

---

# Selbstfortschreitende Reaktionen in Ru/Al/X-Multilagen

---

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

Von  
Christoph Pauly

Saarbrücken  
2017

Tag des Kolloquiums: 24. November 2017

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Peter Schaaf

Vorsitz: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christoph Becher

Akad. Mitarbeiter: Dr.-Ing. Frank Aubertin

## Zusammenfassung

Selbstfortschreitende Reaktionen zur Herstellung intermetallischer oder keramischer Phasen zählen zu den reaktiven Syntheseverfahren. Ihre systematische Erforschung begann in den 1960er Jahren, also erst vor einem halben Jahrhundert. Im Unterschied zu den meisten anderen Verfahren stammt die für den Prozess benötigte Energie überwiegend oder vollständig aus der exothermen Synthesereaktion selbst, was den Bedarf für externe Wärmequellen reduziert oder eliminiert.

Ihr potentieller technologischer Nutzen liegt nicht nur in der Synthese von Phasen, sondern auch in der Nutzung als Wärmequelle, beispielsweise für weitere Reaktionen („chemischer Ofen“) oder für Anwendungen in der Füge- und Verbindungstechnik („reaktives Fügen“). Eine Besonderheit der selbstfortschreitenden Reaktionen ist, dass ihr Ablauf nicht nur von der Art der Ausgangsstoffe bestimmt wird, sondern auch von ihrer relativen Anordnung, Gestalt und Größe.

Die vorliegende Arbeit untersucht anhand von reaktiven Multilagen aus Ruthenium und Aluminium, wie sich die Eigenschaften der Reaktion (Ausbreitungsgeschwindigkeit, Zündverhalten, Reaktionstemperatur und Produktphasen) durch den Einbau eines dritten Elements verändern lassen. Es wird gezeigt, dass die Wahl des Elements und die Stapelfolge der Schichten neue Möglichkeiten für das Design der Reaktion eröffnen. Durch die Verbindung von Simulationen und Schlüsselexperimenten wird die Rolle ihrer Eigenschaften für die Anwendung des reaktiven Fügens aufgezeigt.

## Abstract

Self-propagating reactions as a means for the production of intermetallic or ceramic phases belong to the reactive synthesis methods. Their systematic study started in the 1960s, just half a century ago. In contrast to most other methods, the energy required for the process is partially or fully supplied by the exothermic synthesis reaction itself which reduces or even eliminates the need for external heat sources.

Its potential technological use is therefore not only the synthesis of phases but also that of a heat source e.g. for driving other reactions (“chemical oven”) or for applications in the field of joining (“reactive joining”). A distinctive feature of the self-propagating reaction is that the process is not only determined by the choice of reactants but also by their relative arrangement, shape and size.

The present work investigates for the case of reactive multilayers comprising Ruthenium and Aluminum how the characteristics of the reaction (propagation speed, ignition, reaction temperature and product phases) can be modified by adding a third element. It is shown that the choice of the element and the arrangement of the layers open new opportunities for designing the reaction. By a combination of simulations and key experiments, the role of reaction characteristics for the application of reactive joining is demonstrated.

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	vii
Abkürzungsverzeichnis.....	viii
Symbole.....	viii
Abkürzungen.....	x
Einleitung.....	1
Zur Positionierung dieser Arbeit.....	1
1    Reaktivsysteme.....	2
1.1    Selbstfortschreitende Reaktionen.....	2
1.2    SHS in Metall/Metall-Systemen.....	3
1.2.1    Morphologie.....	3
1.2.2    Kritische Dimension.....	5
1.2.3    Energiedichte.....	6
1.2.4    Adiabatische Reaktionstemperatur.....	8
1.2.5    Reaktionsfrontgeschwindigkeit.....	10
1.2.6    Zündtemperatur.....	17
1.2.7    Produktphasen.....	18
1.2.8    Anwendungen.....	18
2    Material und Probedesign.....	20
2.1    Auswahlkriterien.....	20
2.2    Stoffsysteme.....	21
2.2.1    Das System Ru-Al.....	21
2.2.2    SHS-Reaktionen in Ru/Al.....	23
2.2.3    Ru-Al-X (X = Ni, Pt, Ti, Hf).....	24
2.3    Schichtaufbau.....	30

3	Herstellung .....	34
3.1	Schichtabscheidung .....	34
3.2	Charakterisierung as-deposited .....	36
4	SHS und Phasenbildung .....	43
4.1	Zündverhalten und Kalorimetrie .....	43
4.1.1	Versuchsaufbau Zündtemperaturbestimmung .....	43
4.1.2	Binäre Ru/Al-Multischichten .....	44
4.1.3	Ternäre Ru/Al/X-Multischichten .....	51
4.2	Reaktionsfrontgeschwindigkeit und -temperatur .....	64
4.2.1	Versuchsaufbau .....	65
4.2.2	Binäre Ru/Al-Multischichten .....	66
4.2.3	Ternäre Ru/Al/X-Multischichten .....	70
4.3	Morphologie und Mikrostruktur .....	72
4.3.1	Reaktionsprodukte .....	72
4.3.2	Morphologie .....	80
4.4	Zusammenfassung .....	96
5	Simulation .....	100
5.1	Überblick .....	100
5.2	Simulation der SHS-Reaktion in Ru/Al-Multilagern .....	101
5.2.1	Physikalische Eigenschaften und Homogenisierung .....	101
5.2.2	Modell .....	106
5.2.3	Simulationsergebnisse .....	110
5.3	Temperaturverteilung im Fügespalt .....	117
5.3.1	Physikalische Eigenschaften .....	117
5.3.2	Modell .....	118

## Inhaltsverzeichnis

---

5.3.3	Simulationsergebnisse.....	120
5.4	Zusammenfassung.....	123
6	Ausblick - SHS-Reaktionen in Wärmesenken .....	124
6.1	Durchlaufversuche .....	124
6.2	Reaktives Fügen von Polymer .....	128
6.3	Zusammenfassung.....	130
7	Fazit.....	131
	Abbildungsverzeichnis .....	132
	Tabellenverzeichnis .....	141
	Anhang A - Phasendiagramme.....	143
	Anhang B - Charakterisierungsmethoden .....	148
	Anhang C - Ratenbestimmung .....	150
	Anhang D - Berechnung der Mischungsenthalpie .....	152
	Literaturverzeichnis .....	155

## Danksagung

Ich danke Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich für die Möglichkeit, meine Dissertation unter seiner Aufsicht zu verfassen. Die Zeit an seinem Lehrstuhl, die schon während meines Studiums begonnen hat, war reich an Erfahrungen und sowohl in wissenschaftlicher, als auch in persönlicher Sicht, angenehm und lehrreich.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke auch meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe, die über all die Jahre mit Rat und Tat und einer angenehmen Arbeitsatmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorzuheben möchte ich dabei diejenigen, mit denen ich im Laufe der Zeit das Büro teilen durfte: Karsten, Thomas, Nadine und Isabella. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Karsten Woll für wertvolle Diskussionen. Ich danke ebenfalls Herrn Dr.-Ing. Peter Leibenguth, Herrn Dr.-Ing Benjamin Bax und Herrn Dr.-Ing. Sebastian Suarez für die Durchführung von TEM-Untersuchungen im Verlauf meiner Arbeit. Herrn Sebastian Slawik gilt mein Dank für die kompetente Unterstützung am Röntgendiffraktometer. Ich danke auch Frau Ines Blatter für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Herrn Dr.-Ing. Michael Stüber und Herrn Stefan Zils vom Karlsruher Institut für Technologie gilt mein Dank für die Herstellung der ternären Ru/Al/Ni-Multilagen. Frau Isabella Gallino, PhD, vom Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe an der Universität des Saarlandes danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen und die Ratschläge zu Interpretation und Auswertung. Ich danke auch Herrn Henning Völm und Herrn Günter Marchand vom Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik und Mikroaktorik an der Universität des Saarlandes für ihre tatkräftige Unterstützung und Prozessoptimierung bei der Probenherstellung.

Ich danke meinen Korrekturlesern Karsten, Leander, Sebastian Slawik, Sebastian Suarez und Nadine.

Schließlich gilt mein Dank auch den Menschen, die mich im Leben immer unterstützt haben: Meinen Eltern und meinen Freunden.

