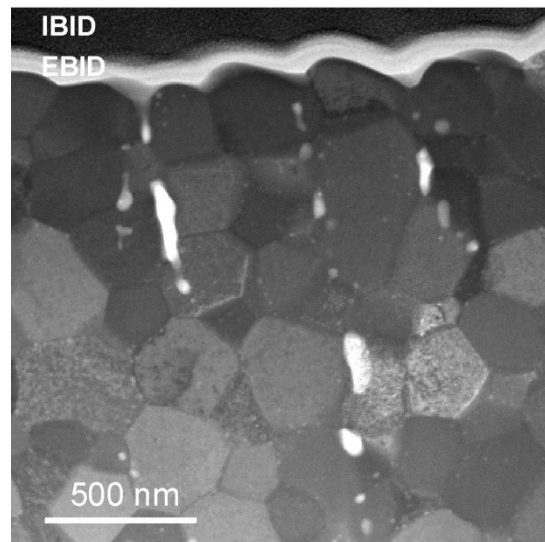


Abbildung 44: STEM-Querschnittsabbildung der Mikrostruktur mit $\lambda = 22$ nm nach der Reaktion im Vakuum. An der Oberfläche ist keine Doppelschicht aus Oxid und Ru zu erkennen. IBID (Ion Beam Induced Deposition) und EBID (Electron Beam Induced Deposition) sind jeweils eine Platin Schutzschicht, die zur FIB-Probenpräparation nötig ist.

Als weiteres mikrostrukturelles Merkmal ist eine Porenbildung innerhalb der RuAl-Körner zu beobachten. Abbildung 45 a) stellt dazu vergrößert ein beliebig herausgegriffenes Korn aus Abbildung 44 b) dar. Die Detaildarstellung zeigt eine Porenform mit kubischer Basisfläche. Die Seitenlänge ist einige zehn Nanometer. Aufgrund der Probengeometrie kann nicht unterschieden werden, ob eine Würfelform oder eine tetragonal-prismatische Form vorliegt. Innerhalb des Kornes sind die Poren parallel ausgerichtet, sodass, aufgrund ihrer Form und der Ausrichtung, eine energetisch günstige kristallographische Facettierung zu vermuten ist. Zum Verständnis dieser Beobachtung wird im Folgenden ein Bildungsmechanismus vorgeschlagen. In Mikrostrukturen intermetallischer Dünnschichten, die mittels selbstfortschreitender Reaktionen hergestellt wurden, ist eine derartige Porenbildung noch nicht beschrieben. In Einkristallen der intermetallischen B2-Aluminide NiAl [237-240], FeAl [241-243] und CoAl [243] sind facettierte Poren beobachtet worden und als Mesoporen bekannt. Letztere entstehen während einer Wärmebehandlung schnell abgeschreckter Mikrostrukturen. Dabei werden zunächst hohe Gehalte thermisch induzierter Leerstellen eingefroren. Letztere können für Temperaturen nahe des Schmelzpunkts Gehalte von mehreren Prozent annehmen. Die nachfolgende Glühung induziert einen selbstassemblierten Clusterprozess der Leerstellen auf bevorzugten kristallographischen Ebenen [242].

Die Mikrostrukturen dieser Arbeit sind ebenfalls schnell mit einer Abkühlrate von $2 \cdot 10^4$ °C/s abgekühlt worden (siehe Abschnitt 8.3). Die Mesoporenbildung ist auch ohne den nachgeschalteten Auslagerungsprozess beschrieben [240]. In diesem Fall wird angenommen,

dass die Porenbildung entlang von Subkorn Grenzen stattfindet. In NiAl sind die Porengeometrien rhombisch-dodekaedrisch auf $\{011\}$ - und kubisch auf $\{001\}$ -Ebenen. Kubische Geometrien sind aufgrund von oberflächenenergetischen Betrachtungen bevorzugt. Aus der Beobachtung der rhombisch-dodekaedrischen Geometrie wird geschlossen, dass, neben der Oberflächenenergie, auch Keimbildungseffekte eine Rolle spielen. Die Geometrie wird durch das Wechselspiel beider Effekte festgelegt [240].

In [85] ist experimentell in abgeschreckten RuAl-Proben eine Leerstellenkonzentration von 2,5 % bei 1200 °C nachgewiesen worden. In Abschnitt 8.3 wird gezeigt, dass die maximale Temperatur während der Reaktion in den Ru/Al-Multilagern signifikant größer als 1200 °C ist. Daher kann angenommen werden, dass der tatsächliche Anteil eingefrorener Leerstellen in den Proben dieser Arbeit > 2,5 % ist. Zakira et al. zeigten für NiAl, dass Mesoporenbildung bereits für niedrigere Leerstellenkonzentrationen von etwa 0,49 % bei 1300 °C möglich ist [240]. Von facettierter Porenbildung wird daher auch in den abgeschrecktem RuAl-Dünnschichten dieser Arbeit ausgegangen.

Die Kristallographie der Poren wird mittels *SAD* bestimmt. Abbildung 45 b) stellt das $(\bar{1}20)$ -Zonenachsenbeugungsbild des zentralen Kornes in Abbildung 45 a) dar. Die Linien $(\bar{1}20)$ - (001) und $(\bar{1}20)$ - (210) sind identisch mit den Normalenvektoren der begrenzenden Porenflächen. Die Richtung der Zonenachse gibt den Normalenvektor der Deckflächen des Würfels (Prismas) an. Die begrenzenden Flächen der Poren sind $(\bar{1}20)$, (001) und (210) . Berücksichtigt man, dass die B2-Kristallstruktur des RuAl aus den beiden primitiv-kubischen Ru- und Al-Subgittern zusammengesetzt ist, so sind die definierten Ebenen die dichtest gepackten Ebenen, die nur von einer Atomsorte belegt (entweder Al oder Ru) werden. Dichtest gepackte Ebenen sind folglich energetisch begünstigt, sodass eines der Untergitter für die Leerstellenagglomeration bevorzugt wird. Experimentell konnte an Al-reichen RuAl-Volumenproben gezeigt werden, dass Leerstellen ausschließlich auf dem Ru-Untergitter existieren [86,244]. First-Principle Berechnungen der Leerstellenbildungsenthalpien bestätigen dies. Für Leerstellen auf dem Ru-Untergitter ist letztere mehr als dreimal niedriger verglichen mit der auf dem Al-Subgitter [245]. Aus energetischen Gründen agglomerieren die eingefrorenen Leerstellen im RuAl überwiegend auf dem Ru-Untergitter. Umgekehrt ist damit die Bildung von Al-besetzten Oberflächen in der RuAl-Matrix bevorzugt.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die selbstfortschreitenden Reaktionen in Ru/Al-Multischichten zu einphasigen Mikrostrukturen führen. Die Kornmorphologie ist äquiaxial

unabhängig von der gewählten Multischichtperiode. Über letztere lässt sich die Korngröße einstellen. Innerhalb der Körner ist Mesoporenbildung zu beobachten. An der Oberfläche findet leichte Oxidation während des Abkühlens statt.

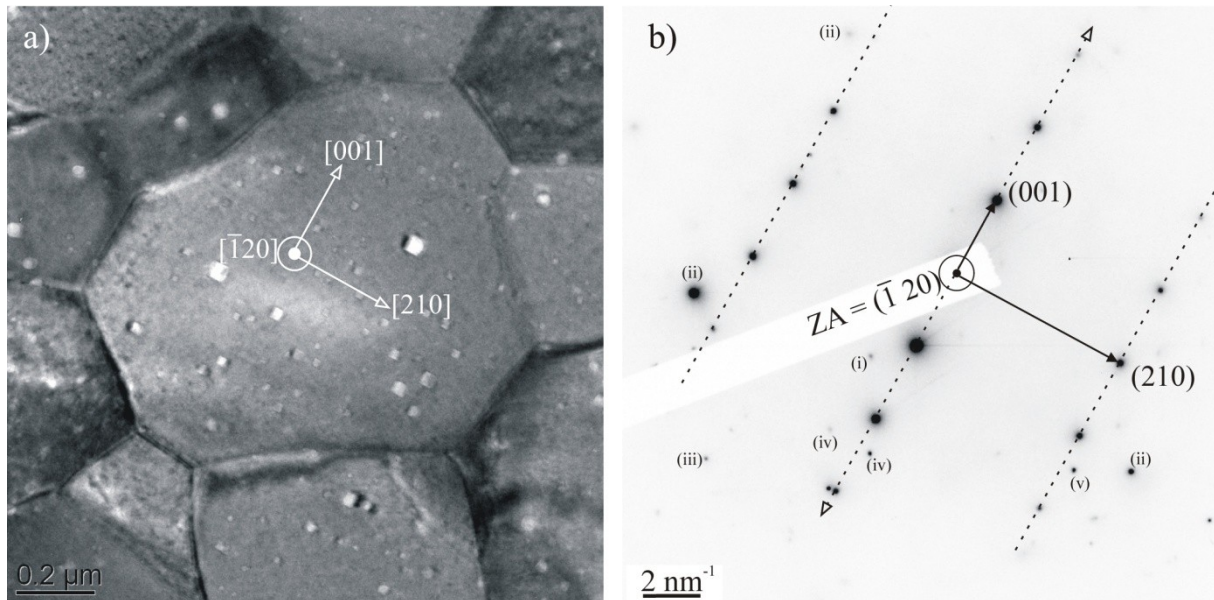


Abbildung 45: a) TEM-Aufnahme des untersuchten Korns. Der quadratische Querschnitt der Poren mit paralleler Ausrichtung ist zu erkennen. b) $(\bar{1}20)$ -Zonenachsenbeugungsbild des ausgewählten Korns. Die Richtungen „Ursprung – (001)“ und „Ursprung – (210)“ definieren zusammen mit der Zonenachse das in a) eingezeichnete Koordinatensystem zur Bestimmung der Porenfacettierung

8.2. Untersuchung der Phasensequenz

In Abschnitt 8.1 ist gezeigt worden, dass die Mikrostruktur nach der selbstfortschreitenden Reaktion unabhängig von λ einphasig aus RuAl besteht. Im Folgenden soll der Frage der Reaktions- beziehungsweise Phasensequenz nachgegangen werden. Letztere ist für Ru/Al-Multilagen bisher unbekannt und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals analysiert. Es kann nicht angenommen werden, dass die Phasensequenz, wie sie in Abschnitt 7 unter langsamen Heizgeschwindigkeiten abgeleitet wurde, auch für die ultraschnellen Heizgeschwindigkeiten der selbstfortschreitenden Reaktionen übernommen werden kann [37]. Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten selbstfortschreitender Reaktionen implizieren hohe Reaktionsraten mit hohen Heizraten von der Größenordnung 10^6 K/s . Diese charakteristische Dynamik beschränkt die Bedingungen für die Interdiffusion, die Keimbildung und das Phasenwachstum an den Grenzflächen signifikant. Ein möglicher Ansatz die Phasensequenz trotz der hohen Reaktionsraten abzubilden ist, bereits initiierte Reaktion zwischen zwei Wärmesenken (Cu-Platten) abzugeschrecken [195]. Die so eingefrorene

Phasenzusammensetzung innerhalb der Reaktionsfront wird anschließend ex-situ in Querschnittsanalysen mittels *TEM* analysiert. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen neuester in-situ Messungen (beispielsweise [37,61]) zeigt, dass dieser Ansatz zu falschen Interpretationen führt. Es wird angenommen, dass das Abschrecken die Phasensequenz beeinflusst und zu zusätzlichen Phasenumwandlungen führt. Die Beobachtungen zeigen, dass der experimentelle Aufbau die Aufheiz- und Abkühlcharakteristika der selbstfortschreitenden Reaktion nicht beeinflussen sollte. Dies ist nur gewährleistet, wenn die Reaktion in-situ verfolgt wird. In dieser Arbeit sind solche Experimente mit Hilfe von Synchrotronstrahlung in Kombination mit einem hoch-zeitaufgelösten Detektorsystem durchgeführt worden.

Abbildung 46 a) zeigt die zeitliche Entwicklung der gebeugten Intensität einer Ru/Al-Multischicht mit $\lambda = 22 \text{ nm}$ während der ersten 5 ms der Reaktion. Innerhalb der ersten 0,75 ms sind ausschließlich die Reflexe der Elemente Ru und Al zu beobachten. Dann erreicht die Reaktionsfront den Fokuspunkt des Röntgenstrahls. Um eine optimale Vergleichbarkeit zwischen den Experimenten zu gewährleisten, ist der Abstand des Fokuspunkts vom Ort der Reaktionszündung in allen Experimenten gleich gewählt worden. Zwischen 0,75 und 1,25 ms nimmt die Reflexintensität der Elemente ab während neue Peaks entstehen. Dies deutet eine Phasenumwandlung an. Zwischen 1,25 und 5 ms sind keine neuen Reflexe und demnach keine weiteren Phasenumwandlungen zu beobachten. Um die Phasensequenz zu studieren, sind in Abbildung 46 b) die individuellen Diffraktogramme zwischen 0,5 und 1,25 ms abgebildet. 0,5 ms nach der Zündung, sind die stark überlappenden Ru(100) und Al(111) Reflexe bei $24,64^\circ$ und die überlappenden Ru(002), Ru(101) und Al(200) Peaks zwischen 27 und $28,5^\circ$ zu beobachten. Die starken Reflexe der RuAl-Phase bei Winkeln von 19 , $26,7$ und $32,8^\circ$ entwickeln sich für Zeiten $> 0,75 \text{ ms}$. Die weiteren binären intermetallischen Phasen im Ru/Al-System haben ebenfalls die Hauptreflexlagen im dargestellten 2θ -Bereich. Außer den Reflexen von Ru, Al und RuAl können keine weiteren Reflexe während der ersten 5 ms identifiziert werden.

Aufgrund der Auflösungsgrenze von *XRD*-Experimenten von 1% kann die Existenz einer weiteren kristallinen Phase in diesem Zeitintervall, zumindest für kurze Zeiten und/oder mit kleinem Phasenanteil, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Auch die temporäre Präsenz einer amorphen Phase ist aufgrund der Ergebnisse nicht vollständig auszuschließen. Kinetische und thermodynamische Argumente lassen jedoch den Schluss zu, dass die Bildung anderer Phasen als RuAl unwahrscheinlich ist. Unter schnellen Heizbedingungen wird generell angenommen, dass die Bildung von Phasen mit einer hohen Anzahl an Atomen pro

Elementarzelle und mit einer komplexen Kristallstruktur kinetisch stark gehemmt ist [37]. Eine hohe Anzahl an Atomen pro Elementarzelle und komplexe Kristallstrukturen erhöhen die benötigte Zeit zur Keimbildung. Da unter selbstfortschreitenden Reaktionsbedingungen die Zeit für Diffusionsprozesse und zur Keimbildung sehr kurz sind, werden Phasen mit geringster Komplexität in der Kristallstruktur bevorzugt gebildet. Im Ru/Al-System weist RuAl mit seiner kubischen Kristallstruktur, in der 2 Atome enthalten sind, den einfachsten Aufbau auf. Andere mögliche Phasen im Ru/Al-System besitzen wesentlich komplexere Kristallstrukturen mit 10 bis 102 Atomen pro Einheitszelle.