## Abkürzungsverzeichnis

### Symbole

$a$	Formparameter der Gaußkurve
$a_i, b_i$	Koeffizienten der Wechselwirkungsparameter der Mischungsenthalpie
$\alpha$	Thermische Diffusivität
$A$	Dimensionsloser Arrhenius-Vorfaktor
$\beta_n$	Eigenwerte der Fourierreihe des Konzentrationsprofils
$B, B^*$	Empirische Faktoren im Modell nach Gavens
$C$	normierte Konzentrationsvariable
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$
$c_i^{I/II}$	Konzentration der Komponente $i$ im Simulationsbereich I/II
$C_p^{(i)}$	Isobare molare Wärmekapazität (der Komponente $i$ )
$c_p^{(i)}$	Isobare spezifische Wärmekapazität (der Komponente $i$ )
$\delta$	Viertel Bilayerdicke
$D$	Gesamtschichtdicke
$D_0$	Arrhenius-Vorfaktor der Diffusivität
$D_k$	Dicke der Fügekomponenten in der Simulation
$d_i$	Schichtdicke der Komponente $i$
$\varepsilon$	Emissionsfaktor
$f_l$	Volumenanteil flüssiger Phase
$\gamma$	Schichtdickenverhältnis in äquimolaren binären Multilagen
$g$	Wärmeverlustkoeffizient
$\eta$	Reaktionsumsatz
$H$	Enthalpie
$\Delta H_f$	Standardbildungsenthalpie einer Produktphase
$\Delta h_f$	Volumenbezogene Enthalpieänderung der SHS-Reaktion
$\Delta H^{\text{liquidus}}$	Mischungsenthalpie einer Schmelze mit Konzentration der Liquiduslinie
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie
$\Delta H_{\text{mix}}$	Mischungsenthalpie
$\Delta H_{\text{rxn}}$	Enthalpieänderung einer SHS-Reaktion

## Abkürzungsverzeichnis

---

$k$	Wärmeleitfähigkeit
$k_{(j)}^{(i)}$	Wärmeleitfähigkeit (der Komponente $i$ im Aggregatzustand $j$ )
$k_{\parallel/\perp}$	effektive Wärmeleitfähigkeit parallel/senkrecht zur Multilagenstruktur
$k_n$	Koeffizienten der Fourierreihe des Konzentrationsprofils
$\Lambda$	Bilayerdicke
$L$	Länge der Reaktivfolie in der FE-Simulation
$L_i$	Wechselwirkungsparameter der Mischungsenthalpie
$Le$	Lewis-Zahl
$m_{(i)}$	Masse (der Komponente $i$ )
$\mu_i$	Massenanteil der Komponente $i$
$M_i$	Molare Masse der Komponente $i$
$n_i$	Stoffmenge der Komponente $i$
$q$	Reaktionswärme
$Q$	Aktivierungsenergie
$R$	allgemeine Gaskonstante
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$\rho_{(i)}$	Dichte (der Komponente $i$ )
$\bar{\rho}$	Mittlere Dichte
$S_{v,r}$	Volumenbezogene spezifische reaktive Grenzfläche
$\sigma_c$	Breite des simulierten Konzentrationsgradienten der Reaktionsfront
$\sigma_r$	Breite des simulierten Wärmefreisetzungsprofils der Reaktionsfront
$\Theta$	Beugungswinkel
$T$	Temperatur
$T_0$	Ausgangstemperatur
$T_{ad}$	Adiabatische Reaktionstemperatur
$T_{ig}$	Zündtemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_r$	Reaktionstemperatur
$U$	Signal des Photodetektors
$v$	Reaktionsfrontgeschwindigkeit
$v_i$	Volumenanteil der Komponente $i$
$V_{(i)}$	Volumen (der Komponente $i$ )

## Abkürzungsverzeichnis

---

w	Formparameter der Gaußkurve
$\omega$	Dicke der Intermixingzone an einer Phasengrenze
$x_A, x_B$	Molenbrüche der Komponenten A und B
$x_c$	Maximumposition der Gaußkurve

## Abkürzungen

at.-%	Atomprozent
a.u.	arbitrary units (willkürlich Einheit)
DC	Direct current
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Differential scanning calorimetry
EBSD	Electron backscatter diffraction
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
FD	Finite Differenzen
FE	Finite Elemente
FIB	Focused ion beam
Gew.-%	Gewichtsprozent
hdp	hexagonal dichtest gepackt
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
MD	Molekulardynamik
P1, P2	Periode 1, respektive 2
PP	Polypropylen
PVD	Physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RF	Radio frequency
RT	Raumtemperatur
S1, S2	Stapelsequenz 1, respektive 2
SHS	Self-propagating high-temperature synthesis
STEM	Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TKD	Transmission Kikuchi Diffraction

## Einleitung

### Zur Positionierung dieser Arbeit

Die selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese („self-propagating high-temperature synthesis“, SHS) stellt ein Teilgebiet der reaktiven Syntheseverfahren für intermetallische und keramische Werkstoffe dar. Während die Mehrzahl der metallurgischen Verfahren auf Energiezufuhr von außen basiert, ist es charakteristisch für den SHS-Prozess, dass die benötigte Prozesswärme überwiegend oder vollständig aus der exothermen Reaktion der Phasenbildung selbst bezogen wird. Die Form, Größe und Anordnung der Ausgangsstoffe kontrollieren die Reaktion und sind damit von grundlegender Bedeutung. Überwiegend verwendet werden Pulvermischungen und Multilagen. Erstere zeichnen sich durch geringe technologische Anforderungen und gute Skalierbarkeit aus, während letztere weniger Freiheitsgrade in der Gestalt haben und daher besser für die Studie metallphysikalischer Mechanismen geeignet sind. Obwohl in solchen reaktiven Multilagen bereits zahlreiche Materialkombinationen, darunter überwiegend Aluminide, untersucht wurden, handelt es sich dabei fast ausschließlich um binäre Systeme aus alternierenden Schichten zweier Metalle (elementar oder legiert). Die Freiheitsgrade eines solchen Reaktivsystems sind Materialkombination, Zusammensetzung und Bilayerdicke. Über diese drei Designparameter sind die wesentlichen Eigenschaften der SHS-Reaktion weitgehend festgelegt.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, durch die Einführung einer dritten Komponente, den Raum der Designparameter reaktiver metallischer Multilagen zu erweitern. Dabei wird mit der Stapelfolge ein zusätzlicher Parameter eingeführt. Den Ausgangspunkt bilden binäre Ru/Al-Multilagen, die durch gezielt ausgewählte dritte Komponenten zu ternären Ru/Al/X-Multilagen ( $X = \text{Pt, Ni, Ti, Hf}$ ) erweitert werden. Es wird erwartet, dass sich neue Eigenschaftskombinationen der SHS-Reaktion einstellen lassen und aus Vergleichen verschiedener ternärer Systeme untereinander Erkenntnisse über zugrundeliegende metallphysikalische Mechanismen selbstfortschreitender Reaktionen erlangt werden. Diese können auch über die hier betrachteten Systeme hinaus relevant sein und neue Impulse im Forschungsgebiet setzen.

# 1 Reaktivsysteme

## 1.1 Selbstfortschreitende Reaktionen

Unter selbstfortschreitenden Reaktionen zwischen zwei oder mehr Stoffen versteht man in Anlehnung an die Literatur solche, die sich nach einer lokal begrenzten Aktivierung („Zündung“) alleine aufgrund der freigesetzten Reaktionswärme selbst erhalten können („self-sustained reactions“) und sich in Form einer Reaktionsfront durch die Mischung der Ausgangsstoffe ausbreiten [1]. Ein wesentliches Merkmal dieser Reaktionen ist die starke Kopplung von Wärmefreisetzung und Wärmetransport. Die Ausgangsstoffe liegen in der Regel, aber nicht ausschließlich, in fester Form vor und können sowohl reine Elemente als auch Verbindungen sein. Vom Standpunkt der Anwendung bieten derartige Reaktionen zweierlei Nutzen. Zum einen können sie durch die freigesetzte Reaktionswärme lokal hohe Temperaturen erzeugen. Zum anderen können sie für die Synthese spezieller Produktphasen genutzt werden, weshalb man auch von „self-propagating high-temperature synthesis“ (SHS) oder „combustion synthesis“ spricht. Die bekannteste SHS-Reaktion ist wohl die Thermitreaktion einer Pulvermischung von Eisenoxid und Aluminium, die auch heute noch zum Verschweißen von Schienenstücken im Gleisbau angewendet wird. Alternativ zur lokalen Zündung mit anschließender Reaktionsfront kann die Reaktion auch durch schnelles globales Erhitzen des gesamten Volumens erfolgen. Man spricht in diesem Fall von „thermal explosion“ oder „simultaneous combustion“.

Die Beschreibung von SHS zur gezielten Synthese einer intermetallischen Phase geht auf Merzhanovs Experimente aus den 1960er Jahren zur Erzeugung von Titanborid aus einer gepressten Pulvermischung der Elemente zurück [2]. Merzhanovs Arbeiten gelten als der Startschuss für die systematische Untersuchung von SHS-Reaktionen als eigenes Forschungsfeld. In der Folge wurden wesentliche Arbeiten auf diesem Gebiet von russischen, amerikanischen und japanischen Gruppen unter Einbeziehung von theoretischen Konzepten aus der Verbrennungslehre geleistet. Eine vollständige Übersicht über dieses Forschungsgebiet zu geben, übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, daher sei an dieser Stelle auf die zahlreichen Übersichtsartikel mit unterschiedlichen Schwerpunkten verwiesen. Während frühe Artikel den

## 1. Reaktivsysteme

---

Schwerpunkt auf mikroskaligen Pulversystemen und den metallphysikalischen Grundlagen der Reaktion haben (z.B. [1], [3]–[6]), geht der Trend in jüngerer Vergangenheit in Richtung nanoskaliger Systeme aus Multilagen (Metall-Metall-Reaktionen, [7]–[9]) und Pulvern (Nanothermite [8], [10]). Die Artikel von Moore und Feng ([6]) sowie von Merzhanov und Borovinskaya ([11]) geben einen umfassenden historischen Überblick. Varma *et al.* geben unter anderem einen ausführlichen Überblick über technologische Aspekte von SHS in Pulversystemen [12]. Rogachev ([7]) und Adams ([9]) legen besonderes Augenmerk auf Multilagensysteme, die auch im Fokus dieser Arbeit stehen.

### 1.2 SHS in Metall/Metall-Systemen

Reaktivsysteme werden durch charakteristische Parameter bestimmt:

- Morphologie der Ausgangsstoffe
- Kritische Dimension
- Energiedichte
- Adiabatische Reaktionstemperatur
- Geschwindigkeit der Reaktionsfront
- Zündverhalten
- Reaktionsprodukte

Im Folgenden sollen diese Parameter mit besonderem Blick auf Multilagen und Metall/Metall-Systeme diskutiert werden.

Anmerkung zur verwendeten Notation: Ein Schrägstrich („/“) zeigt an, dass es sich um ein reaktives Ensemble (hier i.d.R. Multilagen) handelt (z.B. Ni/Al, Co/Al, Ru/Al). Ein Bindestrich („-“) zwischen den Elementen wird verwendet, wenn auf das Materialsystem Bezug genommen wird (z.B. bei der Diskussion von binären und ternären Phasendiagrammen).

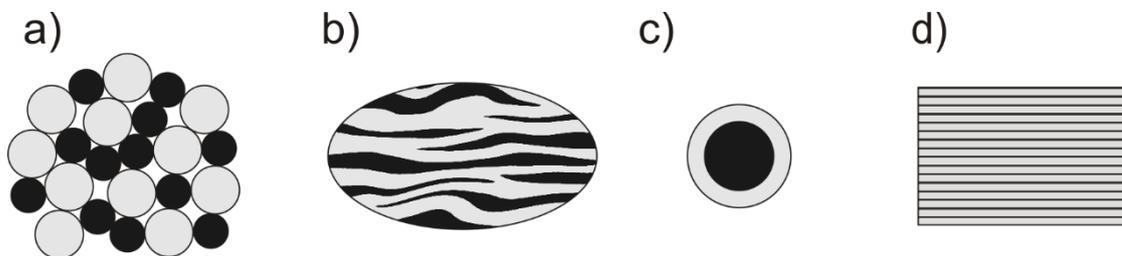
#### 1.2.1 Morphologie

Die Morphologie des Reaktivsystems beschreibt die Gestalt, Größe und relative Anordnung der Ausgangsstoffe zueinander. Eine selbstfortschreitende Reaktion in kondensierter Materie ist durch das Verhältnis von Wärme- und Stofftransport bestimmt, weswegen der Morphologie

## 1. Reaktivsysteme

---

eine entscheidende Rolle zukommt. Der Wärmetransport erfolgt überwiegend durch Wärmeleitung, welche durch die relative Anordnung der beteiligten Phasen nur vergleichsweise schwach beeinflusst wird (vor allem, wenn alle Phasen metallisch sind). Eine hohe Reaktionsrate, begrenzt durch Stofftransport an Phasengrenzen, erfordert dagegen eine hohe Dichte von Phasengrenzflächen. Einige Beispiele sind in Abbildung 1-1 gegeben. Mischungen elementarer Pulver (Abbildung 1-1 a)) waren die ersten Reaktivsysteme, die von Merzhanov zur Synthese von Titanborid aus den Elementen genutzt wurden [13]. Die hohe Verfügbarkeit geeigneter Pulver und der simple Herstellungsprozess (Mischen, Pressen) der reaktiven Probekörper ist ein bedeutender Vorteil dieser Morphologie. Der wesentliche Teil der Grundlagenforschung zu SHS wurde daher an Pulvermischungen durchgeführt, bevor in den 1990er Jahren auch SHS-Reaktionen in PVD-Multilagen realisiert wurden [14], [15]. Zweiphasige Partikel mit lamellarer Substruktur (Abbildung 1-1 b)) können aus elementaren Pulvern durch mechanische Aktivierung in einer Kugelmühle hergestellt werden [16], [17]. Der Mahlprozess soll die Komponenten dabei gleichzeitig zerkleinern und ihre Kontaktfläche vergrößern, ohne jedoch die vorzeitige Bildung von Produkt- oder Zwischenphasen zu verursachen. Ebenfalls möglich, aber anspruchsvoll in der Herstellung, sind zweiphasige Kern-Schale-Partikel (Abbildung 1-1 c)) [17]. Theoretisch denkbar wäre eine nahezu beliebige Vielfalt von SHS-fähigen Morphologien; die Grenzen liegen allerdings in der praktischen Herstellbarkeit. Multilagen, wie in Abbildung 1-1 d) gezeigt, lassen sich mechanisch ([18]–[20]) oder durch Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD, [9]) herstellen. Vor allem letztere zeichnen sich durch einen streng definierten Aufbau ohne Porenvolumen aus und eignen sich damit sehr gut für grundlegende Untersuchungen von SHS-Reaktionen, weshalb sie auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommen.



**Abbildung 1-1:** Mögliche Anordnungen reaktiver Metall/Metall-Systeme in Form von a) loser Pulvermischung, b) lamellarer Partikel durch Kugelmahlen, c) Kern-Schale-Partikel und d) Multilagen.

Die Mehrzahl der in der Literatur veröffentlichten Arbeiten dazu basiert auf binären Multilagen aus elementaren oder legierten Metallen [9]. Mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten ternären Multilagen wird die Anordnung (Stapelfolge) der Phasen zu einem weiteren Designparameter, dessen Effekte auf das SHS-Verhalten bisher noch nicht systematisch untersucht worden sind.

### 1.2.2 Kritische Dimension

Eng mit der Morphologie verbunden ist die kritische Dimension. Sie ist ein Maß für die Weglänge, die die Atome zur vollständigen Reaktion zurücklegen müssen. Zusammen mit der Morphologie beeinflusst die kritische Dimension maßgeblich das Wechselspiel von Wärmefreisetzung und Wärmeleitung und damit die makroskopische Reaktionsrate. Im Fall von Multilagen wird die Bilayerdicke  $\lambda$  angegeben, bei Partikelmischungen (Abbildung 1-1 a)) der Durchmesser und das Größenverhältnis der Ausgangsstoffe. In komplexeren Morphologien (Abbildung 1-1 b)) ist die Angabe der kritischen Dimension nicht mehr intuitiv möglich und es existiert noch keine universelle Herangehensweise. Da sich jede dreidimensionale Mikrostruktur durch vier stereologische Grundparameter (Volumenanteil, spezifische Grenzfläche, spezifisches Integral der mittleren Krümmung, spezifisches Integral der totalen Krümmung) vollständig beschreiben lässt ([21]), wäre ein bildanalytischer Ansatz eine denkbare Lösung für dieses Problem. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt jedoch auf PVD-Multilagen, so dass eine Beschreibung über die Bilayerdicke  $\lambda$  an dieser Stelle genügt. Mit zwei Phasengrenzen je Bilayer ergibt sich für die volumenbezogene spezifische reaktive Grenzfläche  $S_{v,r}$  binärer Multischichten

$$S_{v,r} = \frac{2}{\lambda} \quad (1)$$

Im Kontext dieser Arbeit bezieht  $S_{v,r}$  nur die Phasengrenzflächen zwischen den Edukten der SHS-Reaktion. Korngrenzen und der Rand der Probe sind daher ausgeschlossen. Üblicherweise liegen die kritischen Dimensionen von PVD-Multilagen im Bereich von 10 nm bis 500 nm ( $S_{v,r}$  zwischen 4 und 200  $\mu\text{m}^{-1}$ , [9]), bei mechanisch hergestellten Multilagen auch bis einige Mikrometer [18]–[20].

### 1.2.3 Energiedichte

Die Energiedichte eines Reaktivsystems ergibt sich aus der Kombination und dem Verhältnis der Ausgangsstoffe. Sie ist eine rein thermodynamische Größe und wird im metallphysikalischen Kontext meist auf die Stoffmenge bezogen (kJ pro Mol Atome), unter technologischen Gesichtspunkten aber auch auf das Volumen der Ausgangsstoffe oder die Masse. Die maximal freisetzbare Energie ergibt sich aus der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f$  der Produktphase. Sie wird durch Abweichungen von der idealen Zusammensetzung und durch eventuell bei der Herstellung des Reaktivsystems ablaufende Prozesse der Durchmischung (Diffusion) und Teilreaktionen an den Phasengrenzen reduziert. Tabelle 1-1 gibt einen Überblick über einige Reaktionen, die erwiesenermaßen oder aufgrund ihrer Bildungswärme wahrscheinlich SHS-fähig sind. Aus Vergleichen verschiedener Arbeiten folgert Weihs, dass SHS-Reaktionen in Multilageneinrichtungen ein Minimum von ca. 30 kJ/(mol Atome) erfordern [22]. Ein ähnliches empirisches Limit wird für Pulversysteme angegeben [1]. Obwohl diese Überlegungen, basierend auf der Energiedichte kinetische Aspekte der Reaktion vernachlässigen, erlauben sie doch eine erste Abschätzung und können als Faustregel betrachtet werden.

In der Realität kann die effektive Energiedichte (und damit die erreichbare Reaktionstemperatur) geringer ausfallen, als es die Bildungsenthalpie der Reaktion erlaubt. Mögliche Ursachen dafür sind:

- (1) Abweichungen von der idealen Stöchiometrie der Produktphase
- (2) Unvollständige Reaktion
- (3) Herstellungsbedingte Bildung von Produktphasen oder Durchmischung der Ausgangsstoffe an den reaktiven Grenzflächen

Zu (1): Die Einstellung der exakten Zusammensetzung kann, je nach Herstellungsmethode, unterschiedlich aufwendig sein und erfolgt immer im Rahmen experimenteller Genauigkeiten (z.B. Fehler beim Abwiegen von Pulver, Verluste bei dessen Handhabung, Bestimmung von Abscheideraten in PVD-Verfahren). Umgekehrt lässt sich die Reaktionstemperatur auch gezielt durch eine leichte Variation der Zusammensetzung oder die Beimischung fertiger Produktphase senken [23].

## 1. Reaktivsysteme

**Tabelle 1-1:** Thermodynamische Daten für ausgewählte Reaktion, die nachgewiesenermaßen oder wahrscheinlich SHS-fähig sind, entnommen aus [22].