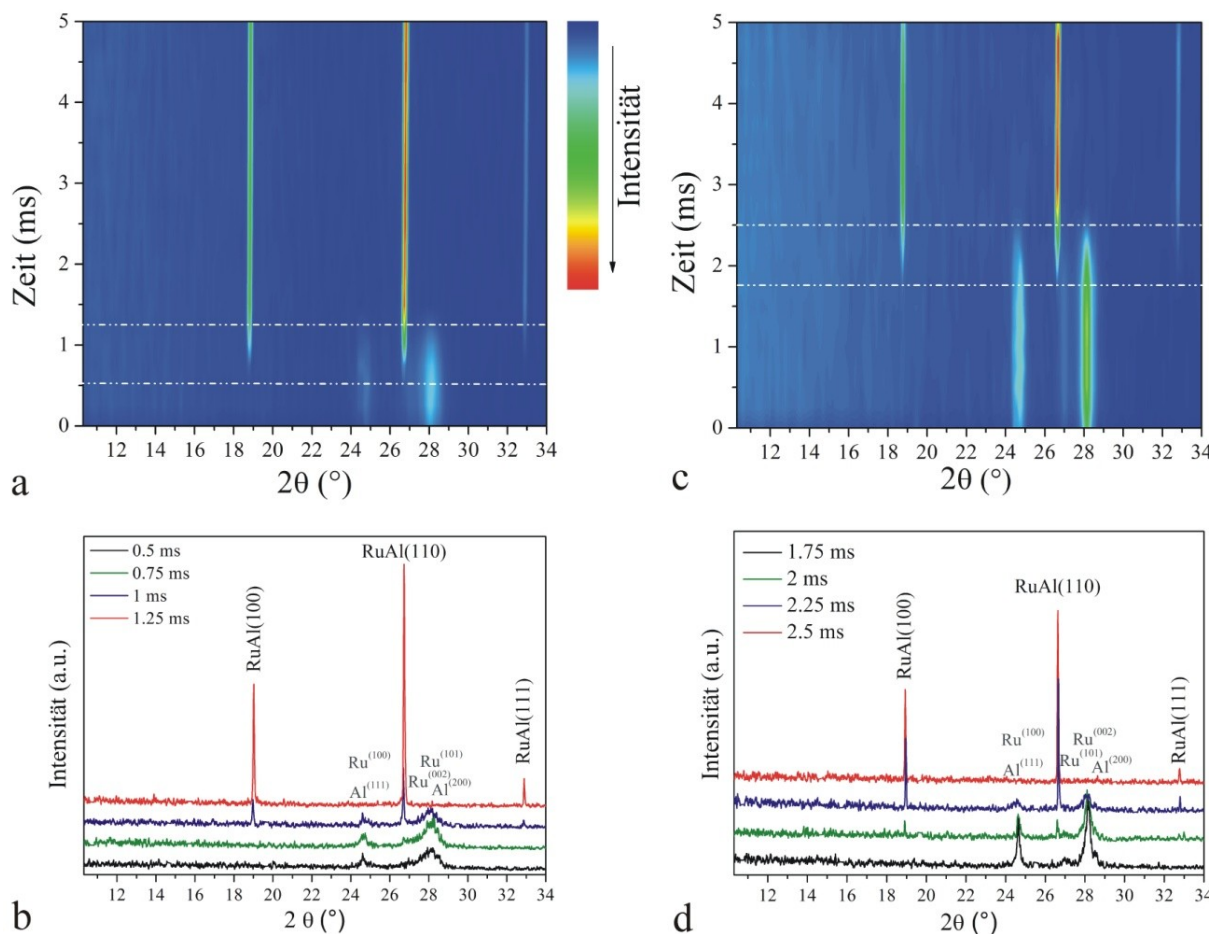


Abbildung 46: Phasenentwicklung während der selbstfortschreitenden Reaktion in Ru/Al-Multischichten.

a) Zeitliche Entwicklung der gebeugten Intensität für eine Multischicht mit $\Lambda = 22$ nm. Eine Phasenumwandlung findet zwischen 0,5 und 1,25 ms nach der Zündung statt. **b)** Sequenz der Diffraktogramme in der Umwandlungszone in a). Während der Umwandlung sind nur die Reflexe von Al, Ru und RuAl zu detektieren.

c) Zeitliche Entwicklung der gebeugten Intensität für eine Multischicht mit $\Lambda = 178$ nm. Die Phasenumwandlung geschieht zwischen 1,75 und 2,5 ms nach der Zündung. **d)** Individuelle Diffraktogramme aus dem Bereich der Phasenumwandlung in c). Das Umwandlungsverhalten ist vergleichbar mit dem in b).

Für thermodynamische Betrachtungen ist die treibende Kraft zur Keimbildung von Interesse. Letztere ist angenähert proportional zur Unterkühlung [81,221]. Zu Beginn der Reaktion werden schnell die Schmelztemperaturen aller intermetallischen Ru_xAl_y -Phasen außer derjenigen von RuAl überschritten (siehe Bestimmung der Reaktionstemperaturen in Abschnitt 8.3). Folglich ist zu erwarten, dass ausschließlich für die Keimbildung von RuAl eine treibende Kraft vorliegt. Unterstützend zur Phasenbildung wirkt weiterhin das Vorliegen eines möglichst breiten Existenzbereichs im Gleichgewichtsdiagramm [60]. Die RuAl-Phase weist mit etwa 5 at.% das größte Einphasenfeld auf.

Aufgrund der kinetischen und thermodynamischen Betrachtung wird eine einstufige Phasentransformation von Ru und Al zu RuAl vorgeschlagen. Letzteres steht im Einklang mit entsprechenden Ergebnissen in Ni/Al-Multilagen [37,158,163]. Auch hier wird eine einstufige Reaktion beobachtet (siehe Abschnitt 3.3). Die Ergebnisse hinsichtlich der Phasensequenz in Ru/Al-Multischichten mit $\lambda < 22 \text{ nm}$ unter langsamen Aufheizbedingungen in Abschnitt 7.2.2 zeigen ebenfalls eine einstufige Reaktion. Unterschiedlich ist jedoch der Reaktionsweg. Während die Sequenz unter langsamen Aufheizgeschwindigkeiten eine Festkörperumwandlung darstellt (Ru und Al schmelzen während der Umwandlung nicht auf), muss im Falle der selbstfortschreitenden Reaktion von einem Aufschmelzen der Al-Schichten ausgegangen werden (vergleiche Diskussion des Reaktionsmechanismus).

Um einen möglichen Effekt von λ auf die Phasenbildung zu untersuchen, sind für $\lambda = 178 \text{ nm}$ in-situ Experimente durchgeführt worden. Abbildung 46 c) zeigt die zeitliche Entwicklung der gebeugten Intensität während der ersten 5 ms nach der Reaktionsinitiierung. Während der ersten 1,75 ms sind ausschließlich die Reflexe der Elemente zu beobachten. Erst nach 1,75 ms erreicht die Reaktionsfront den Messfleck des Röntgenstrahls. In Abschnitt 8.3 wird gezeigt, dass in diesen Proben die Frontgeschwindigkeit etwa um einen Faktor drei niedriger ist verglichen mit derjenigen in Multischichten mit $\lambda = 22 \text{ nm}$. Zwischen 1,75 und 2,5 ms entwickeln sich die charakteristischen RuAl-Reflexe, während die Intensität der Elementpeaks abnimmt. Zwischen 2,5 und 5 ms ist keine Signaländerung zu verzeichnen. Der Intensitätsverlauf ist damit ähnlich zu dem für $\lambda = 22 \text{ nm}$. Von einem vergleichbaren Umwandlungsverhalten ist auszugehen. Um dies zu verifizieren, sind in Abbildung 46 d) die individuellen Diffraktogramme des Umwandlungsintervalls dargestellt. Verglichen mit dem Diffraktogramm für $\lambda = 22 \text{ nm}$ ist eine signifikant verringerte Halbwertsbreite der Elementreflexe vor der Umwandlung zu beobachten. Dies steht im Einklang mit der größeren Kristallitgröße der Sublayer senkrecht zur Oberfläche für $\lambda = 178 \text{ nm}$ (siehe Abschnitt 7.3.1).

Eine Peakverbreiterung der Elementreflexe ist während der Phasenumwandlung zu beobachten. Änderungen in der Größe der Mikroverzerrungen und der Korngröße tragen generell zu einer solchen Entwicklung bei [246]. Eine quantitative Trennung beider Effekte ist mittels einer Profilanpassung möglich [247]. Die starke Überlappung der Peaks in diesem Winkelbereich sowie das über einen Zeitraum von $250 \mu s$ integrierte Signal der individuellen Diffraktogramme führen jedoch zu Misinterpretationen, sodass von einer solchen Quantifizierung an dieser Stelle abgesehen wird. Für die folgende qualitative Interpretation wird der am besten separierte Ru(101)-Reflex bei $28,17^\circ$ betrachtet und ein wahrscheinlicher mikrostruktureller Mechanismus abgeleitet. Eindeutige Interpretationen, inwiefern Änderungen der Mikroverzerrungen oder der Korngröße dominieren sind komplex. Neueste Untersuchungen in Ni/Al-Multilagen mittels dynamischer Transmissionselektronenmikroskopie (*DTEM*) zeigen, dass unmittelbar vor der Reaktionsfront schmelzflüssiges Al und festes Ni vorliegt [61]. Ni löst sich in geschmolzenem Al und NiAl-Bildung setzt an der Ni/Al-Grenzfläche ein. Dieser Prozess reduziert die Ni-Subschichtdicke direkt an der Reaktionsfront. In Konsequenz wird die Ni-Kristallitgröße reduziert. Nimmt man einen ähnlichen Auflösungsprozess vor der Reaktionsfront auch für Ru/Al an, d.h. festes Ru löst sich in flüssigem Al mit anschließender RuAl-Keimbildung an der fest/flüssig Grenzfläche, so führt dies auch hier zu einer Reduktion der Ru-Korngröße und würde die Peakverbreiterung des Ru(101) erklären. Weiterhin resultiert das Aufschmelzen der Al-Subschichten in einem signifikanten Volumensprung von etwa 7%, was Verzerrungen in den umgebenden Ru-Schichten induziert. Damit trägt auch das Aufschmelzen der Al-Schichten zur Peakverbreiterung des Ru(101) bei. Welcher der beiden Prozesse dominiert, kann auf Grundlage der Ergebnisse nicht differenziert werden. Wichtig zur Ableitung des mikrostrukturellen Mechanismus ist die Beobachtung, dass der beschriebene Ru-Auflösungsprozess in flüssigem Al mit anschließender RuAl-Keimbildung die beobachtete Reflexverbreiterung erklärt und damit ursächlich dafür angenommen wird. Zu späteren Zeiten zeigt Abbildung 46 d) ein vergleichbares direktes Umwandlungsverhalten zu RuAl, wie es für Multischichten mit *A* bereits in Abbildung 46 b) beschrieben wurde.

Zusammenfassend ist damit beobachtet worden, dass *A* auf die Phasensequenz selbstfortschreitender Reaktionen in Ru/Al-Multischichten keinen Einfluss hat. RuAl bildet sich aus den Elementen in einer einstufigen Reaktion (wenn von dem Schmelzprozess der Al-Sublayer abgesehen wird). Dies steht im Gegensatz zu den in Abschnitt 7.2 und 7.3 beschriebenen Festkörperreaktionen unter langsamen Heizbedingungen. Dort ist eine stark von *A* beeinflusste Phasensequenz mit bis zu vier kristallinen Phasenumwandlungen

beschrieben worden. Obwohl kinetische Hemmnisse während der Festkörperreaktion anzunehmen sind, werden Phasen mit teilweise komplexen Kristallstrukturen beobachtet. Die selbstfortschreitenden Reaktionen in Ru/Al-Multilagen umgehen solche Phasen. Es ist zu vermuten, dass die äußerst hohen Reaktionsraten deren Bildung kinetisch hemmt. Eine ähnliche Situation zeigt der Vergleich im Ni/Al-System (siehe Abschnitt 3.3). Während die Festkörperreaktionen in äquiatomaren Ni/Al-Multischichten eine von λ beeinflusste komplexe Phasensequenz aufweisen, zeigt die selbstfortschreitende Reaktion ein einstufiges Umwandlungsverhalten zu NiAl. Demnach stehen die Ergebnisse dieser Arbeit im Einklang mit denen zu Ni/Al. Die Unabhängigkeit der Phasensequenz von λ ist für Ni/Al jedoch nicht gezeigt. Die vorliegende Arbeit führt diesbezüglich erstmals den Beweis für Ru/Al-Multischichten. Diese Beobachtung zusammen mit der einstufigen Umwandlung ist entscheidend im Kontext potenzieller Anwendungen. λ erlaubt das Einstellen der Mikrostruktur (vergleiche Abbildung 43 a) und c)) sowie der Rate der freigesetzten Wärmemenge. Letzteres wird im folgenden Abschnitt experimentell demonstriert. Die Unabhängigkeit von λ garantiert die einphasige Reaktion.

Die Diffraktogramme sind neben der Bestimmung der Phasensequenz dazu verwendet worden, die Reaktionstemperatur erstmals abzuschätzen. Letzteres ermöglicht die Tatsache, dass die Peakpositionen mit der aktuell herrschenden Temperatur korreliert sind. Repräsentativ wird die Temperaturberechnung für eine Probe mit einem mittleren λ durchgeführt. Die Reaktionen für $\lambda = 88$ nm werden betrachtet.

Die Peakposition ist physikalisch über den Netzebenenabstand der reflektierenden Ebene bestimmt. Eine Temperaturvariation induziert eine Änderung des Netzebenenabstandes. Letztere kann Phasenaufgelöst für RuAl bestimmt werden. Somit ist die tatsächliche Temperatur von RuAl im Schichtvolumen zugänglich. In Abschnitt 8.3 wird die Reaktionstemperatur systematisch mittels Pyrometrie studiert. Diese Methode vermisst jedoch die Oberflächentemperatur. Oberflächenveränderungen während der Reaktion beeinflussen daher die pyrometrische Messung. Deren Berücksichtigung macht die Messung komplex. Die Bestimmung der Reaktionstemperatur anhand von Röntgenbeugungsdaten ist unabhängig von diesen Effekten und dient daher als wichtige Referenz für die Messung mittels Pyrometrie.

Zur Berechnung wird der RuAl(211)-Reflex bei etwa 48° verwendet (siehe Abbildung 47). Dieser ist gut isoliert und weist eine hohe Winkellage auf. Die Reflexlage bei Raumtemperatur dient zur Kalibrierung des 2θ -Shifts. Während der Reaktion deformieren

sich die Multischichten plastisch. Dies induziert heterogene Mikroverzerrungen. Letztere verursachen Peakverbreiterungen, jedoch keine Peakverschiebungen [246]. Nur elastisch homogene Makroverzerrungen beeinflussen die Peaklage, was einen Fehler in der Temperaturberechnung zur Folge hat [246]. Um den maximalen Fehler konservativ abzuschätzen, wird in den Schichten ein einachsiger Spannungszustand angenommen (mit E -Modul (RuAl) = 267 GPa und $R_{p0,2} = 2,85 \text{ MPa}$ [10]). Der maximale Fehler aufgrund vorliegender Mikroverzerrungen ergibt sich daraus zu 120 °C. Die Annahme eines realistischeren biaxialen Spannungszustands reduziert den Fehler auf 72 °C. Zur Temperaturberechnung ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von RuAl zu $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17] angenommen und die maximale Reaktionstemperatur zu 1980 °C berechnet worden.