<b>Reaktion</b>	<b>Bildungswärme <math>\Delta H_f</math> (kJ/(mol Atome)</b>	<b>Adiabatische Reaktionstemperatur <math>T_{ad}</math> (°C)</b>	<b>Aggregatzustand bei <math>T_{ad}</math></b>
Ti + 2B → TiB <sub>2</sub>	-108	2920	fest & flüssig
Zr + 2B → ZrB <sub>2</sub>	-108	3000	fest & flüssig
Hf + 2B → HfB <sub>2</sub>	-110	3370	fest & flüssig
V + 2B → VB <sub>2</sub>	-68	2297	fest
Nb + 2B → NbB <sub>2</sub>	-72	2282	fest
Ta + 2B → TaB <sub>2</sub>	-63	2400	fest
Ti + C → TiC	-93	3067	fest & flüssig
Zr + C → ZrC	-104	3417	fest & flüssig
Hf + C → HfC	-105	3830	fest & flüssig
V + C → VC	-50	1957	fest
Nb + C → NbC	-69	2698	fest
Ta + C → TaC	-72	2831	fest
5Ti + 3Si → Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-72	2120	fest & flüssig
5Zr + 3Si → Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-72	2250	fest & flüssig
5Hf + 3Si → Hf <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-70	2200	fest & flüssig
5V + 3Si → V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-58	1519	fest
5Nb + 3Si → Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-57	2060	fest
5Ta + 3Si → Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-42	1547	fest
2Ni + Si → Ni <sub>2</sub> Si	-48	1306	fest & flüssig
Ti + Al → TiAl	-36	1277	fest
Zr + Al → ZrAl	-45	1480	fest & flüssig
Hf + Al → HfAl	-46		
Ni + Al → NiAl	-59	1639	fest & flüssig
Pd + Al → PdAl	-92	2380	flüssig
Pt + Al → PtAl	-100	2800	flüssig

Zu (2): Unvollständiger Reaktionsumsatz tritt auf, wenn für die gegebene Größe der eingesetzten Stoffe nicht genug Zeit bei ausreichend hoher Temperatur zur Verfügung steht. Dies kann beispielsweise in Pulvermischungen durch zu große Partikeldurchmesser geschehen oder durch zu schnelle Wärmeabfuhr an die Umgebung verursacht werden.

Zu (3): Eine SHS-fähige Mischung erfordert einen engen Kontakt der beteiligten Phasen mit hoher Grenzflächendichte. Je nach Herstellungsverfahren kann es dabei zu einer unerwünschten Durchmischung oder Phasenbildung an den Grenzflächen kommen, wodurch ein Teil der maximal verfügbaren Reaktionswärme freigesetzt wird und nicht mehr nutzbar ist. Bei

Verfahren der mechanischen Aktivierung, wie dem Kugelmahlen, kann dies durch zu lange Dauer und Intensität der Verarbeitung geschehen [24]. Die Abscheidung von Multischichten mittels des auch in dieser Arbeit eingesetzten Magnetronspüters führt ebenfalls zu einer gewissen Durchmischung an den Grenzflächen der einzelnen Schichten. Das Ausmaß hängt von der Materialpaarung, der Reihenfolge und den Prozessbedingungen ab [25]. In Abschnitt 3.2 wird für den Fall von Al-Pt-Grenzflächen der Effekt der Abscheidereihenfolge aufgezeigt werden. Typische Werte für die Dicke der durchmischten Zone liegen im einstelligen nm-Bereich ([25]), können in Ausnahmefällen (Al-Pt) aber auch über 10 nm betragen und sind dann mit elektronenmikroskopischen Methoden direkt abbildbar [26]. Dünnere Zonen in PVD-Multilagern lassen sich nur schwer direkt beobachten. Hier kommt meist ein indirekter Ansatz mit Hilfe der thermischen Analyse zum Einsatz. Unter der Annahme, dass die Dicke der durchmischten Zone  $\omega$  (Intermixing) unabhängig von der Dicke der abgeschiedenen Schichten ist, wird kalorimetrisch die Reaktionswärme  $\Delta H_{rxn}$  bei festgelegter Zusammensetzung als Funktion der Bilayerdicke  $\Lambda$  gemessen und  $\omega$  durch Anpassung der Funktion

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_f \times \left(1 - \frac{2\omega}{\Lambda}\right) \quad (2)$$

an die gemessenen Daten bestimmt [27]. Ein anderer Ansatz wurde von Buchanan *et al.* gewählt, die das Intermixing an Bilagern (5-20 nm je Lage) bestehend aus Aluminium und einem Übergangsmetall mittels Röntgenreflektometrie bestimmt haben [25]. Die Schichten wurden mit DC-Magnetronspütern hergestellt. Auch hier wurde ein Einfluss der Reihenfolge festgestellt. Werte für das Intermixing variierten dabei zwischen 0,1 nm (Al auf Ta) und 16,8 nm (Cu auf Al) bei jeweils identischen Prozessparametern.

### 1.2.4 Adiabatische Reaktionstemperatur

Aus der Energiedichte lässt sich die adiabatische Reaktionstemperatur  $T_{ad}$  ableiten. Sie entspricht der Temperatur, die das Reaktionsprodukt erreicht, wenn die Bildungsenthalpie der Produktphase vollständig zu dessen Erwärmung eingesetzt würde. Sie stellt ein oberes Limit für die erreichbare Reaktionstemperatur dar. Die hohen Heizraten selbstfortschreitender Reaktionen erlauben es oft (jedoch nicht immer), Wärmeverluste an die Umgebung zu vernachlässigen, so dass Temperaturen nahe  $T_{ad}$  erreicht werden. Im einfachsten Fall gilt für

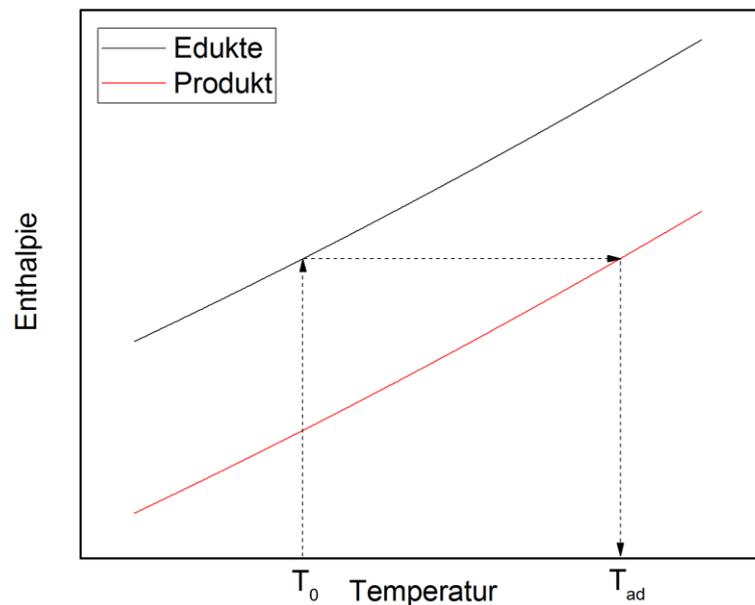
## 1. Reaktivsysteme

---

eine Reaktion, die bei  $T_0$  startet und ein vollständig festes Reaktionsprodukt mit der isobaren Wärmekapazität  $C_p$  bildet:

$$\Delta H_f(T_0) = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(\text{Produkt}) dT \quad (3)$$

Wie in Gleichung (3) zu sehen ist, hängt die adiabatische Reaktionstemperatur von der Starttemperatur  $T_0$  der Reaktion ab. Da Bildungswärmen üblicherweise als Standardbildungsenthalpien für  $T = 298 \text{ K}$  tabelliert sind, wird  $T_{ad}$  auf diese Temperatur bezogen. In Tabelle 1-1 sind Werte für  $T_{ad}$  für ausgewählte SHS-fähige Systeme angegeben. Eine graphische Methode basierend auf den Temperatur-Enthalpie-Funktionen der Edukte und Produkte ist in Abbildung 1-2 dargestellt.



**Abbildung 1-2:** Schematische Darstellung zur Ermittlung der adiabatischen Temperatur einer selbstfortschreitenden Reaktion nach [1].

Erreicht das Reaktionsprodukt teilweise den flüssigen Zustand, erweitert sich Gleichung (3) um einen Term für den Anteil  $f_l$  an gebildeter Schmelze und die zugehörige Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$ . Die adiabatische Reaktionstemperatur entspricht dabei dem Schmelzpunkt der Produktphase.

$$\Delta H_f(T_0) = \int_{T_0}^{T_m} C_p(\text{Produkt}) dT + f_l \Delta H_m \quad (4)$$

Für den Fall, dass das Reaktionsprodukt vollständig schmilzt ( $f_i = 1$ ) und darüber hinaus erwärmt wird, ist Gleichung (4) um ein weiteres Integral zu erweitern.

$$\begin{aligned} \Delta H_f(T_0) = & \int_{T_0}^{T_m} C_p(\text{Produkt, fest}) dT + \Delta H_m \\ & + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(\text{Produkt, flüssig}) dT \end{aligned} \quad (5)$$

Für weitere Phasenübergänge oder mehrphasige Reaktionsprodukte wären die entsprechenden Terme analog dazu einzufügen. Eine vollständige Diskussion kann unterschiedlichen Übersichtsartikeln entnommen werden [1], [4], [28].

### 1.2.5 Reaktionsfrontgeschwindigkeit

Die Ausbreitung der Reaktionsfront ist das offensichtlichste Merkmal einer SHS-Reaktion und hat von Beginn an die Aufmerksamkeit von Forschern auf sich gezogen. Der schematische Aufbau einer SHS-Reaktionsfront ist in Abbildung 1-3 dargestellt. In ihr führt die exotherme Reaktion zu hohen Heizraten (beispielsweise  $\sim 10^6$  K/s in nanoskaligen Ni/Al-Multilagen [29], [30]) auf engem Raum ( $< 100 \mu\text{m}$  für vergleichbare Ni/Al-Multilagen, [31]).