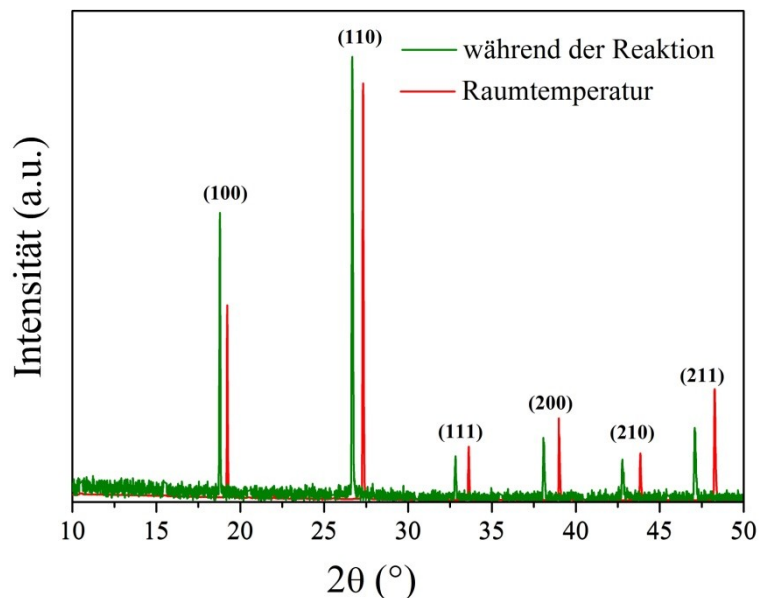


Abbildung 47: Vergleich eines Diffraktogramms für $\Lambda = 88 \text{ nm}$ während der Reaktion (grüne Linie) und nach der Reaktion bei Raumtemperatur (rote Linie). Alle Reflexe sind RuAl zuzuordnen. Eine systematische, temperaturinduzierte Reflexverschiebung zu niedrigeren Winkellagen ist während der Reaktion zu erkennen.

8.3. Bewertung der Energiedichte

Einleitend zu Kapitel 8 ist argumentiert worden, dass die hohe chemische Energiedichte im System Ru/Al zu einer außergewöhnlichen Eigenschaftskombination im Kontext reaktiver Multischichten beiträgt (siehe Punkt *iii*). Die hohe Energiedichte wird im Folgenden überprüft und mit konventionellen Materialsystemen verglichen. Als Maß für die Energiedichte eines Systems werden die Geschwindigkeit der Reaktionsfront v sowie die maximale Reaktionstemperatur T_r im Experiment bestimmt. Die experimentellen Daten werden mittels empirischen, analytischen und numerischen Modellen gegengeprüft. Das Konzept der

theoretischen Gegenverifikation in Modell und Simulation ist in Abschnitt 5.2.3 dargestellt. Abbildung 48 a) gibt exemplarisch die Sequenz aufeinanderfolgender Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der Reaktionsfront für die Reaktion einer Multilage mit $\Lambda = 88 \text{ nm}$ wieder. Die Front bewegt sich im Bild von links nach rechts. Die Position des Mittelpunkts der Front ist über die Zeit verfolgt worden. Abbildung 48 b) zeigt den zeitlichen Fortschritt für alle untersuchten Werte für Λ .⁸ Ein nahezu ideal linearer Verlauf der Positionsänderung ist zu beobachten. Die jeweilige lineare Regression der Daten ergibt den in Abbildung 49 dargestellten Verlauf der Geschwindigkeit v als Funktion von Λ . v steigt von 2,8 auf 10,9 m/s mit sinkendem Λ . Dies ist die generelle Beobachtung für selbstfortschreitende Reaktionen in metallischen Multischichten (siehe Abschnitt 3.2.3). Folgende Mechanismen bestimmen den Verlauf [22,23]. Während der Reaktion findet atomare Diffusion senkrecht zu den Grenzflächen statt. Mit steigendem Λ steigen die Diffusionswege an. Letzteres reduziert die Reaktionsraten und in der Folge die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Für metallische Multischichten entsteht typischerweise während der Abscheidung eine Grenzflächendurchmischungszone durch Interdiffusion über die Distanz ω . Nimmt man an, dass ω unabhängig von Λ ist, so nimmt der Grad an Durchmischung mit sinkendem Λ zu. Diese Durchmischung führt zu einer stetigen Reduktion der gespeicherten chemischen Energie mit geringerem Λ . Da die Reaktionsrate direkt mit der chemischen Energie korreliert ist, wird die Geschwindigkeit reduziert. Für den Fall mittlerer und hoher Werte für Λ ist dieser Effekt nicht dominant. Erst für geringe Multischichtperioden wird der Durchmischungseffekt dominant und ist nicht länger vernachlässigbar. Es existiert ein kritischer Wert Λ_{cr} , unterhalb dem sich die Geschwindigkeit reduziert. Eine derartige Verlangsamung des Reaktionsfortschritts ist auch in Abbildung 49 für die Geschwindigkeit für $\Lambda = 22 \text{ nm}$ zu beobachten.

Zur anschließenden Modellierung müssen in einem ersten Schritt die Aktivierungsenergie E sowie der Frequenzfaktor D_0 , vor allem für die numerische Simulation, optimiert werden (siehe Abschnitt 5.2.3). Der in Diffusionspaarexperimenten für RuAl-Volumenproben bestimmte Wert für E von 236 kJ/mol stellt eine obere Grenze für E dar [248]. Die Verwendung dieses Wertes in den numerischen Simulationen führt zu numerischen Instabilitäten besonders bei kleinem Λ . Erst eine Reduzierung auf einen Wert von 115 kJ/mol führt zu stabilen Simulationen für $22 \text{ nm} \leq \Lambda \leq 178 \text{ nm}$. Diese Reduktion ist auch aus

⁸ Um die Abhängigkeit $v(\Lambda)$ präziser experimentell zu bestimmen, sind Geschwindigkeiten zusätzlich für $\Lambda = 66$ und 133 nm gemessen worden.

physikalischer Sicht sinnvoll. Zotov et al. argumentieren, dass die abgesenkte Aktivierungsenergie zur Interdiffusion in Multilagen ein Effekt aus dem verstärkten Beitrag der Korngrenzendiffusion resultiert [249]. Für D_0 ist ein Wert von $1,857 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ angenommen worden. Dieser ist konsistent mit den Ergebnissen aus [248].

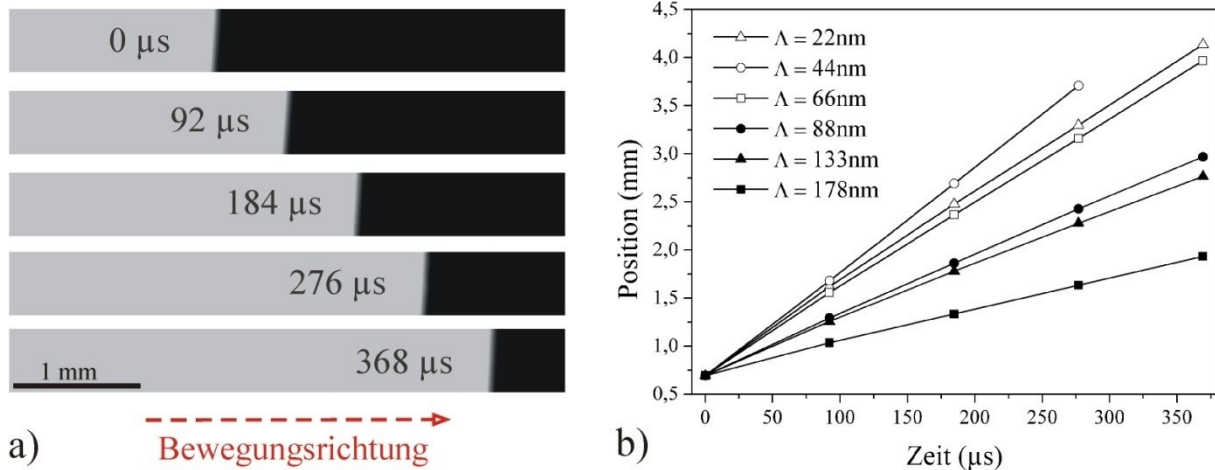


Abbildung 48: a) Zeitliche Bildabfolge der Reaktionsfront für $\Lambda = 88 \text{ nm}$ in der eingezeichneten Bewegungsrichtung. Die Zeitintervalle sind relativ zum ersten Bild. b) Zeitliche Entwicklung der Mittenposition der Reaktionsfront als Funktion der Multischichtperiode Λ . Die entsprechende lineare Regression zur Bestimmung der Geschwindigkeit ist eingetragen (schwarze Linie).

Zur Gegenprüfung der Interdiffusionskennwerte wird die empirische Gleichung (5.12) an die experimentellen Geschwindigkeiten angepasst werden. Hierzu muss die Λ -Abhängigkeit der Reaktionstemperatur $T_r(\Lambda)$ angegeben werden. Da in allen Modellierungen adiabatische Reaktionsbedingungen herrschen, gilt $T_r(\Lambda) = T_{ad}(\Lambda)$. Anhand der gemessenen Maximaltemperaturen, die später diskutiert werden, wird experimentell ein Temperaturintervall zwischen 1756 und $1945 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgegeben, das als untere Grenze für die theoretische adiabatische Temperatur $T_{ad}(\Lambda)$ dient (da $T_r \leq T_{ad}$).

Für verschiedene Werte von ω ist mit Hilfe von Gleichung (3.27) $T_{ad}(\Lambda)$ zwischen 22 und 178 nm berechnet worden. Hierbei wird in Gleichung (3.27) $\Delta H(298)$ durch $H_{red} = (1 - \frac{\omega}{\Lambda/2}) \cdot \Delta H_f$ ersetzt. H_{red} ist die durch das Grenzflächenintermixing reduzierte chemische Energie. Für $\omega = 1,7 \text{ nm}$ liegt $T_{ad}(\Lambda)$ zwischen 1709 und $1941 \text{ }^\circ\text{C}$. Die lineare Funktion $T_{ad}(\Lambda) = -5911 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot (\frac{\omega}{\Lambda/2}) + 2246 \text{ K}$ beschreibt den Einfluss von ω . Das experimentell vorgegebene Temperaturintervall wird mit einem Fehler $< 3 \%$ erfasst. $1972 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= 2246 \text{ K}$) ist die adiabatische Temperatur bei Vernachlässigung des Grenzflächenintermixings.

Die optimierten Werte für D_0 , E und ω werden im empirischen Modell (Gleichung (5.12)) unter Verwendung von $T_r(\lambda) = T_{ad}(\lambda)$ eingesetzt und zur Gegenprüfung an die experimentellen Geschwindigkeiten angepasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 49 dargestellt (siehe rote Kurve). Der Fit gibt die experimentellen Werte sehr gut wieder (korrigiertes $R^2 = 94\%$). Die Interdiffusionsparameter können damit als gute Abschätzung übernommen werden.

Die gemessenen Frontgeschwindigkeiten sind im nächsten Schritt im Rahmen des analytischen Modells von Mann et al. [29] mit der Gleichung

$$v^2 = \left(\sum_{n=\text{ungerade}} \frac{k_i^2}{\alpha_i^2} \right)^{-1} A \cdot \frac{4 \cdot k_{therm}^2 \cdot R \cdot T_r^2}{E \cdot (T_{ad} - T_0)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \quad (8.1)$$

analysiert worden (Herleitung siehe Abschnitt 3.2.3). In Gleichung (8.1) ist für die Aktivierungsenergie $E = 115 \text{ kJ/mol}$ verwendet worden. k_n und α_n sind die Fourier-Koeffizienten und Eigenwerte der Fourierreihe des Zusammensetzungsprofils der Multischichten senkrecht zu den Grenzflächen. k_{therm} , T_r , A , T_{ad} , T_0 und R sind der thermische Diffusionskoeffizient, die mittlere Reaktionstemperatur, ein Arrhenius-Vorfaktor, die adiabatische Reaktionstemperatur unter Vernachlässigung des Intermixings ($=1972 \text{ °C}$), die Ausgangstemperatur (hier 25 °C) und die ideale Gaskonstante. Mit den verwendeten Parametern (siehe Bildunterschrift) können die gemessenen Geschwindigkeiten in guter Übereinstimmung modelliert werden (siehe grüne Kurve in Abbildung 49). Wichtig ist das Ergebnis, dass dabei eine Reaktionstemperatur T_r von 1927 °C angenommen wurde. Dies steht im Einklang mit den Reaktionstemperaturen von 1980 °C aus der in-situ XRD Messung (siehe Abschnitt 8.2).

Die Ergebnisse der numerischen Simulation sind ebenfalls vergleichend in Abbildung 49 eingetragen. Es ist zu beobachten, dass für $\lambda \geq 44 \text{ nm}$ die finite Differenzen Simulation im Rahmen des Fehlers mit dem Experiment übereinstimmt. Für $\lambda = 22 \text{ nm}$ zeigt sich hingegen eine signifikante Differenz zu den gemessenen Geschwindigkeiten. Letztere liegen um den Faktor 1,6 niedriger verglichen mit den theoretischen Werten. Diese Beobachtung wird einem zu niedrigen Wert von ω zugeordnet. Höhere Werte von ω führen zu einer besseren Übereinstimmung auch in diesem λ -Bereich. Um Experiment und Theorie hinsichtlich der Geschwindigkeiten in Einklang zu bringen, muss ω jedoch so weit erhöht werden ($\omega \approx 3,5 \text{ nm}$), dass im Gegenzug die simulierten Reaktionstemperaturen, die ihrerseits stark von ω

beeinflusst sind, um mehrere hundert Grad zu niedrig sind (verglichen mit den gemessenen Werten). An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass das angewendete numerische Modell, im Gegensatz zu vergleichbaren Ansätzen, das Grenzflächenintermixing indirekt über die Reaktionsenthalpien berücksichtigt. Die lokale Situation an den Grenzflächen wird nicht betrachtet. Letztere werden als atomar scharf beschrieben. Inwiefern dieses Konzept zu solchen Beobachtungen beiträgt kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Vielmehr muss der Schluss gezogen werden, dass die numerischen Simulationen das Reaktionsverhalten für $\Lambda \geq 44 \text{ nm}$ korrekt wieder spiegeln. Hierbei ist anzunehmen, dass das Grenzflächenintermixing für diese Multischichtperioden die Geschwindigkeit nicht dominiert.

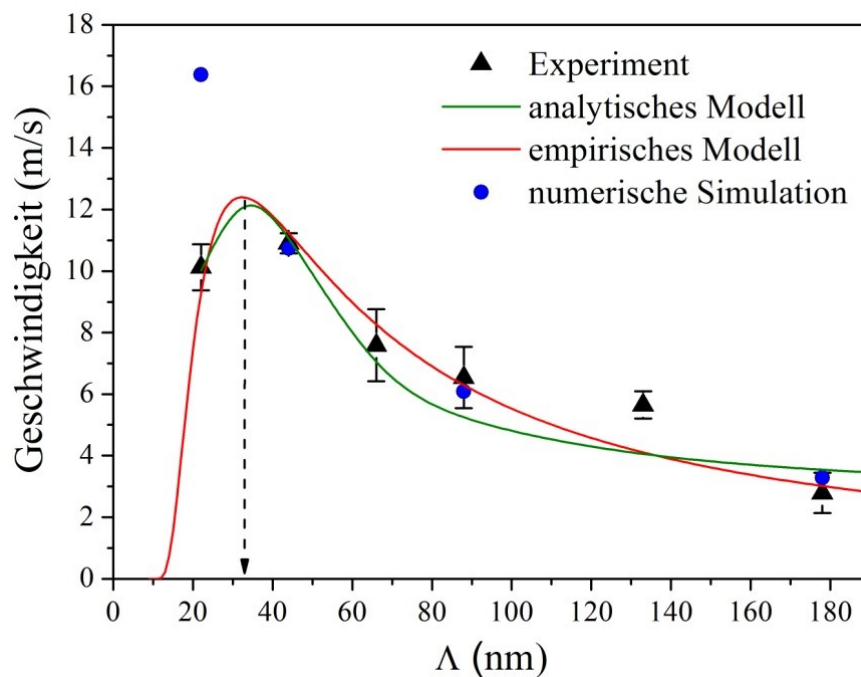


Abbildung 49: Gemessene (schwarzes Dreieck), analytisch (grüne Linie) und empirisch (rote Linie) modellierte sowie numerisch simulierte (blaue Punkte) Geschwindigkeit als Funktion der Multischichtperiode Λ . Der Einfluss von Λ wird in den Modellen und in der numerischen Simulation in guter Übereinstimmung wiedergegeben. Im empirischen Modell ist eine Diffusivität von $D = 1,857 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp(-115000/R \cdot (-5911 \text{ K} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot (\frac{1,77 \text{ nm}}{\Lambda/2}) + 2246 \text{ K}))$ und eine Breite ω der Durchmischung von 1,7 nm angenommen worden. Im analytischen Modell sind die Parameter $E = 115 \text{ kJ/mol}$, $\omega = 5 \text{ nm}$, $T_c = 1927 \text{ °C}$, $k_{\text{therm}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ und $T_{\text{ad}} = 1979 \text{ °C}$ verwendet worden.

Interessant ist das Verhältnis der gemessenen Geschwindigkeiten zu denen vergleichbarer intermetallischer Systeme. Abbildung 50 stellt die Ru/Al-Multilag in diesen Kontext. Die Zahlen an den Phasen ist der Betrag der theoretisch gespeicherten chemischen Energie in kJ/cm^3 . Der allgemeine Trend ist ein Anstieg in der Geschwindigkeit mit steigender Energiedichte [39]. Die Ergebnisse dieser Arbeit ordnen sich in diesen Trend ein. Die

Energiedichte von Ru/Al liegt mit 1000 kJ/cm^3 zwischen derjenigen von Ni/Al und Pt/Al. Folglich ist zu erwarten, dass auch die Geschwindigkeiten von Ru/Al zwischen denjenigen von Ni/Al und Pt/Al liegen. Dies wird beobachtet. Umgekehrt zeigt die Betrachtung, dass äquiatomare Ru/Al-Multischichten tatsächlich eine gesteigerte Energiedichte aufweisen verglichen mit Ni/Al.

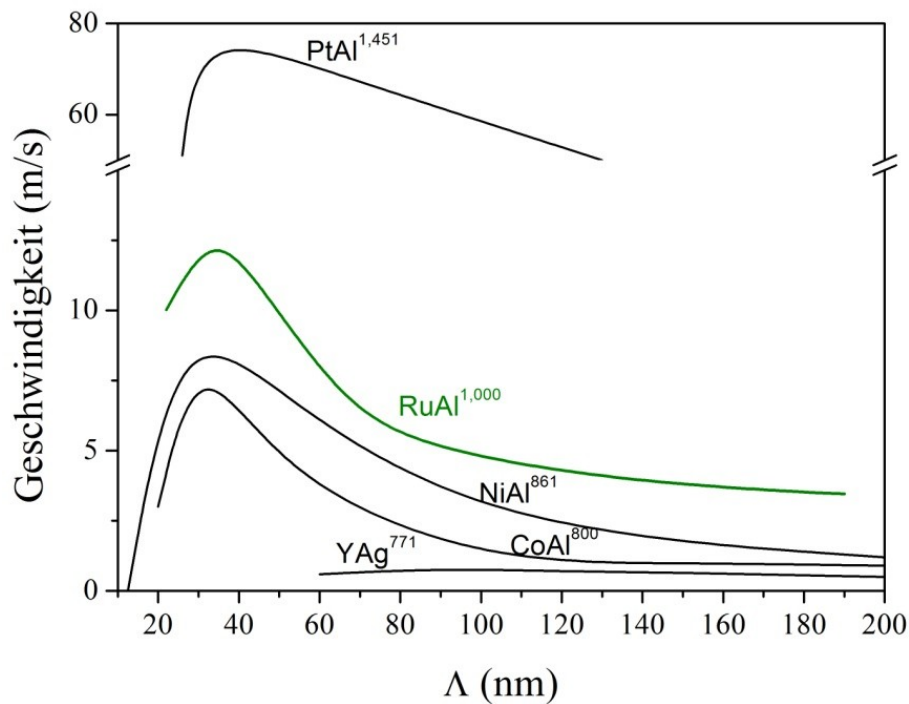


Abbildung 50: Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Ru/Al verglichen mit der weiteren intermetallischen Systeme (Ni/Al [29], Co/Al [32], Y/Ag [39], Pt/Al [33]). Der Exponent indiziert die im System gespeicherte maximale Energiedichte in kJ/cm^3 . Die Geschwindigkeiten im Ru/Al-System liegen zwischen denen für Ni/Al und Pt/Al. Im Sinne der ansteigenden Geschwindigkeit mit der Energiedichte ist dies konsistent.

Um das Ergebnis hinsichtlich der Energiedichte zu verifizieren, sind mit einem digitalen Pyrometer die Reaktionstemperaturen vermessen worden. Hierzu ist die Kenntnis der Emissivität des zu vermessenden Objekts ε nötig. Gerade zu frühen Stadien der Reaktion, wenn die Phasenumwandlung stattfindet, ist jedoch mit einer starken Variation in ε zu rechnen [193], sodass ε über die Reaktionszeit nicht konstant ist. Die Variationen in ε können zu Fehlinterpretationen, besonders zu frühen Zeitpunkten, führen. In der hypothetischen Situation einer zeitlich konstanten Temperatur und eines gleichzeitigen Anstieges in ε würde eine Temperaturerhöhung verzeichnet, obwohl tatsächlich ein konstanter Wert vorliegt. Daher werden die besonders frühen Zeitpunkte der Messungen aus der Analyse ausgeschlossen. Erst ab einer zu definierenden Zeit können die Temperaturen innerhalb eines noch abzuschätzenden Fehlers angegeben werden.

Während der Messungen wird mit dem konstanten Wert $\varepsilon = 1$ gearbeitet. Dies hat den Vorteil, dass das Pyrometer das gemessene Signal nicht elektronisch verstärkt und das reine Signal wiedergibt. Die Wahl eines von 1 abweichenden ε ist effektiv einer Signalverstärkung äquivalent. Demzufolge sind die gemessenen Temperaturen als Minimalwerte zu betrachten.

Sobald die Reaktionsfront den Messfleck erreicht, beginnt sich im Messfeld ε zu ändern. Der genaue zeitliche Verlauf kann nicht angegeben werden. Eine Abschätzung zu späten Stadien der Reaktion, wenn sich die Front vom Messfeld entfernt, kann jedoch getroffen werden. Die Umwandlung zu RuAl im Messfeld sei zu einem solchen Zeitpunkt bereits abgeschlossen. Bei einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 7 m/s (siehe Abbildung 49) benötigt die Front $143 \mu\text{s}$, um sich durch das Messfeld von einem Durchmesser von 1 mm zu bewegen. Für Zeiten größer $143 \mu\text{s}$ ist davon auszugehen, dass die Umwandlung zum überwiegenden Teil abgeschlossen ist. Entsprechend der Beobachtungen in Abschnitt 8.1 setzt dann eine leichte Oxidation (Verzunderung) der Oberfläche ein. Diese ist auch an reagierten Multischichten als silber graue Färbung auszumachen. Die Bildung einer oxidierten Oberfläche resultiert für viele Metalle in einem Anstieg in ε auf Werte $> 0,6$ [95,250]. Es wird daher angenommen, dass für Zeiten $\gg 143 \mu\text{s}$ ε Werte $> 0,6$ annimmt. Darüber hinaus kann für diese Zeitpunkte angenommen werden, dass die Variation in ε geringer und ein annähernd konstanter Wert angestrebt wird (eine Temperaturabhängigkeit für die betrachteten Temperaturen zwischen 1200 und $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ sei nicht berücksichtigt). Mit Hilfe dieser Abschätzung für ε kann ein maximaler Temperaturfehler für Zeiten $\gg 143 \mu\text{s}$ berechnet werden. Letzterer ergibt sich zu $\approx 170 \text{ }^\circ\text{C}$ für $\varepsilon = 0,6$ (Gleichung (5.11)). Die Zeit, ab der die Temperatur betrachtet wird, sei auf $> 10 \cdot 143 \mu\text{s} \approx 1,5 \text{ ms}$ festgelegt.

Abbildung 51 a) zeigt als Funktion von A die zeitliche Entwicklung der Temperatur während der ersten 25 ms . Die Temperaturen unterschätzen die real herrschenden Werte (da Messung mit $\varepsilon = 1$). Die abgelesene Maximaltemperatur bei $1,5 \text{ ms}$ steigt systematisch mit A von 1756 auf $1946 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Der Temperaturfehler ist mit maximal $170 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschätzt worden. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionstemperaturen durch den Schmelzpunkt von RuAl ($2060 \text{ }^\circ\text{C}$) nach oben begrenzt sind (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Differenz aus gemessener Temperatur und Schmelzpunkt beträgt $114 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies erklärt sich, indem man eine Emissivität während der Reaktion von etwa $0,7$ annimmt.

Der beobachtete Temperaturabfall für $A = 22 \text{ nm}$ wird dem dominierenden Einfluss des Grenzflächenintermixings zugeschrieben. Letzteres reduziert die verfügbare chemische

Energie [171]. Es steht damit während der Reaktion weniger Energie zum Aufheizen zur Verfügung. Interessant ist der Vergleich zu den kommerziellen Ni/Al-Multilagen (Abbildung 51 a)). Letztere sind mit denselben Messparametern vermessen worden. Fabrikationsbedingt weisen die Ni/Al-Schichten eine Weichlotbeschichtung auf. Diese beeinflusst die Temperaturentwicklung, indem, bedingt durch dessen Aufschmelzprozess, die maximale Reaktionstemperatur abgesenkt wird. Der Literaturwert der Maximaltemperatur für Ni/Al-Schichten ohne Lotbeschichtung liegt bei 1487 °C [37] (um 30 °C oberhalb den gemessenen Werten aus Abbildung 51 a)). Es zeigt sich, dass die Reaktionen von Ru/Al gegenüber den in Ni/Al-Schichten um 300 °C bis maximal 550 °C höhere Temperaturen erreichen. Diese Beobachtung belegt die vergleichsweise höhere Energiedichte in den Ru/Al-Multischichten.

Während des Abkühlens sind zwei charakteristische Plateaus zu beobachten. Für $\Lambda \geq 44 \text{ nm}$ ist eine Verzögerung zwischen 1817 und 1860 °C (abhängig von Λ) zu verzeichnen. Dies indiziert eine Phasenumwandlung. Entsprechend Tabelle 9 sind die Zusammensetzungen der Multischichten leicht Al-reich. Im Gleichgewichtsdiagramm liegt bei solch hohen Temperaturen eine zweiphasige Mikrostruktur vor. Letztere besteht überwiegend aus festem RuAl und, zu einem geringen Prozentsatz, aus einer Al-reichen Schmelze. Es wird daher angenommen, dass das Plateau den Erstarrungsvorgang des Schmelzanteils indiziert. Für $\Lambda = 22 \text{ nm}$ ist ein solches Plateau nicht zu beobachten. Die gespeicherte chemische Energie in der Multilage ist durch Grenzflächenintermixing soweit abgesenkt, dass sie nicht mehr ausreicht um die Probe in diesen Temperaturbereich aufzuheizen.

Proben mit $\Lambda \leq 44 \text{ nm}$ zeigen ein weiteres breites Plateau während der Abkühlung bei $\approx 1650 \text{ °C}$. Die mikrostrukturelle Analyse belegt, dass zu solch späten Stadien bereits oberflächlich Oxidation eingesetzt hat (siehe Abschnitt 8.1). Temperaturverläufe, die die Reaktion im Vakuum abbilden, zeigen eine solche Stufe nicht (siehe Abbildung 51 b)). Die Mikrostrukturanalyse im Vakuum reagierter Proben zeigte das Fehlen der Oberflächenwechselwirkung mit Luft. Daher wird als Ursache der Verzögerung in der Abkühlphase die Wechselwirkung mit dem Luftsauerstoff angenommen.

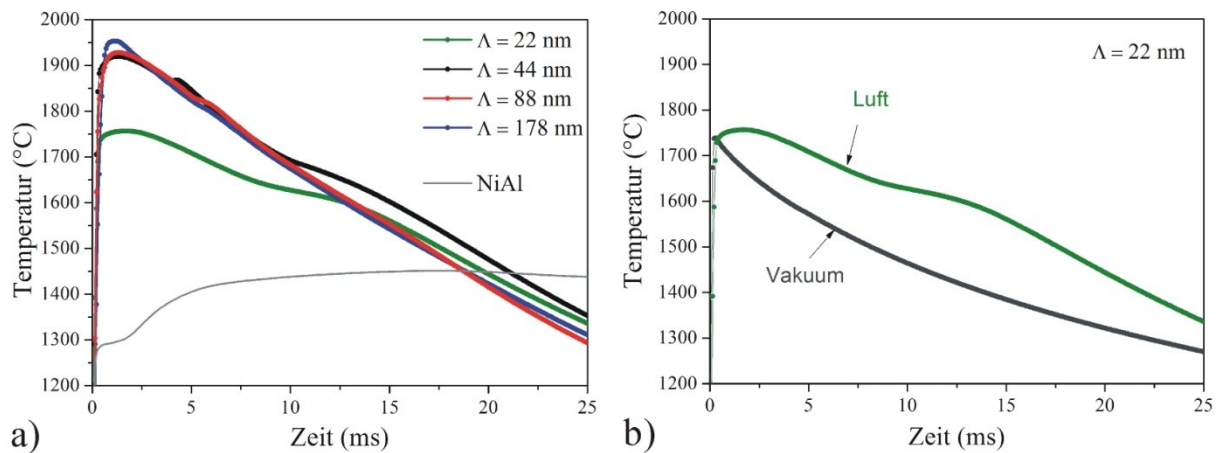


Abbildung 51: **a)** Temperatur-Zeit-Verläufe während der Reaktion als Funktion der Multischichtperiode Λ . Zum Vergleich ist eine kommerziell erhältliche Ni/Al-Multischicht vermessen worden. Aufgrund des zeitlichen Verlaufs der Emissivität zu Beginn der Reaktion werden die ersten 1,5 ms nicht ausgewertet (Diskussion siehe Text). Die Peaktemperaturen liegen abhängig von Λ zwischen 1756 und 1946 °C. **b)** Vergleich des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Reaktion an Luft (grüne Linie) und Vakuum (graue Linie) für $\Lambda = 22$ nm. Die Temperaturen in a) und b) werden tendenziell unterschätzt, da mit einer eingestellten Emissivität von 1 gemessen wurde (Erläuterung im Text).