Verglichen mit Multilagen ist in Pulversystemen der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Partikelgröße weniger eindeutig, da hier zusätzliche Freiheitsgrade wie Größenverteilung der Partikel, Grad der Durchmischung und die Porosität des Grünkörpers eine Rolle spielen. Der Artikel von Rice ([3]), enthält eine ausgiebige Analyse dieser komplexen Sachverhalte, die jedoch nicht auf reaktive Multischichten übertragbar sind und daher an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden. Nachfolgend werden die wesentlichen Aspekte von Reaktionsfronten in metallischen Multilagen diskutiert.

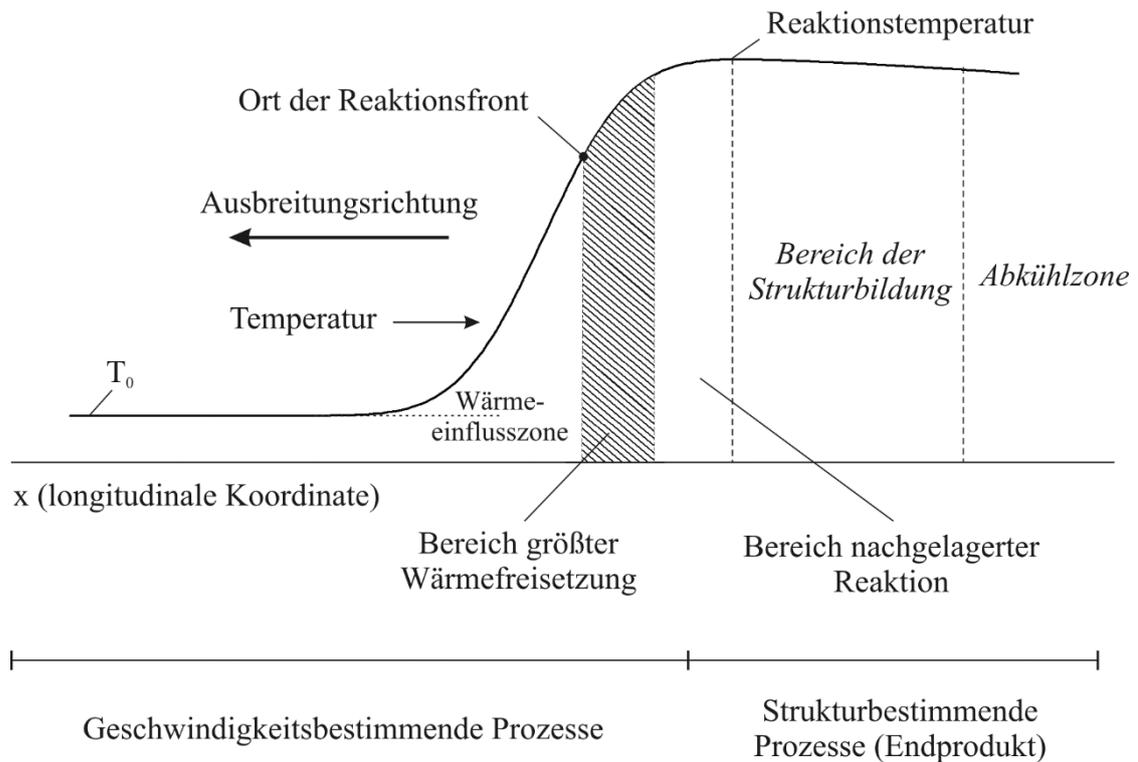
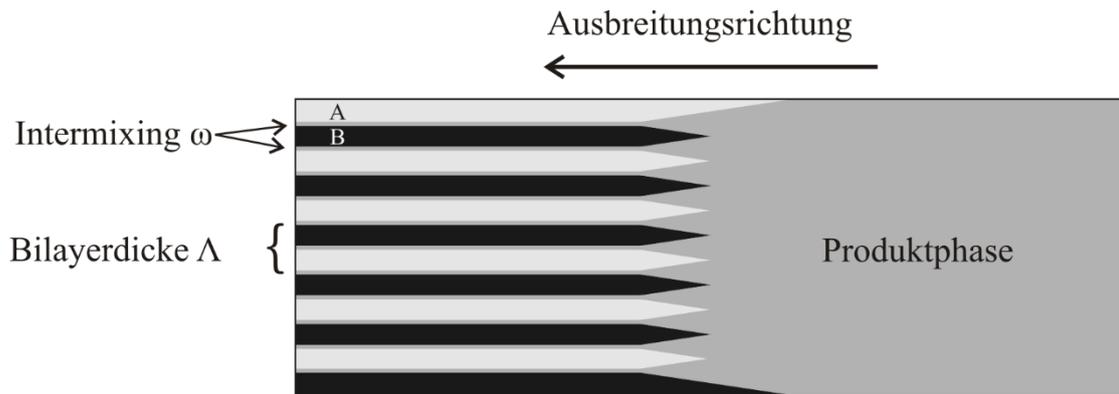


Abbildung 1-3: Schematischer Aufbau einer SHS-Reaktionsfront (adaptiert von [11]).

### Rolle des Schichtaufbaus

Im Vergleich zu Pulvern ist die Geometrie von PVD-Multilagen deutlich schärfer festgelegt und präziser steuerbar, was sie zu idealen Modellmaterialien für die Erforschung selbstfortschreitender Reaktionen macht. Bei festgelegter Zusammensetzung sind die Bilayerdicke  $\lambda$  und das Intermixing  $\omega$  die wesentlichen Parameter. Abbildung 1-4 zeigt das Schema einer SHS-Reaktion in einer A/B-Multilage mit konstantem  $\lambda$  und  $\omega$ .



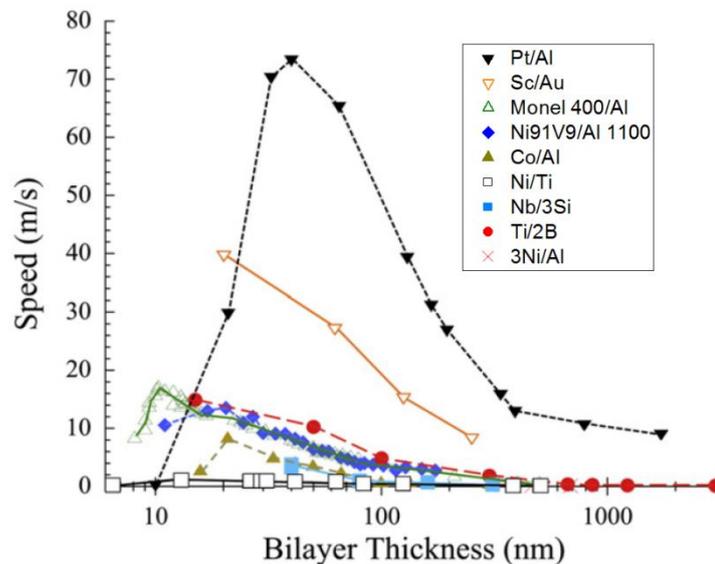
**Abbildung 1-4:** Schema einer A/B-Multilage mit SHS-Reaktionsfront.

Der typische Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit  $v$  und  $\Lambda$  ist in Abbildung 1-5 zu erkennen. Mit abnehmender Bilayerdicke nimmt die Geschwindigkeit zunächst zu, was mit der Verkürzung der nötigen Wege für den Stofftransport erklärt werden kann. Bei kleinen Bilayerdicken erreicht die Geschwindigkeit ein Maximum und fällt danach steil ab bis keine SHS-Reaktion mehr möglich ist. Dieser Effekt wird mit dem Intermixing an den Phasengrenzflächen erklärt, welches die effektive Energiedichte gemäß Gleichung (2) reduziert [27]. Je nach System liegt dieses Maximum bei Bilayerdicken zwischen 10 und 50 nm [9]. Die meisten Metall/Metall-Systeme erreichen in freistehenden Folien Geschwindigkeiten von ca. 10 m/s (Ni/Al, Co/Al, Ru/Al), im Fall von Pt/Al jedoch bis zu 90 m/s (Abbildung 1-5). In Anwesenheit starker Wärmesenken nimmt die Geschwindigkeit ab, wobei der typische Verlauf erhalten bleibt [26]. Ein ähnlicher Effekt lässt sich durch den Zusatz inerter Komponenten erreichen, z.B. Produktphase ( $\text{TiB}_2$  zu Ti/2B-Mischungen, [13]) Exzess einer Komponente (Überschüssiges Ruthenium in Ru/Al-Multilagen) oder andere Phasen, die nicht an der Reaktion teilnehmen (Kupfer zwischen Nickel-Schichten in Ni/Al-Multilagen, [32]). Sind die Wärmeverluste zu stark, kommt die Reaktion zum Erliegen oder kann erst gar nicht gezündet werden. Für Ni/Ti wurde nachgewiesen, dass die Reaktionsfront in Anwesenheit von

## 1. Reaktivsysteme

---

Luftsauerstoff schneller verläuft, als im Vakuum, was auf eine erhöhte Temperatur infolge einer überlagerten Oxidationsreaktion zurückgeführt wurde [33].



**Abbildung 1-5:** Verlauf der Reaktionsfrontgeschwindigkeit  $v$  in verschiedenen reaktiven metallischen Multischichten als Funktion der Bilayerdicke, aus [9].