Die Maximaltemperaturen sind im Rahmen der numerischen Simulation gegengeprüft worden. Die Diskussion der Frontgeschwindigkeiten zeigte, dass mit diesem Modell nur die Situation für $\Lambda \geq 44$ nm abgebildet werden kann. Der Wert für ω von 1,7 nm führt in den Simulationen dazu, dass für die relevanten Multischichtperioden die Reaktion die adiabatische Temperatur $T_{ad}(\Lambda)$ der jeweiligen Periode erreicht wird. Diese liegen für $\Lambda = 44$ nm bei 1842 °C, für $\Lambda = 88$ nm bei 1907 °C und für $\Lambda = 178$ nm bei 1941 °C und damit systematisch maximal 4% unterhalb der gemessenen Maximaltemperaturen. Somit demonstrieren auch die numerischen Simulationen, dass die gemessenen Reaktionstemperaturen den Trend der gesteigerten Energiedichte im Ru/Al-System gegenüber Ni/Al korrekt widerspiegeln.

Zusammenfassung

Die Arbeit erforschte erstmals systematisch Festkörperreaktionen und selbstfortschreitende Reaktionen in stöchiometrischen Ru/Al-Multilagen mit Multischichtperioden Λ zwischen 2,2 und 178 nm.

Auf dem Gebiet der **Festkörperreaktionen** lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

- Unabhängig von der Multischichtperiode setzt in einem Temperaturbereich **zwischen 150 und 300 °C Interdiffusion** im Bereich der Ru/Al-Grenzflächen ein. Asymmetrische Diffusionsverhältnisse, die durch eine schnellere Al-Diffusion in die Ru-Subschichten charakterisiert sind, werden beobachtet. Die weitere Phasensequenz zeigt eine starke, aber systematische Abhängigkeit von Λ .
- Für **2,2 nm < Λ < 22,4 nm** wandeln die Multilagen im Anschluss an die Interdiffusion bei Temperaturen von **> 425 °C direkt in RuAl** um. Die Kinetik dieser Phasentransformation ist diffusionskontrolliert und beschleunigt mit ansteigender Periode. Die Abhängigkeit von Λ resultiert aus einer Änderung der Subschichtmorphologie sowie der Wachstumscharakteristik der Multischichten ab $\Lambda \approx 4,5$ nm. Für $\Lambda < 4,5$ nm wachsen die Multischichten epitaktisch als Superlattices. Eine epitaktische Beziehung zwischen Al(111) und Ru(001) ist nachgewiesen worden. Die Einzelschichten weisen eine geringe

Rauheit mit wenigen strukturellen Defekten auf. Für $\Lambda > 4,5 \text{ nm}$ geht die Epitaxie verloren und die Multilagen wachsen polykristallin mit einer starken Ru(001)-Textur. Die individuellen Schichten sind rauer und durch eine höhere strukturelle Defektdichte charakterisiert. Die Korngröße in „as-deposited“ Multischichten wächst mit Λ . Diese strukturelle Entwicklung sowie die Größe der Multischichtperiode selbst beschleunigen die Kinetik des RuAl-Wachstums.

- In-situ Synchrotronmessungen legen für $\Lambda > 44 \text{ nm}$ eine **komplexere Phasensequenz** offen. Mit steigendem Λ wächst systematisch die Anzahl der Phasenumwandlungen. Für $\Lambda = 178 \text{ nm}$ ergibt sich die Phasensequenz mit der maximalen Anzahl an Umwandlungen zu



Bis auf Ru_2Al_3 stellen sich alle im Gleichgewichtsdiagramm verzeichneten Phasen sukzessiv ein. In kalorimetrischen Messungen wird für $\Lambda = 88 \text{ nm}$ die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Umwandlung nicht beobachtet. Für $\Lambda = 44 \text{ nm}$ ist sowohl die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ - als auch die RuAl_2 -Transformation nicht nachweisbar.

- Auf Grundlage kalorimetrischer Messungen wird die **Kinetik** der Phasenbildungen zu RuAl_6 , $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ und RuAl_2 quantifiziert. Besondere Bedeutung wird der ersten Phase RuAl_6 beigemessen. Die Bildung dieser Al-reichsten Gleichgewichtsphase ist quantitativ konsistent innerhalb des Modells der effektiven Bildungswärmen und qualitativ nachvollziehbar im Rahmen des Modells der kritischen Konzentrationsgradienten. Die Signifikanz der schnelleren Al-Diffusion bei der Phasenselektion ist postuliert worden. Abbildung 52 fasst unter Einschluss dieser Arbeit die Literatur hinsichtlich der ersten kristallinen Phase für Übergangsmetall/Al-Multilagen zusammen. Dominierende Al-Diffusion und die daraus folgende initiale Bildung der Al-reichsten Gleichgewichtsphase ist für eine Mehrzahl der dargestellten Systeme vorherrschend. Die Kinetik der RuAl_6 -Bildung wird über einen Keimbildungs-Keimwachstumsmechanismus im Rahmen der Johnson-Mehl-Avrami-(*JMA*)-Theorie beschrieben. Neben einer Aktivierungsenergie von 112 kJ/mol liegt ein Avrami-Exponent von $n = 1,4 - 1,7$ vor. Die Werte von n (< 2) indizieren eine von der Heterogenität der Subschichten beeinflusste Keimbildung und ein zweidimensionales Wachstum der Phase.

Parallel zu dieser aufgezeigten Phasensequenz setzt RuAl-Bildung bereits ab 468 °C mikrostrukturell induziert ein. Eine lokale A -Reduktion auf Werte von $\approx 22 \text{ nm}$ führt zu diesem Effekt. Isotherme Synchrotronmessungen verifizieren eine diffusionskontrollierte RuAl-Kinetik für eine Temperatur von 574 °C. Für Temperaturen oberhalb von 771 °C sind die Multischichten zu RuAl umgewandelt.

- Die **einphasigen RuAl-Dünnschichten** weisen, bedingt durch die Diffusionsasymmetrie, eine poröse Mikrostruktur mit equiaxialer Kornmorphologie auf. Für kleinste Perioden ist der Abscheidungsprozess modifiziert worden, sodass die Herstellung porenfreier Mikrostrukturen und damit die Erforschung mechanischer und physikalischer Eigenschaften ermöglicht wird.

IV A	V A	VIA	VIII A	IX A	X A
Ti ● TiAl₃ 350 °C planar Al	V VAI₃ 450 °C planar Al	Cr ● Cr₂Al₃ 375 °C planar Al	Fe ● FeAl₆, Fe₂Al₅ 300 °C, 250 °C planar	Co ● Co₂Al₉ 350 °C planar Al	Ni ● NiAl₃, Ni₂Al₃ 300 °C, 210 °C planar Al
Zr ● ZrAl₃ 350 °C irregulär Al	Nb ● NbAl₃ 300 °C	Mo ● MoAl₁₂ 475 °C irregulär Al	Ru ● RuAl₆ 303 °C Al		Pd Pd₂Al₃ 250 °C Al
Hf ● HfAl₃ 350 °C irregulär	Ta ● TaAl₃ 475 °C planar	W ● WAl₁₂ 500 °C			Pt Pt₂Al₃ 225 °C planar Al

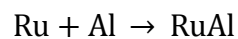
Abbildung 52: Übersicht über die Phasenselektion in Übergangsmetall/Al-Multischichten [108]. Aufgelistet sind für jedes Metall in absteigender Reihenfolge das Übergangselement, die erste Phase, die Umwandlungstemperatur, die Grenzflächenmorphologie und das schneller diffundierende Element. Der graue Punkt indiziert die erste Phase als die Al-reichste. Die Ergebnisse dieser Arbeit (rot) gliedern sich konsistent ein.

Die **selbstfortschreitenden Reaktionen** in Ru/Al-Multilagern sind wie folgt charakterisiert.

- Bedingt durch das Phasengebiet von RuAl im Gleichgewichtsdiagramm findet eine **einphasige Reaktion** von den Elementen zu RuAl statt. Eine Variation von einer nahstöchiometrischen zu einer Al-reichen Zusammensetzung ist beobachtet worden. Dafür verantwortlich ist eine verstärkte Ru-Verdampfung in Form flüchtiger Oxide während der Reaktion. Die Oberfläche weist, wie für derartige Reaktionen an Luft üblich, eine Oxidschicht (Al_2O_3) von einer Dicke $< 150 \text{ nm}$ auf. Erstmals ist für selbstfortschreitende Reaktionen demonstriert worden, dass diese Wechselwirkung mit

Luftsauerstoff signifikant mit Λ abnimmt und dadurch kontrolliert werden kann. Reaktionen unter evakuierten Bedingungen führen zu oxidfreien Oberflächen.

- Die **Mikrostruktur** der RuAl-Dünnschichten weist eine äquiaxiale Kornmorphologie auf. Die Korngröße wächst mit Λ von einigen hundert Nanometern für $\Lambda = 22 \text{ nm}$ auf einige Mikrometer für $\Lambda = 88 \text{ nm}$. Dieser Effekt ist erstmalig im Kontext selbstfortschreitender Reaktionen in Multischichten demonstriert worden. Im Korninneren ist eine $(\bar{1}20)$ - (001) - (210) facettierte nanometrische Mesoporenbildung beobachtet und ein Bildungsmechanismus entwickelt worden.
- Mit Hilfe von in-situ Synchrotronmessungen ist die **Phasensequenz** aus den Elementen zu RuAl vermessen worden. Es ist erstmalig im Kontext derartiger in-situ Messungen gelungen, die Phasenbildung während der Reaktion kontinuierlich zu verfolgen. Unabhängig von Λ , und damit unabhängig von der Reaktionsrate ist die direkte Phasenbildung



beobachtet worden. Der vorgeschlagene Bildungsmechanismus beginnt mit dem Aufschmelzen der Al-Subschichten. Ru löst sich an der Grenzfläche im flüssigen Al und führt zu RuAl-Phasenbildung an der Grenzfläche fest/flüssig.

- Die Reaktionsfrontgeschwindigkeiten und die maximalen Reaktionstemperaturen demonstrieren die **höhere Energiedichte** in reaktiven Ru/Al-Multischichten verglichen mit bereits kommerziell verfügbaren Ni/Al-Schichten. Die **Geschwindigkeiten** fallen oberhalb einer kritischen Periode von etwa 35 nm systematisch mit wachsender Periode von $10,9 \text{ m/s}$ auf $2,8 \text{ m/s}$ ab. Unterhalb von 35 nm sinkt die Geschwindigkeit ebenfalls. Diffusionskontrolle bei hohem Λ und Intermixingkontrolle für niedrige Λ ist angenommen und durch empirische, analytische sowie numerische Modellierung bestätigt worden. Die **maximalen Temperaturen** variieren systematisch mit steigender Multischichtperiode zwischen 1756 auf $1946 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Reduktion aufgrund des Grenzflächenintermixings ist postuliert worden. Ein Quervergleich mit den in-situ Vermessungen der Phasensequenz und den Modellierungen der Geschwindigkeiten bestätigen diese Temperaturen. Die maximalen Temperaturen für reaktive Ru/Al-Multischichten liegen signifikant, um mindestens $300 \text{ }^\circ\text{C}$ höher, verglichen mit kommerziellen Ni/Al-Schichten.

Literaturverzeichnis

1. Sauthoff, G., *Intermetallics* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995).
2. Meetham, G. W. & Van de Voorde, M. H., *Materials for high temperature engineering applications* (Springer, 2000).
3. Westbrook, J. H. & Fleischer, R. L., *Intermetallic compounds; Band 1* (John Wiley and Sons Ltd, 1995).
4. Fleischer, R. L. & Zabala, R. J. *Met. Trans. A* **21**, 2709-2715 (1990).
5. Cahn, R. W. *Contemp. Phys.* **42**, 365-375 (2001).
6. Geschneider, K. J. *et al. Nature Mater. Lett.* **2**, 587-590 (2003).
7. Morris, J. R. *et al. Acta Mater.* **52**, 4849-4857 (2004).
8. Fleischer, R. L., Intermetallic compounds for high-temperature structural use. *Platinum Metals Rev.* **36**, 138-145 (1992).
9. Ashby, M., in *Granta Design, CES EduPac 2011* (2011).
10. Mücklich, F. & Ilic, N. *Intermetallics* **13**, 5-21 (2005).
11. Mücklich, F., Ilic, N. & Woll, K. *Intermetallics* **16**, 593-608 (2008).
12. Kang, C. Y., Chen, Y. I., Lin, C. H. & Duh, J. G. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6191 (2007).
13. Zhong, D. *et al. Surf. Coat. Tech.* **133-134**, 8 (2000).
14. Kleer, G. & Doell, W. *Surf. Coat. Tech.* **94-95**, 647-651 (1997).
15. Wu, F. B., Chen, W. Y. & Duh, J. G. *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 227 (2003).
16. Zhong, D., Mustoe, G. G. W., Moore, J. J. & Disam, J. *Surf. Coat. Technol.* **146-147**, 312-317 (2001).
17. Tryon, B., Pollock, T. M., Gigliotti, M. F. X. & Hemker, K. *Scripta Mat* **50**, 845-848 (2004).
18. Pauly, C., *Zyklisches und Kurzzeitoxidationsverhalten von einphasigem RuAl (Diplomarbeit, Universität des Saarlandes)* (Saarbrücken, 2010).
19. Woll, K., Chinnam, R. K. S. & Mücklich, F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1128**, 1128-

- U06-10 (2009).
20. Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H. & Pettit, F. S. *Progr. Mater. Sci* **46**, 505-553 (2001).
 21. Qiu, X. & Wang, J. *Sensors Actuators A* **141**, 476-481 (2008).
 22. Weihs, T. P., in *Handbook of thin films process technology*, edited by Glocker, D. A. & Shah, S. I. (IOP Publishing, 1997), p. F7.
 23. Weihs, T. P., in *Metallic films for electronic, magnetic, optical and thermal applications: structure, processing and properties*, edited by Barmak, K. & Coffey, K. (Woodhead Publishing, 2012 (in press)).
 24. Wang, J. *et al. J. Appl. Phys.* **95**, 248-256 (2004).
 25. Boettge, B. *et al. J. Microchem. Microeng.* **20**, 064018-1-8 (2010).
 26. Swiston, A. J., Hufnagel, T. C. & Weihs, T. P. *Scripta Mat.* **48**, 1575-1580 (2003).
 27. Trenkle, J. C., Weihs, T. P. & Hufnagel, T. C. *Scripta Mat.* **58**, 315-318 (2008).
 28. Ma, E., Thompson, C. V. & Clevenger, L. A. *J. Appl. Phys.* **69**, 2211-2218 (1991).
 29. Mann, A. B. *et al. J. Appl. Phys.* **82**, 1178-1188 (1997).
 30. Gavens, A. J., Van Heerden, D., Mann, A. B., Reiss, M. E. & Weihs, T. P. *J. Appl. Phys* **87**, 1255-1263 (2000).
 31. Gunduz, I. E., Fadenberger, K., Kokonou, M., Rebholz, C. & Doumanidis, C. C. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 134101(1-3) (2008).
 32. Adams, D. P. *et al. J. Appl. Phys.* **104**, 043502(1-7) (2008).
 33. Adams, D. P., Rodriguez, M. A., Tigges, C. P. & Kotula, P. G. *J. Mater Res* **21**, 3168-3179 (2006).
 34. Rogachev, A. S. *et al. Comb Explos. Shock Waves* **40**, 166-171 (2004).
 35. Adams, D. P. *et al. J. Appl. Phys.* **106**, 093505-1-8 (2009).
 36. Picard, Y. N., McDonald, J. P., Friedmann, T. A., Yalisove, S. M. & Adams, D. P. *Appl. Phys. Lett* **93**, 104104(1-3) (2008).
 37. Trenkle, J. C. *et al. J. Appl. Phys.* **107**, 113511(1-12) (2010).
 38. Reiss, M. E. *et al. Mater. Sci. Eng. A* **261**, 217-222 (1999).
 39. McDonald, J. P., Rodriguez, M. A., Jones, E. D. J. & Adams, D. P. *J. Mater. Res.* **25**, 718-727 (2010).
 40. Weihs, T. P., Knio, O., Reiss, M. & Blobaum, K. J., USA Patent No. US 2001/0046597 (2001).
 41. McAlister, A. J. & Kahan, D. J. *Bull. Alloy Phase Diag.* **7**, 45 (1986).
 42. Nash, P. & Jayanth, C. S. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **5**, 144-146 (1984).
 43. Jung, W. G. & Kleppa, O. J. *Met. Trans. B* **23**, 53-56 (1992).
 44. Kleppa, O. J. *J. Phase Equil.* **15**, 240-263 (1994).
 45. Huang, W. & Chang, Y. A. *Intermetallics* **6**, 487-498 (1998).
 46. Schuster, J. C. & Palm, M. *J. Phase Equil.* **27**, 255-277 (2006).
 47. Colinet, C. *J. Alloys Comp.* **225**, 409-422 (1995).

48. Dong, C. *et al.*, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by Massalski, T. B. (American Society for Metals, 1990), Vol. 2nd Edition.
49. Johnson, D. C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3**, 159-167 (1998).
50. Tu, K. N. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 147-176 (1985).
51. Edelstein, A. S. *et al.* *J. Appl. Phys.* **76**, 7850-7859 (1994).
52. Blobaum, K. J., van Heerden, D., Gavens, A. J. & Weihs, T. P. *Acta Mater.* **51**, 3871-3884 (2003).
53. Follstaedt, D. M. & Knapp, J. A. *Mater. Sci. Eng.* **90**, 1-8 (1987).
54. Clemens, B. M. *Phys. Rev. B* **33**, 7615 (1986).
55. Clemens, B. M., Johnson, W. L. & Schwarz, R. B. *J. Non-Cryst. Solids* **61-62**, 817 (1984).
56. Gösele, U. & Tu, K. N. *J. Appl. Phys.* **53**, 3252-3260 (1982).
57. Desre, P. J. & Yavari, R. *Phys. Rev. Lett* **64**, 1533-1536 (1990).
58. Coffey, K. R. & Barmak, K. *Acta Metall. Mater.* **42**, 2905-2911 (1994).
59. d'Heurle, F. M. *J. Mater. Res.* **3**, 167-195 (1988).
60. Thompson, C. V. *J. Mater. Res.* **7**, 367-373 (1992).
61. Kim, J. S. *et al.* *Acta Mater.* **59**, 3571-3580 (2011).
62. Weingarten, N. & Rice, B. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 275701-1-9 (2011).
63. Munir, Z. A. & Anselmi-Tamburini, U. *Mater. Sci. Rep.* **3**, 277-365 (1989).
64. Chaudhury, Z. A. & Suryanarayana, C. *J. Mater. Sci.* **17**, 3158-3164 (1982).
65. Follstaedt, D. M. & Knapp, J. A. *Nucl. Instrum. Methods B* **24/25**, 542-547 (1987).
66. Nastasi, M., Hung, L. S. & Mayer, J. W. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 831 (1983).
67. Anlage, S. M., Johnson, W. L., Cotts, E. J., Follstaedt, D. M. & Knapp, J. A. *Phys. Rev. B* **38**, 7802-7805 (1988).
68. Wang, S.-Q., Hong, S., White, A., Hoener, C. & Mayer, J. W. *J. Appl. Phys.* **77**, 5751-5762 (1995).
69. Obrowski, W. *Metall* **17**, 108-112 (1963).
70. Anlage, S. M., Nash, P., Ramachandran, R. & Schwarz, R. B. *J. Less. Common Met.* **136**, 237-247 (1988).
71. Boniface, T. D. & Cornish, L. A. *J. Alloys Comp.* **233**, 241-245 (1996).
72. Boniface, T. D. & Cornish, L. A. *J. Alloys Comp.* **234**, 275-279 (1996).
73. Mi, S., Balanetsky, S. & Grushko, B. *Intermetallics* **11**, 643-649 (2003).
74. Massalski, T. B., *Binary alloys phase diagrams*, 2nd ed. (ASM International, Materials Park, OH, 1990).
75. (SGTE), S. G. T. E., Franke, P. & Neuschütz, D., in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry* (Springer, 2012), Vol. 19B5.
76. Prins, S. N., Cornish, L. A., Stumpf, W. E. & Sundman, B. *Calphad* **27**, 79-90 (2003).
77. Gobran, H. A., Heger, D. & Mücklich, F. *Z. Metallkd.* **96**, 792-798 (2005).
78. Obrowski, W. *Naturwissenschaften* **14**, 47 (1960).

79. Fleischer, R. L., Field, R. D. & Briant, C. L. *Metall. Trans. A* **22**, 404-414 (1991).
80. Wolff, I. M. *JOM* **49**, 34-39 (1997).
81. Haasen, P., *Physikalische Metallkunde* (Akademie-Verlag, 1985).
82. Ferro, R. & Saccone, A., in *Physical Metallurgy*, edited by Cahn, R. W. & Haasen, P. (North-Holland, 1996), Vol. 1, pp. 205-413.
83. Chang, Y. A. & Neumann, J. P. *Prog. Solid St. Chem.* **14**, 221-301 (1982).
84. Ren, X. & Otsuka, K. *Phil. Mag. A* **80**, 467-491 (2000).
85. Gobran, H. A., Liu, K. W., Heger, D. & Mücklich, F. *Scripta Mat* **49**, 1097-1102 (2003).
86. Gobran, H. A., *Synthesis and characterization of single-phase B2-structured RuAl intermetallic compound by powder metallurgy* (Shaker-Verlag, 2006).
87. Fleischer, R. L. & McKee, D. W. *Met. Trans. A* **24**, 759-763 (1993).
88. Soldera, F. *et al. Oxid. Met.* **59**, 529-542 (2003).
89. Bellina, P. J., Catanoiu, A., Morales, F. M. & Rühle, M. *J. Mater. Res.* **21**, 276-286 (2006).
90. Soldera, F., Ilic, N., Manent Conesa, N., Barrientos, I. & Mücklich, F. *Intermetallics* **13**, 101-107 (2005).
91. Cao, F., Nandy, T. K., Stobbe, D. & Pollock, T. M. *Intermetallics* **15**, 34-43 (2007).
92. Grabke, H. J. *Intermetallics* **7**, 1153-1158 (1999).
93. Prescott, R. & Graham, M. J. *Oxid. Met.* **38**, 233-254 (1992).
94. Schütze, M., *Protective Oxide Scales and their Breakdown* (John Wiley & Sons, 1997).
95. Lide, D. R. ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th ed. (Chemical Rubber Publishing Company, 1993-1994).
96. Fleischer, R. L. *Platinum Metals Rev.* **36**, 138-145 (1992).
97. Lu, D. C. & Pollock, T. M. *Acta Mater.* **47**, 1035-1042 (1999).
98. Pollock, T. M., Lu, D. C., Shi, X. & Eow, K. *Mater. Sci. Eng. A* **317**, 241-248 (2001).
99. Rachinger, W. A. & Cottrell, A. H. *Acta Metall.* **4**, 109 (1956).
100. Mehrer, H., *Diffusion in Solids* (Springer-Verlag, 2007).
101. van Loo, F. J. J. *Prog. Solid St. Chem.* **20**, 47-99 (1990).
102. Kodentsov, A. A., Bastin, G. F. & van Loo, F. J. J. *J. Alloys Compd.* **320**, 207-217 (2001).
103. Wagner, C. *Acta Metall.* **17**, 99 (1969).
104. Kidson, V. J. *Nucl. Mater.* **3**, 21 (1961).
105. Dybkov, V. I. *J. Mater. Sci* **21**, 3078-3085 (1986).
106. Dybkov, V. I. *J. Mater. sci.* **21**, 3085-3090 (1986).
107. Dybkov, V. I. *J. Mater. Sci.* **22**, 4233-4239 (1987).
108. Colgan, E. G. *Mater. Sci. Rep.* **5**, 1-44 (1990).
109. Greer, A. L. *Appl. Surf. Sci.* **86**, 329-337 (1995).
110. Walser, R. M. & Bene, R. W. *Appl. Phys. Lett.* **28**, 624 (1976).

111. Pretorius, R., Vredenberg, A. M., Saris, F. W. & de Reus, R. *J. Appl. Phys.* **70**, 3636-3646 (1991).
112. Hodaj, F. & Desre, P. J. *Acta Mater.* **44**, 4485-4490 (1996).
113. Philibert, J. *Appl. Surf. Sci.* **53**, 74-81 (1991).
114. Schmitz, G., *Habilitationschrift (Universität Göttingen)* (2001).
115. Schwarz, R. B. & Johnson, W. L. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 415-418 (1983).
116. Coffey, K. R., Barmak, K., Rudman, D. A. & Foner, S. *J. Appl. Phys.* **72**, 1341-1349 (1992).
117. Gusak, A. M. *Ukr. Phys. J.* **35**, 725 (1990).
118. Hodaj, F., Gusak, A. M. & Desre, P. J. *Phil. Mag. A* **77**, 1471-1479 (1998).
119. Cahn, J. W. & Hilliard, J. E. *J. Chem. Phys.* **28**, 258-267 (1958).
120. Cahn, J. W. *Acta Metall* **9**, 795-801 (1961).
121. Cahn, J. W. *Acta Metall.* **10**, 179-183 (1962).
122. Zotov, N., Feydt, J., Savan, A. & Ludwig, A. *J. Appl. Phys* **100**, 073517-1-11 (2006).
123. Coffey, K. R., Clevenger, L. A., Barmak, K., Rudman, D. A. & Thompson, C. V. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 852-854 (1989).
124. Barmak, K., Michaelsen, C., Vivekanand, S. & Ma, F. *Phil Mag A* **77**, 167-185 (1998).
125. Moore, J. J. & Feng, H. J. *Prog. Mater. Sci.* **39**, 243-273 (1995).
126. Yi, H. C. & Moore, J. J. *J. Mater. Sci.* **25**, 1159-1168 (1990).
127. Walton, J. D. J. & Poulos, N. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 40-49 (1959).
128. Merzhanov, A. G. & Borovinskaya, I. P. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **204**, 429-432 (1972).
129. Kashinath, C. P., Aruna, S. T. & Mimani, T. *Curr. Op. Sol. St. Mater.Sci* **6**, 507-512 (2002).
130. Subrahmanyam, J. & Vijayakumar, M. *J. Mater. Sci* **27**, 6249-6273 (1992).
131. Holt, J. B. & Dunmead, S. D. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 305-334 (1991).
132. Maksimov, E. I. & Shkadinskii, K. G. *Combust. Explos. Shock Waves USSR* **7**, 392 (1971).
133. Khaikin, B. I. & Merzhanov, A. G. *Combust. Explos. Shock Waves USSR* **2**, 22 (1966).
134. Hardt, A. P. & Phung, P. V. *Combust. Flame* **21**, 77 (1973).
135. Aldushin, A. P. & Khaikin, B. I. *Combust. Explos. Shock Waves* **10**, 273-280 (1974).
136. Armstrong, R. *Comb. Sci. Tech.* **71**, 155-174 (1990).
137. Aldushin, A. P., Merzhanov, A. G. & Khaikin, B. I. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **204**, 475 (1972).
138. Aldushin, A. P., Khaikin, T. I. & Shkadinskii, K. G. *Combust. Explos. Shock Waves USSR* **12**, 725 (1976).
139. Armstrong, R. *Metall. Trans. A* **23**, 2339-2347 (1992).
140. Merzhanov, A. G. *Arch. Combust.* **1**, 23 (1981).
141. Floro, J. A. *J. Vac. Sci. Technol* **4**, 631 (1986).