### Modelle

Historisch betrachtet wurden Modelle für SHS-Reaktionen in Pulversystemen aus Konzepten der Verbrennungslehre abgeleitet [34]. Darauf aufbauend wurden später, insbesondere für metallische Multilagen, eigene empirische und analytische Modelle entwickelt, mit denen Temperatur und Bewegung der Reaktionsfront beschrieben werden konnten [35]. Idee der Modellierung ist es, einen Zusammenhang zwischen experimentell erfassbaren Daten (Geschwindigkeit und Temperatur der Reaktionsfront, „Makrokinetik“) und den zugrundeliegenden physikalischen Abläufen in der Reaktionsfront (Diffusivität, Reaktionsrate, „Mikrokinetik“) zu schaffen, so dass durch Anpassung der Parameter von ersteren auf letztere geschlossen werden kann. Die wichtigsten Modelle für PVD-Multilagen sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

Das Modell von Armstrong basiert auf der zeitabhängigen Wärmeleitungsgleichung, in der die Reaktionsfront über eine translatorische Komponente berücksichtigt wird [35]. Die Wärmefreisetzung wird über einen Quellterm mit linearer oder quadratischer Abhängigkeit von

## 1. Reaktivsysteme

---

der Zusammensetzung beschrieben, deren räumliche und zeitliche Entwicklung wiederum durch das 2. Ficksche Gesetz, also diffusionskontrolliert, ausgedrückt wird. In diesem geht die Temperatur indirekt über den Diffusionskoeffizienten (Arrheniusgesetz) ein. Armstrong erhält daraus folgende Beziehung für die Reaktionsfrontgeschwindigkeit.

$$v^2 = 3 \times \frac{D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{RT_r}\right) \times \frac{RT_r}{Q} \times \alpha^2}{\delta^2 \times \frac{T_r - T_0}{T_r}} \quad (6)$$

$D_0$ : Arrhenius-Vorfaktor;  $Q$ : Aktivierungsenergie der Diffusion;  $T_r$ : Reaktionstemperatur;  $\alpha$ : Thermische Diffusivität;  $\delta$ : ¼ Bilayerdicke;  $T_0$ : Ausgangstemperatur.

In einer späteren Arbeit wurde das Modell zur Beschreibung von doppelten Laminaten mit zwei verschiedenen Bilayerdicken und das Entstehen einer sog. „Afterburn“-Region erweitert, in der ein Teil der Reaktionswärme erst nach Durchlaufen der eigentlichen Front freigesetzt wird. Dieses Modell berücksichtigt weder Energieverluste an die Umgebung, noch Verluste durch Intermixing an den Grenzflächen der einzelnen Schichten. Letzteres bewirkt, dass die berechnete Geschwindigkeit mit abnehmendem  $\lambda$  extrem stark ansteigt, was den experimentellen Beobachtungen widerspricht (vgl. dazu Abbildung 1-5). Eine weitere Schwäche besteht in der vereinfachenden Annahme, dass die Reaktion durch einen einzigen diffusionskontrollierten Prozess nach dem Fickschen Gesetz beschrieben werden kann. In der Regel wird das Modell benutzt, um durch Anpassung an gemessene Geschwindigkeiten die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Diffusionsprozesses zu berechnen. Obwohl es gute Anpassungen an experimentelle Daten ermöglicht, legen aktuelle Studien nahe, dass der Reaktionsprozess differenzierter betrachtet werden muss und nur eine Art „effektiver Diffusionskoeffizient“ aus dem Modell gewonnen werden kann [32], [36].

Das Modell von Mann *et al.* basiert ebenfalls auf dem Zusammenspiel von Wärmeleitung, Diffusion und Reaktionswärme, berücksichtigt jedoch explizit das Intermixing durch Entwicklung des Konzentrationsprofils in Stapelrichtung in eine Fourier-Reihe [37]. Für einen linearen Zusammenhang zwischen Wärmefreisetzungsrates und Konzentration wurde Gleichung (7) abgeleitet:

$$v^2 = \left( \sum_{n=\text{ungerade}} \frac{k_n}{\beta_n^3} \right)^{-1} \frac{4\alpha^2 RT_r^2 A \delta}{Q(T_{ad} - T_0)} \exp\left(\frac{-Q}{RT_r}\right) \quad (7)$$

$A$ : Dimensionsloser Arrhenius-Vorfaktor;  $Q$ : Aktivierungsenergie der Diffusion;  $T_r$ : Reaktionstemperatur;  $T_{ad}$ : adiabatische Reaktionstemperatur;  $\alpha$ : Thermische Diffusivität;  $T_0$ : Ausgangstemperatur;  $\beta_n$  und  $k_n$ : Eigenwerte und Koeffizienten der Fourierreihe des Konzentrationsprofils.

Die Bilayerdicke  $A$  geht hier zusätzlich über die Eigenwerte im Summenterm in die Gleichung ein. Details zur Herleitung von Gleichung (7) sowie ein Ausdruck für den Fall einer parabolischen Abhängigkeit der Wärmefreisetzung von der Konzentration können der Originalpublikation entnommen werden. Die Autoren haben das Modell benutzt, um Reaktionsfrontgeschwindigkeiten in Al/Monel-Multilagen als Funktion der Bilayerdicke und der kalorimetrisch bestimmten Durchmischung an den Grenzflächen zu berechnen. Der typische Abfall der Geschwindigkeit bei sehr kleinen Bilayerdicken konnte mit dem Modell korrekt beschrieben werden.

Das Modell wurde von Gavens *et al.* erweitert, um asymmetrische Konzentrationsprofile im Ausgangszustand berücksichtigen zu können [27]. Darüber hinaus wurde ein empirischer Ausdruck abgeleitet:

$$v = \frac{1}{\Lambda} \left( B - B^* \left( \frac{2\omega}{\Lambda} \right) \right) \quad (8)$$

$A$ : Bilayerdicke;  $\omega$ : Intermixing;  $B$  und  $B^*$ : Empirische Faktoren für Diffusivität, Wärmeleitfähigkeit, Dichte und Wärmekapazität von Produkt- und Intermixingphase

### *Instabilitäten*

Neben der Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktionsfront ausbreitet, sind auch ihre Gestalt und die Art ihrer Bewegung von großem Interesse. Schon in gepressten Pulverproben wurden verschiedene Ausbreitungsmodi beobachtet [1]. Im stabilen Fall breitet sich eine ebene Front mit konstanter Geschwindigkeit aus. Instabile Reaktionen verlaufen im Gegensatz dazu entweder eindimensional mit periodischer zu- und abnehmender Geschwindigkeit („oscillating“) oder spiralförmig („spin combustion“) entlang der Längsachse von

Pulverpresslingen. Ähnliche Phänomene wurden in PVD-Multilagen beobachtet. Zr/Al/CuNi zeigt 1D-Oszillationen, die sich im Reaktionsprodukt durch Wellenmuster auf der Oberfläche und periodisch variierende Korngrößen äußern [38]. Pulsierende Reaktionsfronten werden auch in Al/Ti beobachtet [39]. Ähnlich zur spin combustion in dreidimensionalen Proben zeigen viele Dünnschichtsysteme (quasi-2D-Proben) unstetige Reaktionsfronten, bei denen bandförmige Strukturen meist senkrecht (transversal) zur Netto-Ausbreitungsrichtung verlaufen („spin-like combustion“). Dazu zählen Co/Al ([40], [41]), Sc/Cu und Sc/Ag ([42]), Ni/Ti ([33]) und Al/Zr ([43]). Der Übersichtsartikel von Adams fasst den Stand der Forschung bis 2015 auf diesem Gebiet zusammen [9]. Tendenziell neigen Proben mit geringen Frontgeschwindigkeiten (d.h. große Bilayerdicken und geringe Energiedichte) eher zu unstetigen Reaktionsfronten. Der Übergang von stetiger zu unstetiger Reaktion mit abnehmender Reaktionstemperatur wurde für Pulversysteme bereits nachgewiesen [28]. Der Einfluss der Starttemperatur auf die Reaktionsfront von Co/Al-Multilagen wurde von Reeves und Adams gezeigt [40].

Die verfügbaren Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass das Auftreten unstetiger Frontausbreitung eng mit dem Verhältnis von Wärmefreisetzung und Wärmeleitung verknüpft ist. Erstere ist gekoppelt an den Diffusionskoeffizienten (stark temperaturabhängig), die Bilayerdicke (Dichte der reaktiven Grenzflächen beeinflusst die Reaktionsrate) und an die Energiedichte (bestimmt  $T_{ad}$ ). Die Wärmeleitung dagegen wird bei gegebener Geometrie (porenfreie Multilage) durch Temperatur und Phasen bestimmt und variiert typischerweise nur innerhalb einer Größenordnung. Ein einheitliches Modell für die Vorhersage unstetiger Fronten existiert jedoch aktuell noch nicht. Die hier vorgestellten Modelle von Armstrong, Mann und Gavens (Gleichungen (6)-(8)) gelten streng genommen nur für die Ausbreitung im stabilen Modus.

### *Simulationen*

Neben analytischen und empirischen Modellen existieren zahlreiche numerische Ansätze zur Simulation der Reaktionsfrontausbreitung. Im Gegensatz zu den vorgestellten analytischen Ansätzen erlauben es Simulationen, ortsspezifische Aussagen über die Temperatur- und Konzentrationsverteilung, sowie die Reaktionsrate zu machen. Finite-Elemente- und Finite-Differenzen-Methoden können eingesetzt werden, um die Differentialgleichung der zeitabhängigen Wärmeleitung und Diffusion zu lösen ([44]–[46]), oder um den Eintrag von

Wärme einer beweglichen Quelle (Reaktionsfront) in angrenzende Komponenten zu simulieren [47]. Demgegenüber steht die Methode der Molekulardynamik, die mit atomarer Auflösung und auf kurzen Zeitskalen geeignet ist, um beispielsweise Phasenumwandlungen, Nukleationsprozesse und Diffusion zu simulieren. Simulationen, die unstetige Reaktionsfronten vorhersagen, finden sich in Arbeiten von Jayaraman *et al.* (oscillating, [45]) und Alawieh *et al.* (spin-like, [31]). Eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten wird in Kapitel 5 bei der Vorstellung des in dieser Arbeit verwendeten Simulationsansatzes gegeben, weshalb an dieser Stelle auf weitere Ausführungen verzichtet wird.

### 1.2.6 Zündtemperatur

Die Initiierung einer SHS-Reaktion geschieht durch den lokalen Eintrag einer ausreichenden Menge Energie mit genügend hoher Rate in ein hinreichend großes Volumen. Dies kann beispielsweise durch den direkten Eintrag von Wärme durch ein Heizelement (konduktiv oder radiativ) geschehen, durch Laserbestrahlung, durch eine elektrische Entladung oder durch schlagartige mechanische Verformung [48], [49]. Eine SHS-Reaktion wird nur dann ausgelöst, wenn die im angeregten Volumen freigesetzte Reaktionswärme größer wird, als die Wärmeverluste in das umgebende (reaktive oder nicht-reaktive) Material [48]. Die benötigte Energiemenge, die Leistung und das Volumen, in das sie eingebracht werden muss, sind stark aneinander gekoppelt und hängen von der jeweils verwendeten Zündmethode ab. Um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wird die Zündtemperatur von reaktiven Multischichten daher oft ermittelt, indem man eine kleine Menge freistehender Schichten in Kontakt mit einer Heizplatte bringt. Die so ermittelte Zündtemperatur  $T_{ig}$  nimmt mit geringer werdender Bilayerdicke ab [9]. PVD-Multilagen aus Co/Al, Ni/Ti und Ni91V9/Al zeigen typische Zündtemperaturen im Bereich von 500-700 K, welche durchweg deutlich unterhalb des Schmelzpunktes der niedrigschmelzenden Komponente liegen [9]. Das bedeutet, dass der Zündprozess auf mikroskopischer Skala durch eine exotherme Festkörperreaktion ausgelöst wird. Somit kommt den Grenzflächenreaktionen eine besondere Bedeutung zu und es müssen neben der finalen Produktphase, soweit vorhanden, auch andere intermetallische Phasen als Zwischenprodukte berücksichtigt werden.

Fritz *et al.* haben ein Modell entwickelt, mit dem sich aus der Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Bilayerdicke die Aktivierungsenergie für den Durchmischungsprozess bei der Zündung berechnen lässt [48]. Das Modell berücksichtigt Beiträge innerer Wärmeleitung,

Massendiffusion (2. Ficksches Gesetz und Arrheniusgesetz), Wärmefreisetzung durch Phasenbildung sowie Wärmeverluste durch Wärmeleitung und Konvektion an die Umgebung. Das Modell wird auch in dieser Arbeit eingesetzt und im Kontext der experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 4.1 diskutiert.

### 1.2.7 Produktphasen

Die Produktphasen von SHS-Reaktionen können generell ein- oder mehrphasig sein und werden von den eingesetzten Edukten und dem Reaktionsverlauf bestimmt [11]. In metallischen PVD-Multilagen wird die Zusammensetzung oftmals so gewählt, dass das Reaktionsprodukt einphasig ist (z.B: TiAl, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, CoAl, RuAl) [9]. Bei unvollständiger Reaktion können auch Reste der Ausgangsstoffe und Zwischenphasen der Reaktion im Produkt verbleiben [15], [20]. Verläuft die Reaktion an Luft, kann es zu oberflächlicher Oxidbildung kommen, die auch gezielt ausgenutzt werden kann, um zusätzliche Wärme freizusetzen [50]. Mit wenigen Ausnahmen liegen im Reaktionsprodukt Gleichgewichtsphasen vor. Abweichungen davon können durch die hohen Heiz- und Abkühlraten des Prozesses entstehen. Adams *et al.* berichten über Pt/Al-Multilagen, die nach Reaktion auf Substrat eine metastabile rhomboedrische Phase gebildet haben [26]. In Ni/Ti-Multilagen treten mit zunehmender Bilayerdicke neben der Gleichgewichtsphase B2-NiTi auch Zwischenphasen und B19'-NiTi auf. In reagierten Nb/Si-Multilagen wurden Hinweise auf die Hochtemperaturphase Nb<sub>3</sub>Si gefunden [51].

### 1.2.8 Anwendungen

SHS zählt zu den Verfahren der reaktiven Synthese, zu denen unter anderem auch reaktives Sintern und reaktives heißisostatisches Pressen gehören. Sie wird bereits erfolgreich zur industriellen Herstellung technisch relevanter Phasen wie Oxiden, Carbiden und Boriden aus Pulvern eingesetzt [11]. Die Ausnutzung der Reaktionswärme reduziert den Bedarf für kostenintensive externe Wärmezufuhr durch Öfen. Anwendungen für Multilagensysteme sind deutlich spezieller, bedingt durch die aufwendigere Herstellung und die vergleichsweise kleinen Probenmengen. Eine Zusammenfassung ist im Übersichtsartikel von Adams zu finden [9]. Dabei steht weniger die Synthese einer bestimmten Produktphase im Vordergrund als die stark lokalisierte und schnelle Freisetzung von Wärme für Anwendungen wie reaktives Fügen, Abtötung von Mikroorganismen oder Zündhilfen. Unter diesen hat das reaktive Fügen mit Abstand die meiste Aufmerksamkeit erregt. Mit der Dicke des Reaktivmaterials in der

Größenordnung von ca. 100  $\mu\text{m}$  ist der globale Wärmeeintrag in die zu verbindenden Komponenten vernachlässigbar klein. Die thermische Belastung des Fügeprozesses beschränkt sich auf wenige Mikrometer bis einen Millimeter an den Oberflächen [47], [52]. Im Gegensatz hierzu steht der sog. Reflow-Prozess, bei dem Komponenten und Lot gemeinsam für mehrere Minuten in einem Ofen Temperaturen von ca. 200°C ausgesetzt werden [53]. Um eine flächige Verbindung zu erreichen, wird oftmals ein Lot eingesetzt [54]–[56]. Hervorzuheben ist ein kommerzielles Produkt auf der Basis von Ni/Al, das von der Indium Corporation® unter dem Namen NanoFoil® vertrieben wird. Vergleicht man Studien zum Fügen mit selbstfortschreitenden Reaktionen miteinander ([9]), lassen sich folgende Trends feststellen:

- (1) Verwendete Reaktivsysteme haben einen mittleren (Co/Al, Ni/Al) bis hohen (Pd/Al) Energiegehalt.
- (2) Die Reaktivfolien mittlerer Energiedichte (Ni/Al, Co/Al) sind mit 20-274  $\mu\text{m}$  vergleichsweise dick.
- (3) Gefügte Komponenten weisen oft geringe Wärmeleitfähigkeiten auf (Ti-Legierungen, metallisches Glas, Si-Wafer mit Oxidschicht, austenitischer Stahl, Polymer).
- (4) Oft wird ein zusätzliches Lot mit niedrigem Schmelzpunkt eingesetzt.

Die Punkte (1) und (2) sollen sicherstellen, dass die Reaktion trotz Wärmeverlusten an die Komponenten nicht zum Erliegen kommt und genug Energie zum Aufschmelzen des Lots zur Verfügung steht. Letzteres wird eingesetzt, weil die Produkte der SHS-Reaktion in der Regel hohe Schmelzpunkte haben und folglich keine oder nicht genug flüssige Phase für die Benetzung der Komponenten bereitsteht. Ein Nebeneffekt der Lotschicht ist, dass ein zu schneller Abfluss der reaktiv erzeugten Wärme in die Komponenten verhindert wird. Die niedrige Leitfähigkeit der Komponenten, die in der Mehrzahl der Studien verwendet wurden, kann verschieden interpretiert werden. Metallische Gläser sind temperaturempfindlich, weshalb eine schnelle Fügemethode mit lokalem Einfluss technologisch interessant ist [57]. Andererseits erschwert eine hohe thermische Leitfähigkeit (wie z.B. von Aluminium und Kupfer) den Fügeprozess und üblicherweise werden nur erfolgreiche Studien publiziert, was auch eine mögliche Erklärung für den beobachteten Trend ist.

## 2 Material und Probendesign

### 2.1 Auswahlkriterien

Startpunkt der Untersuchungen sind binäre Ru/Al-Reaktivschichten. Davon ausgehend wurden ternäre Komponenten ausgewählt, um entweder Ruthenium oder Aluminium zu ersetzen. Dabei wurden folgende Kriterien für die Auswahl der dritten Komponente zugrunde gelegt:

- (1) Das Reaktionsprodukt soll einphasig sein und die B2-Struktur von RuAl erhalten.
- (2) Die freigesetzte Reaktionswärme soll ähnlich oder größer sein, als die von Ru/Al-Multilag.

Tabelle 2-1 vergleicht binäre intermetallische Phasen auf Basis von Ruthenium oder Aluminium miteinander, die über eine B2-Struktur verfügen oder als Reaktivsystem bekannt sind.