142. Rogachev, A. S. & Mukasyan, A. S. *Comb. Explos. Shock Waves* **46**, 243-266 (2010).
143. Barbee, T. W. & Weihs, T. P., USA Patent No. 5538795 (1996).
144. Wang, L., He, B. & Jiang, X. *Comb. Sci. Tech.* **182**, 1000-1008 (2010).
145. Makino, A. *Comb. Flame* **134**, 273-288 (2003).
146. Jayaraman, S., Knio, O. M., Mann, A. B. & Weihs, T. P. *J. Appl. Phys.* **86**, 800-809 (1999).
147. Jayaraman, S., Mann, A., Reiss, M., Weihs, T. P. & Knio, O. *Comb. Flame* **124**, 178-194 (2001).
148. Besnoin, E., Cerutti, S., Knio, O. & Weihs, T. P. *J. Appl. Phys* **92**, 5474-5481 (2002).
149. Gunduz, I. E. *et al. J. Appl. Phys* **105**, 074903(2-9) (2009).
150. Alawieh, L., Knio, O. & Weihs, T. P. *J. Appl. Phys.* **110**, 013509-1-14 (2011).
151. Solloum, M. & Knio, O. *Comb. Flame* **157**, 288-295 (2010).
152. Rizzi, F. *et al. Mult. Model. Simul.* **9**, 486-512 (2011).
153. Michaelsen, C., Lucadamo, G. & Barmak, K. *J. Appl. Phys.* **80**, 6689-6698 (1996).
154. Noro, J., Ramos, A. S. & Viera, M. T. *Intermetallics* **16**, 1061-1065 (2008).
155. Barmak, K., Michaelsen, C. & Lucadamo, G. *J. Mater. Res.* **12**, 133-146 (1997).
156. Jeske, T. & Schmitz, G. *Mater. Sci. Eng. A* **327**, 101-108 (2002).
157. Rothaar, U., Oechsner, H., Scheib, M. & Müller, R. *Phys. Rev. B* **61**, 974-979 (2000).
158. Trenkle, J. C. *et al. Appl. Phys. Lett* **93**, 081903-1-3 (2008).
159. Yoo, C.-S. *et al. Rev. Sci. Instr.* **82**, 113901-1-6 (2011).
160. Kelly, S. *et al. J. Synchr. Rad.* **18**, 464-474 (2011).
161. Campbell, G. H., LaGrange, T., Kim, J. S., Reed, B. W. & Browning, N. D. *J. Electr. Micros.* **59**, 67-74 (2010).
162. Kim, J. S. *et al. Science* **321**, 1472-1475 (2008).
163. Fadenberger, K. *et al. Appl. Phys. Lett.* **97**, 144101-1-3 (2010).
164. Pierson, H. O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications* (William Andrew, 1999).
165. Mattox, D. M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control* (William Andrew, 2007).
166. Kanani, N., *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie* (Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 2000).
167. Choy, K. L. *Progr. Mater. Sci.* **48**, 57-170 (2003).
168. Rao, C. R. K. & Trivedi, D. C. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 613-631 (2005).
169. Karthaus, J., *Galvanische Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik (Dissertation Forschungszentrum Karlsruhe)* (2000).
170. Prince, E., *International Tables for Crystallography, Vol. C, Mathematical, Physical and Chemical Tables* (Springer-Verlag, 2004).
171. Michaelsen, C., Barmak, K. & Weihs, T. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 3167-3186

- (1997).
172. Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **7**, 1103-1112 (1939).
173. Johnson, W. A. & Mehl, R. F. *Trans. AIME* **135**, 1 (1939).
174. Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **8**, 212-224 (1940).
175. Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **9**, 177-184 (1941).
176. Michaelsen, C. & Dahms, M. *Thermochim. Acta* **288**, 9-27 (1996).
177. Criado, J. M. & Ortega, A. *Acta metall.* **35**, 1715 (1987).
178. Perez-Maqueda, L. A., Criado, J. M. & Malek, J. *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 84-91 (2003).
179. Cahn, J. W. *Acta metall.* **4**, 572-575 (1956).
180. Malek, J. *Thermochim. Acta* **267**, 61-73 (1995).
181. Meisel, L. V. & Cote, P. J. *Acta metall.* **31**, 1053 (1983).
182. Henderson, D. W. *J. Non-Cryst. Solids* **35**, 301 (1979).
183. de Bruijn, T. J. W., de Jong, W. A. & van den Berg, P. J. *Thermochim. Acta* **45**, 315 (1981).
184. Kissinger, H. E. *Anak. Chem.* **29**, 1702 (1957).
185. Barmak, K., Coffey, K. R., Rudman, D. A. & Foner, S. *J. Appl. Phys.* **67**, 7313-7322 (1990).
186. Wille, K., *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen* (B.G. Teubner, 1998).
187. Matz, W. *et al. J. Synchrotron Rad.* **6**, 1076-1085 (1999).
188. Wunderlich, B., *Röntgendiffraktometrische Charakterisierung von Germanium-Nanokristalliten auf und in Siliziumkarbid (Dissertation)* (Universität Jena, 2004).
189. Bergamaschi, A. *et al. J. Synch. Rad.* **17**, 653-668 (2010).
190. Gerthsen, C., *Gerthsen Physik*, 21st ed. (Springer-Verlag, 2002).
191. Rugunan, R. A. & Brown, M. E. *J. Therm. Anal.* **37**, 2125-2141 (1991).
192. Coates, P. B. *Metrologia* **17**, 103-109 (1981).
193. Müller, B. & Renz, U. *Rev. Sci. Instr.* **72**, 3366-3374 (2001).
194. Dinsdale, A. T. *CALPHAD* **15**, 319-425 (1991).
195. van Heerden, D., Gavens, A. J., Jayaraman, S. & Weihs, T. P., in *MRS Symposia Proceedings*, edited by Materials Research Society, P. (1998), Vol. 481, p. 563.
196. Patterson, B. D. *et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **540**, 42-67 (2005).
197. Williams, D. B. & Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy* (Plenum Press, 1996).
198. Fullerton, E. E., Schuller, I. K., Vanderstraeten, H. & Bruynseraede, Y. *Phys. Rev. B* **45**, 9292-9310 (1992).
199. Thompson, C. V. & Carel, R. *Mater. Sci. Forum* **204-206**, 83-98 (1996).
200. Thompson, C. V. & Carel, R. *Mater. Sci. Eng. B* **32**, 211-219 (1995).
201. Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L. & Greene, J. E. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S117-S128 (2003).

-
202. Wen, S. P., Zong, R. L., Gu, Y. L., Gao, Y. & Pan, F. *Suf. Coat. Technol.* **202**, 2040 (2008).
203. *Pattern 6-663, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
204. *Pattern 4-787, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
205. Czigany, Z., Kovacs, I. & Radnoczi, G. *Thin Solid Films* **317**, 266 (1998).
206. Langer, J., Kräußlich, J., Mattheis, R., Senz, S. & Hesse, D. *J. Magn. Mater.* **198-199**, 644 (1999).
207. Ramos, A. S. & Viera, M. T. *Surf. Coat. Technol.* **200**, 326 (2005).
208. Greer, A. L. *Curr. Opin. Solid State Meter.* **2**, 300-304 (1997).
209. Philibert, J., *Atom movements - diffusion and mass transport in solids* (Les Edition de Physique, 1991).
210. Bobeth, M., Hentschel, M., Diener, G., Pompe, W. & Ullrich, A. *Mater. Sci. Forum* **613**, 294-296 (1999).
211. Beke, D. I. *et al. Defect Diffus Forum* **194-199**, 1403 (2001).
212. Gachon, J.-C. *et al. Acta Mater.* **53**, 1225 (2005).
213. Venos, R., Palmer, W. & Hoffman, H. *Thin Solid Films* **162**, 155 (1988).
214. Hashim, I., Atwater, H. A., Kung, K. T. Y. & Valletta, R. M. *J. Appl. Phys.* **74**, 458 (1993).
215. *Pattern 30-0036, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
216. Lucadamo, G., Barmak, K., Hyun, S., Cabral Jr., C. & lavoie, C. *Mater. Lett.* **39**, 268-273 (1999).
217. *Pattern 18-0056, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
218. *Pattern 29-1404, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
219. Anlage, S. M., Fultz, B. & Krishnan, K. M. *J. Mater. Res.* **3**, 421-425 (1988).
220. *Pattern 19-0045, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
221. Porter, D. A. & Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed. (CRC Press, 2004).
222. Emeric, E., Bergman, C., Clugnet, G., Gas, P. & Audier, M. *Phil. Mag. Lett.* **78**, 77-85 (1998).
223. Emeric, E., Gas, P., Clugnet, G. & Bergman, C. *Micr. Eng.* **50**, 285-290 (2000).
224. Bergman, C., Emeric, E., Clugnet, G. & Gas, P. *Def. Diff. Forum* **194-199**, 1533-1538 (2001).
225. Barmak, K., Rickman, J. M. & Michaelsen, C. *J. Electr. Mater.* **26**, 1009-1020 (1997).
226. Wöhlert, S. & Bormann, R. *J. Appl. Phys.* **85**, 825-832 (1999).
227. Chen, L. C. & Spaepen, F. *J. Appl. Phys.* **69**, 679-687 (1991).
228. Berry, D. C. & Barmak, K. *J. Appl. Phys.* **101**, 014905-1-14 (2007).
229. Christian, J. W., *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I* (Pergamon , 1975).
230. Rickman, J. M., Tong, W. S. & Barmak, K. *Acta Mater.* **45**, 1153-1166 (1997).

-
231. Colgan, E. G., Li, C.-Y. & Mayer, J. W. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 424-426 (1987).
232. Colgan, E. G., Li, C.-Y. & Mayer, J. W. *J. Mater. Res.* **2**, 557-567 (1987).
233. Ma, E. & Nicolet, M.-A. *Phys. Stat. Sol.* **110**, 509-514 (1988).
234. Wolff, I. M. *Mater. Trans. A* **27**, 3688 (1996).
235. Jehn, H. *J. Less-Comm. Met.* **100**, 321-339 (1984).
236. *Pattern 82-1468, Powder Diffraction File, ICDD Database* (1998).
237. Yang, W., Dodd, R. A. & Strutt, P. R. *Metall. Trans. A* **3**, 2049 (1972).
238. Epperson, J. E., Gerstenberg, K. W., Berner, D. & Kostorz, G. *Phil. Mag. A* **38**, 529 (1978).
239. Eibner, J. E., Engell, H. J., Schultz, H., Jacobi, H. & Schlatte, G. *Phil. Mag.* **75**, 739 (1975).
240. Zakira, M. & Munroe, P. R. *J. Mater. Sci* **37**, 71-79 (2002).
241. Yoshimi, K., Tsunekane, M., Nakamura, R., Yamauchi, A. & Hanada, S. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 073110-1-3 (2006).
242. Tsunekane, M., Yoshimi, K. & Maruyama, K. *Acta Mat.* **56**, 3162-3168 (2008).
243. Nakamura, R., Yoshimi, K. & Tsunekawa, S. *Mater. Sci. Eng. A* **449-451**, 1036-1040 (2007).
244. Partyka, E. *et al. Appl. Phys. Lett.* **86**, 121908-1-3 (2005).
245. Prins, S., Arroyave, R. & Liu, Z.-K. *Acta Mater.* **55**, 4781-4787 (2007).
246. Cullity, B. D. & Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. (Prentice Hall, 2001).
247. Enzo, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A. & Polizzi, S. *J. Appl. Cryst* **21**, 536-542 (1988).
248. Woll, K., Holzappel, C., Gobran, H. A. & Mücklich, F. *Scripta Mat.* **57**, 1-4 (2007).
249. Zotov, N. & Ludwig, A. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1470-1474 (2007).
250. Omega Engineering, I., *Table of Emissivity Values* (1996).
251. Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W. & Buchanan, D. N. E. *Rev. Sci. Instrum.* **11**, 1369-1371 (1974).
252. Keijsers, T. H., Langford, J. E., Mittemeijer, E. J. & Vogels, A. B. P. *J. Appl. Cryst.* **15**, 308-314 (1982).

Anhang

A. Theoretische Analyse der Röntgendiffraktogramme

A.1. Simulation von Superlattices

Die Simulation der Ru/Al-Multilagenn zur Demonstration der Superlatticestruktur für $\Lambda < 4,5 \text{ nm}$ basiert auf den Arbeiten von Fullerton et. al [198]. Für Superlattices sind folgende strukturelle Parameter charakteristisch:

- die Multischichtperiode Λ
- die Gitterparameter d_i der beiden Elemente (hier Ru, Al)
- die strukturelle Kohärenzlänge ξ . Sie beschreibt die Entfernung, über die die Atompositionen in Wachstumsrichtung quantitativ korreliert sind (beispielsweise durch epitaktische Beziehungen)

Für $\xi > \Lambda$ erzeugt die zusätzlich zu der Gitterperiodizität der Subschichten eingeführte Periodizität in der Zusammensetzung Satellitenreflexe im Beugungsdiagramm. Durch Bestimmung der Positionen der Satellitenreflexe werden die mittlere Gitterkonstante d_{avg} und Λ mit Gleichung (A.1.1) zugänglich. Es gilt:

$$2 \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda_{XRD}} = \frac{1}{d_{avg}} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (\text{A.1.1})$$

Hierzu wird eine ideale Superlatticestruktur mit atomar scharfen Grenzflächen ohne strukturelle Störung angenommen. Letztere wird beispielsweise durch Grenzflächeninterdiffusion, Verzerrungen oder Subschichtrauheit induziert und hat entscheidenden Einfluss auf das Diffraktogramm. Die Intensitäten werden geringer und die Reflexbreite nimmt zu. Um aus Diffraktogrammen realer Superlattices die strukturellen Kennwerte, wie etwa die individuellen Gitterparameter d_A und d_B oder die Schichtdicken t_A und t_B , zu bestimmen, entwickelten Fullerton et al. ein allgemein akzeptiertes Modell zur Strukturverfeinerung. Im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie beschreiben sie einen Stapel von Subschichten A und B (siehe Abbildung 53). Jede ist charakterisiert durch den entsprechenden Strukturfaktor F_A und F_B . Strukturelle Störungen werden einerseits über

Variation der Grenzflächendistanzen a_A und a_B und andererseits über kumulative Fluktuationen der individuellen Schichtdicken x_j berücksichtigt.

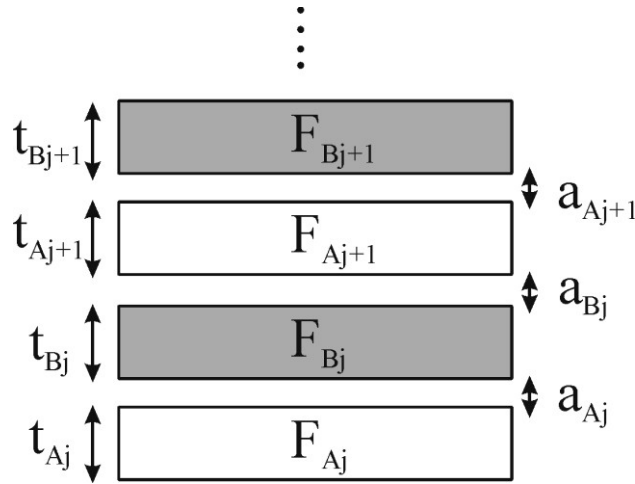


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Superlattice-Struktur zweier Elemente A und B. F_i , a_i und t_i beschreiben den individuellen Strukturfaktor, die individuelle Grenzflächendicke und die individuelle Subschichtdicke.

Mit dem Streuvektor Q vom Betrag $4 \cdot \pi \cdot \sin(\theta) \cdot \lambda_{XRD}^{-1}$ ergibt sich für den Strukturfaktor F_{SL} des Schichtstapels mit M Zweifachschichten

$$F_{SL} = \sum_{j=1}^M \exp(iQx_j) \cdot [F_{Aj} + \exp\{iQ(t_{Aj} + a_{Aj})\} \cdot F_{Bj}] \quad (\text{A.1.2})$$

für x_j gilt:

$$x_j = \sum_{s=1}^{j-1} t_{As} + a_{As} + t_{Bs} + a_{Bs} \quad (\text{A.1.3})$$

Die Variation der Grenzflächendistanzen a_A und a_B , die eine Störung zwischen den Subschichten beschreiben, wird jeweils über eine Gaußverteilung vom Typ

$$P(a_{Aj}) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot c}} \cdot \exp\left[-\frac{(a_{Aj} - a_A)^2}{2 \cdot c^2}\right] \quad (\text{A.1.4})$$

angenähert. c beschreibt die Grenzflächenvariationsbreite und a_A ist die über alle Grenzflächendistanzen gemittelte Grenzflächendistanz. Nach Kombination von Gleichung (A.1.2) - (A.1.4) kann die gebeugte Intensität I durch $I = \langle F_{SL} \cdot F_{SL}^* \rangle$ berechnet werden. Ein analytischer Ausdruck dafür, ist in [198] zu finden. Da die individuellen Schichten als statistisch unabhängig betrachtet werden, setzt sich I aus zwei Anteilen zusammen. Ein erster beschreibt das Beugungsverhalten von M individuellen Schichten, während ein zweiter Interferenzeffekte zwischen Bilayern beschreibt, die um eine gerade Anzahl an Bilayern in

Wachstumsrichtung verschoben sind. Strukturelle Störungen und die individuellen Schichtdicken können im Rahmen dieses Modells beschrieben werden. Für weitere Details sei auf [198] verwiesen.

A.2. Profilanalyse von Röntgendiffraktogrammen

Die Profilverfeinerung, die in dieser Arbeit angewendet wurde, zählt im Gegensatz zu klassischen Rietveld-Verfeinerungen zu einer Gruppe von Methoden, die die Bestimmung der mikrostrukturellen Phasen und deren Anteile durch Identifizierung der Reflexpositionen und Integralintensitäten sowie Kristallitgrößen und Verzerrungen durch Analyse der Reflexverbreiterung erlauben. Die vollständigen theoretischen Grundlagen sind in [247] dargestellt. Hier seien die für diese Arbeit relevanten Aspekte dargelegt.

Die Profilverfeinerung mit dem Ziel mikrostrukturelle Parameter im obigen Sinne zu bestimmen, besteht aus zwei Schritten:

- Analyse des Geräteprofils durch exakte Vermessung einer Referenzprobe, die frei von Reflexverbreiterung in Folge der Kristallitgröße und/oder der Verzerrungen ist.
- Vermessung des Diffraktogramms der Probe und anschließende Bestimmung des „wahren“ Probenprofils durch Faltung mit dem Instrumentenprofil

Hierzu müssen geeignete Peakprofilfunktionen an die gemessenen Daten angepasst werden. Zur Analyse der Reflexverbreiterungen ist eine Voigt-Funktion am besten geeignet. Letztere ist eine Faltung aus einer Gauß- und einer Lorentzfunktion. Eine sehr gute Approximation an eine Voigt-Funktion, die die Fitprozedur wesentlich vereinfacht, ist die Verwendung von pseudo-Voigt (pV)- und Pearson VII-Funktionen. In dieser Arbeit sind die gemessenen Diffraktogramme durch pV-Funktionen angefitet worden. Sie sind eine Linearkombination aus einer Gaußschen und einer Lorentz-Funktion und folgen der Gleichung [251]

$$I(\Delta 2\theta) = I_0 \cdot \left\{ \eta \cdot \frac{2}{\pi \cdot \omega} \cdot \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta}{\omega} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \cdot \frac{2}{\omega} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta}{\omega} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.2.1})$$

I ist die gemessene Intensität an einem Punkt, der um $\Delta 2\theta$ vom Bragg-Reflex entfernt ist. I_0 ist die Integralintensität, η ist ein Mischungsparameter, der den Gaußschen und Lorentzanteil bestimmt, 2ω ist die Halbwertsbreite (*FWHM*). Im nächsten Schritt findet eine Faltung zwischen Instrumenten- und Probenprofilanpassung statt, um die wahre Reflexverbreiterung zu bestimmen. Die exakte Methodik hierzu ist in [247] beschrieben. Ein so durchgeführtes

Profilfitting erlaubt die präzise Berechnung von 2ω und den Gaußschen-Anteil $(1-\eta)$. Hiermit kann die integrale Breite β wie folgt berechnet werden:

$$\beta = \omega \cdot \left[\pi\eta + (1 - \eta) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right] \quad (\text{A.2.2})$$

In Gleichung A.2.2 setzt sich β aus Anteilen des gemessenen Profils h , dem Instrumentenprofil g und dem strukturell verbreiterten Profil f zusammen.

Eine vereinfachte Methode nach Keijser et al. ist verwendet worden, um aus β die Kristallitgröße und die Verzerrungen zu separieren [252]. Aus dem Lorentzanteil β_L^f und der integralen Breite des Profils f lässt sich die Kristallitgröße D über

$$D = \lambda_{XRD} \cdot \cos(\theta) \cdot (\beta_L^f)^{-1} \quad (\text{A.2.3})$$

bestimmen. Aus der entsprechenden Gaußschen Komponente β_G^f lässt sich die Mikroverzerrung e über

$$e = 0,25 \cdot \beta_G^f \cdot \tan(\theta). \quad (\text{A.2.4})$$

berechnen. Für die strukturellen Verbreiterungen β_L^f und β_G^f gilt weiter $\beta_L^f = \beta_L^h - \beta_L^g$ und $(\beta_G^f)^2 = (\beta_L^h)^2 - (\beta_G^g)^2$. Mittels empirischer Formeln sind mit einer Genauigkeit von 1% aus β und 2ω die Werte von β_L^h , β_L^g , β_G^h und β_G^g zugänglich [252].

B. Qualitative Abschätzung des kritischen Keimradius der Phasen RuAl₆ und Ru₄Al₁₃

Die qualitative Abschätzung des kritischen Keimradius der Phasen RuAl₆ und Ru₄Al₁₃ findet entsprechend der Ausführungen bei Blobaum et al. [52] und Edelstein et al. [51] statt. Betrachtet werden Positionen in der Interdiffusionszone der Grenzflächen mit einem Zusammensetzungsverhältnis Ru:Al von 1:6 und 4:13. Dort können sich erste Keime der entsprechenden Phase bilden. Damit dieser Keim stabil und wachstumsfähig ist, muss er eine kritische Größe r^* erreichen. Für den Fall von heterogener Keimbildung, wie sie für die Ru/Al-Multischichten etwa an Grenzflächen oder Korngrenzen zu vermuten ist, kann r^* unter der Annahme einer hohen Mischungswärme durch

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_{rxn} + \Delta G_\varepsilon} \quad (\text{B.1})$$

berechnet werden [221]. γ ist die freie Grenzflächenenergie, ΔG_{rxn} ist die chemische treibende Kraft und ΔG_ε die elastische Verzerrungsenergie. Eine untere Grenze für ΔG_{rxn} kann unter der Annahme einer polymorphen Phasenumwandlung durch die freie Enthalpiedifferenz zwischen dem Mischkristall mit entsprechender Zusammensetzung und der intermetallischen Phase abgeschätzt werden [51,52]. Verglichen mit ΔG_{rxn} ist ΔG_ε vernachlässigbar und wird hier nicht betrachtet. γ ist für viele Systeme nicht bestimmt. Berechnete Werte für metallische Systeme liegen zwischen 0,1 und 1 J/m². Ein typischer angenommener Wert für γ ist 0,5 J/m² [51,52].

Zur Berechnung von ΔG_{rxn} wird angenommen, dass der entropische Term der freien Enthalpie aufgrund der niedrigen Temperaturen von < 303 °C (Temperatur erster RuAl₆-Bildung in Abbildung 35 a)) klein ist verglichen mit dem der Enthalpie. Für einen vergleichbaren Temperaturbereich ist eine solche Abschätzung in [52] für Ni/Al-Multilagen durchgeführt. Folglich verhält sich ΔG_{rxn} ähnlich zur Enthalpiedifferenz ΔH_{rxn} zwischen dem Mischkristall und der intermetallischen Phase. Neben dem Verlauf der Enthalpie des Mischkristalls über der Zusammensetzung ist außerdem die Kenntnis der Bildungsenthalpie der intermetallischen Phasen nötig. Da letztere für RuAl₆ und Ru₄Al₁₃ nur für Raumtemperatur vorliegen, wird ΔH_{rxn} bei Raumtemperatur abgeschätzt. Unter der Annahme, dass ΔH_{rxn} vergleichbar mit ΔG_{rxn} und $r^* \sim \Delta G_{rxn}^{-1}$, kann die Relation der kritischen Keimradien von RuAl₆ ($r^*(RuAl_6)$) und Ru₄Al₁₃ ($r^*(Ru_4Al_{13})$) bei Raumtemperatur qualitativ abgeschätzt werden. Weiter wird angenommen, dass sich dieses Verhältnis bis zu einer Temperatur von 303 °C nicht ändert.

Abbildung 54 zeigt die Enthalpieabhängigkeit von der Zusammensetzung eines Ru/Al-Mischkristalls mit fcc- und bcc-Kristallstruktur bei Raumtemperatur. Die Daten zur Berechnung sind der Arbeit von Prins entnommen [76]. Zur Abschätzung von $\Delta H_{rxn}^{RuAl_6}$ und $\Delta H_{rxn}^{Ru_4Al_{13}}$ sind die Bildungsenthalpien der beiden Phasen eingetragen. Es zeigt sich qualitativ, dass für jeden der angenommenen Mischkristalle $|\Delta H_{rxn}^{RuAl_6}| < |\Delta H_{rxn}^{Ru_4Al_{13}}|$ und damit $|\Delta G_{rxn}^{RuAl_6}| < |\Delta G_{rxn}^{Ru_4Al_{13}}|$. Entsprechend Gleichung B.1 gilt für die kritischen Keimradien bei Raumtemperatur $r^*(RuAl_6) > r^*(Ru_4Al_{13})$.

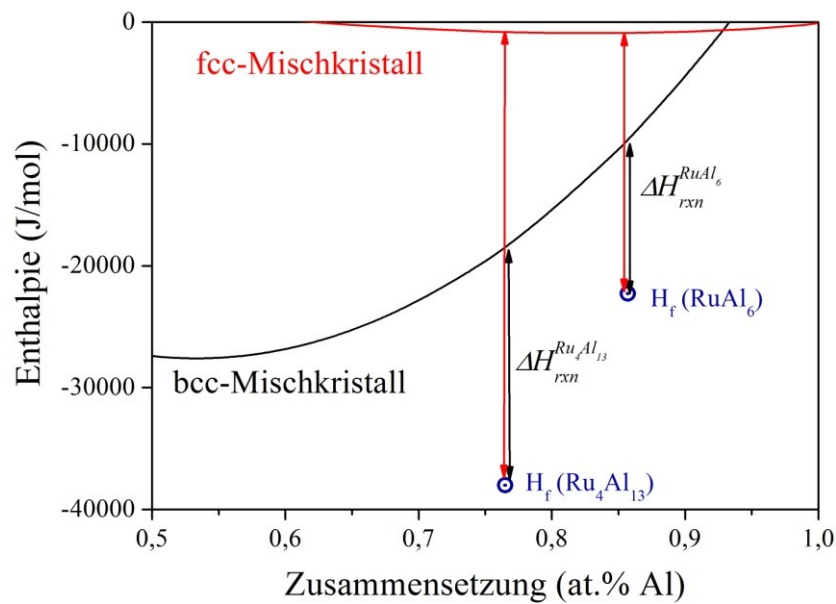


Abbildung 54: Zusammensetzungsabhängigkeit der Mischungsenthalpie eines bcc und fcc Al(Ru)-Mischkristalls bei Raumtemperatur. Eingetragen sind außerdem die Bildungsenthalpien (offene Punkte) für $RuAl_6$ und Ru_4Al_{13} . Die Differenz zwischen Mischungsenthalpie und Bildungsenthalpie (roter und schwarzer Pfeil) wird zur Abschätzung von ΔH_{rxn} für jede Phase.

C. Phasenaufklärung des Oberflächenoxids nach der selbstfortschreitenden Reaktion

In Abschnitt 8.1 ist die Reaktion mit Umgebungssauerstoff diskutiert worden. Als Konsequenz bildet sich während der selbstfortschreitenden Reaktion der Ru/Al-Multischichten mit $\Lambda \leq 44$ nm an der Oberfläche eine Oxidschicht. In Abschnitt 8.1 weisen Feinbereichsbeugungsergebnisse (*SAD*) in einem oberflächennahen Bereich neben Reflexen von Ru und RuAl auch diejenigen von α -Al₂O₃ auf. Der Beweis, dass die Oberflächenoxidschicht tatsächlich aus dem stabilen α -Al₂O₃ besteht, wird in diesem Abschnitt geführt. Abbildung 55 a) zeigt eine Detailaufnahme eines oberflächennahen Bereichs einer an Luft reagierten ($\Lambda = 22$ nm)-Multischicht. Auf dem RuAl-Grundmaterial ist deutlich eine 120 nm dünne Schicht zu erkennen. Aufgrund des hellen Kontrasts liegt eine niedrige mittlere Ordnungszahl vor. Abbildung 55 b) ist eine *SAD*-Aufnahme aus dem in Abbildung 55 a) gekennzeichneten Bereich. Die Reflexe #1 und #2 sind über die Gitterparameter eindeutig der Phase α -Al₂O₃ zuzuordnen [236]. Welche kristallinen Bereiche im Beugungsvolumen zu diesen Reflexen beitragen kann in Dunkelfeldabbildungen verifiziert werden. Umgekehrt lässt eine solche Analyse die eindeutige örtliche Phasenkorrelation zu. Abbildung 55 c) und d) sind Dunkelfeldaufnahmen unter Verwendung der Reflexe #1 und #2. Der hell leuchtende Bereich in jedem Bild entspricht einem Kristallit in der Oberflächenschicht. Da beides α -Al₂O₃-Reflexe sind, kann die Oxidschicht eindeutig als α -Al₂O₃ identifiziert werden

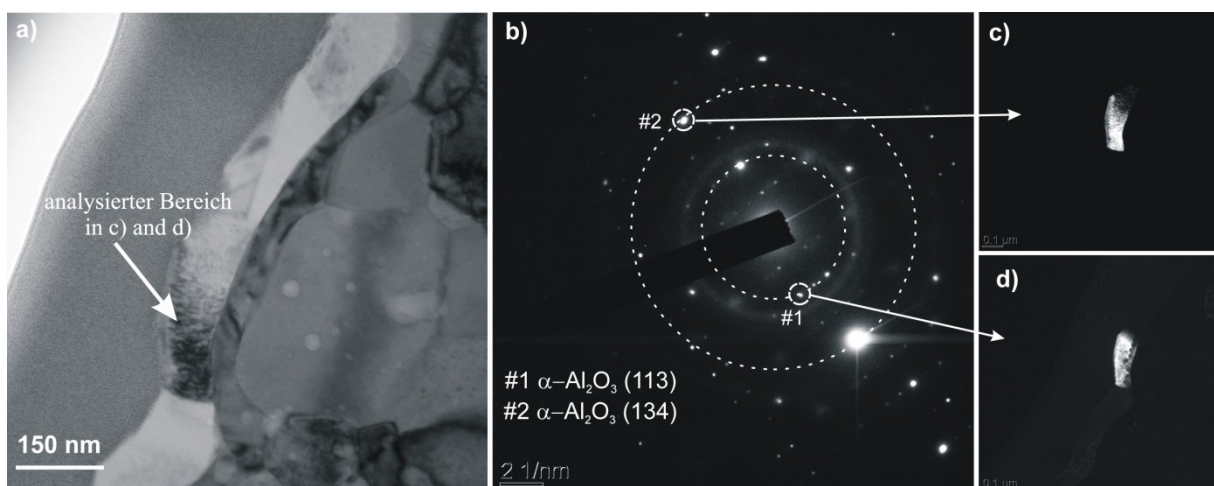


Abbildung 55: Oberflächenanalyse einer an Luft reagierten Multischicht mit $\Lambda = 22$ nm. **a)** TEM-Abbildung der untersuchten Region. Zu sehen ist eine oberflächliche Doppelschicht aus Oxid und Ru. Darunter liegt RuAl vor. **b)** Feinbereichsbeugungsbild des markierten Bereichs in a). Die Reflexe #1 und #2 sind eindeutig als α -Al₂O₃ zu identifizieren. **c)** und **d)** zeigen die Dunkelfeldaufnahme der Reflexe #1 und #2. Der helle Kontrast ist mit Körnern innerhalb der Oxidschicht in a) korreliert.