Unter Berücksichtigung von Phase und Bildungsenthalpie wurden die Systeme Ru-Ti, Ru-Hf, Al-Pt und Al-Ni ausgewählt, um ternäre Reaktivsysteme mit Ru-Al zu bilden. Dabei ersetzen Titan und Hafnium einen Teil des Aluminiums, während Nickel und Platin den Platz von Ruthenium einnehmen sollen. RuHf und AlPt weisen dabei eine deutlich höhere Bildungsenthalpie als RuAl auf, während jene von RuTi und NiAl einen ähnlichen Wert haben. Proben, in denen Aluminium teilweise durch Titan oder Hafnium ersetzt wird, erlauben Rückschlüsse auf die Rolle des niedrigsten Schmelzpunkts der Elemente. Ni/Al ist das am besten erforschte SHS-fähige Reaktivsystem und kann als eine Art Benchmark betrachtet werden kann. Es hat eine breite Literaturbasis und ist als kommerzielles Produkt erhältlich. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf den Effekt der Elemente gelegt, nicht auf deren Gehalt. Darum wird der Gehalt der dritten Komponente auf 16,7 at.-% festgesetzt.

## 2. Material und Probendesign

**Tabelle 2-1:** Eigenschaften einiger AlX- und RuX-Phasen, die über eine B2-Struktur verfügen und/oder als binäres Reaktivsystem bekannt sind. Für letztere sind Literaturwerte für die Zündtemperaturen gesputterter Reaktivschichten angegeben, sofern verfügbar. Die für die vorliegende Arbeit ausgewählten Systeme sind unterstrichen.

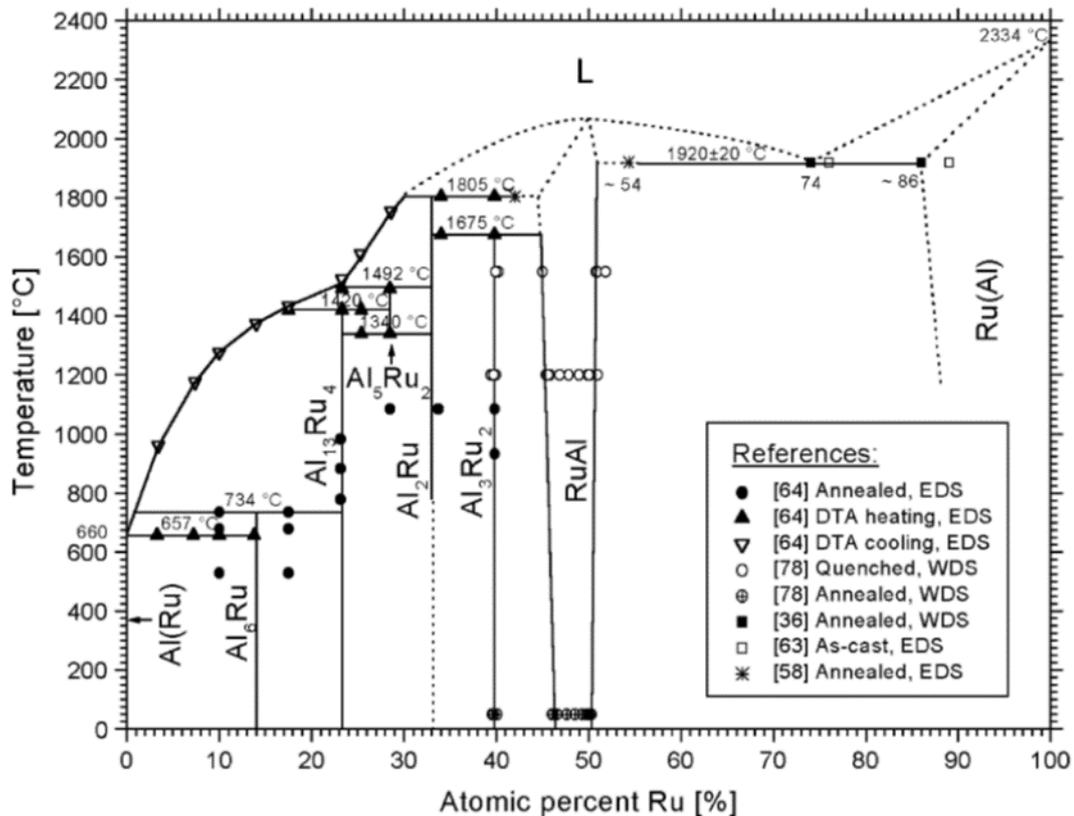
<b>Phase</b>	<b>Struktur (im Gleichgewicht)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (kJ/mol Atome)</b>	<b><math>T_{ig}</math> (°C)</b>
<u>RuAl</u>	B2	2060 [58]	-62 [59]	408-608 (diese Arbeit), [60]
PdAl	Trigonal (RT)	1645 [61]	-92 [22]	
<u>PtAl</u>	B20	1554 [62]	-100 [22]	
<u>NiAl</u>	B2	1638 [63]	-59 [22]	230-300 [48]
TiAl	L1 <sub>0</sub>	1456 [64]	-36 [22]	327 [65]
CoAl	B2	1673 [66]	-55 [67]	240-460 [67]
<u>RuTi</u>	B2	2130 [68]	-77 [69]	
<u>RuHf</u>	B2	2450 [70]	-59,3...-91,8 [69], [71]–[73]	
RuZr	B2	2130 [74]	-69 [69]	
RuSc	B2	1760 [75]	-44 [76]	

## 2.2 Stoffsysteme

### 2.2.1 Das System Ru-Al

#### *Eigenschaften*

Unter den SHS-fähigen metallischen Multilagesystemen vereint das System Ru-Al einige besondere Eigenschaften, die es zu einem attraktiven Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit macht. Das binäre Gleichgewichtsphasendiagramm ist in Abbildung 2-1 dargestellt.



**Abbildung 2-1:** Phasendiagramm Ru-Al aus [77]. Die in der Legende verwendeten Referenzen stammen aus der Originalquelle.

Alle intermetallischen Phasen mit Ausnahme von RuAl sind Strichphasen. Die Phase RuAl besitzt, wie beispielsweise auch NiAl, CoAl und NiTi, die B2-Struktur (Raumgruppe 221,  $Pm\bar{3}m$ ). Übersichtsartikel von Mücklich *et al.* bieten eine breite Zusammenfassung ihrer Eigenschaften [77], [78]. Ihr hoher Schmelzpunkt von über 2000°C macht sie interessant für Hochtemperaturanwendungen. Gleichzeitig zeigt sie eine gewisse Duktilität, wie von Fleischer *et al.* qualitativ ([79]) und quantitativ demonstriert wurde [80]. Lu *et al.* konnten an druckverformten Proben den Nachweis von fünf unabhängigen Gleitsystemen ( $\{110\}\langle 110\rangle$  und  $\{110\}\langle 001\rangle$ ) erbringen, was das von-Mises-Kriterium für Polykristallplastizität erfüllt [81]. Gschneidner *et al.* haben 2003 eine Gruppe duktiler intermetallischer Phasen (YAg, YCu und DyCu) anhand ihres elastischen Anisotropiefaktors und ihrer Poissionzahl klassifiziert [82]. Dieses Kriterium wird von RuAl ebenfalls erfüllt, im Gegensatz zu anderen bekanntermaßen spröden Phasen wie NiAl und PtAl [83].

Durch den hohen Aluminiumgehalt bildet sie bei erhöhter Temperatur an Luft  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [84]–[86]. Tryon *et al.* haben gezeigt, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient von RuAl mit ca.  $5\text{-}9 \times 10^{-6}$  deutlich geringer ist, als der von NiAl, CoAl und FeAl und in der Größenordnung dessen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt [87]. Damit lassen sich die vergleichsweise geringen Eigenspannungen in thermischen gewachsenen Oxidschichten erklären [88], [89].

Die große Differenz der Schmelzpunkte von Ruthenium und Aluminium macht die Herstellung von RuAl trotz des Existenzbereichs von ca. 5 at.-% zu einer Herausforderung. Bei hohen Temperaturen, z.B. bei Erschmelzung im Lichtbogenofen, verschiebt sich die Zusammensetzung der Schmelze durch selektive Verdampfung von Aluminium unkontrolliert aus dem Einphasenbereich heraus Richtung RuAl-Ru(Al)-Eutektikum. Bei der Erstarrung entstehen dann große RuAl-Dendriten mit interdendritischem Eutektikum. Die Anwesenheit von Ru(Al) ist erwiesenermaßen nachteilig für die Oxidationsbeständigkeit und verhindert die Herstellung makroskopischer, einphasiger Proben, wie sie für Zugversuche notwendig wären [84], [90]. Gobran *et al.* gelang die Herstellung makroskopischer, einphasiger Proben durch Pulvermetallurgie [91]. Die naturgemäß verbleibende Restporosität verhindert jedoch auch hier mechanische Tests. Ebenfalls pulvermetallurgisch ist die Prozessroute von Liu und Mücklich, welche nanokristallines RuAl durch mechanisches Legieren hergestellt haben. Durch den Mahlprozess wurden jedoch bis zu 15 at.-% Eisen von den Mahlkörpern eingetragen [92]. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung sind Dünnschichtverfahren. Guitar *et al.* haben durch Wärmbehandlung von Ru-Al-Multilagen mit kleiner Einzellagendicke (1-2 nm) einphasige RuAl-Schichten hergestellt [93], [94]. Die Herstellung aus Multischichten größerer Bilayerdicken (bis 178 nm) durch isothermes Glühen und selbstfortschreitende Reaktionen wurde schließlich von Woll beschrieben [83], [95].

### 2.2.2 SHS-Reaktionen in Ru/Al

Die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie von -62 kJ/(mol Atome) ist vergleichbar mit der von NiAl (siehe Tabelle 1-1). Die SHS-Reaktion von Ruthenium und Aluminium zu RuAl wurde von Woll *et al.* an PVD-Multilagen beschrieben [83], [95], [96]. Die gemessenen Reaktionsfrontgeschwindigkeiten von 3-12 m/s sind vergleichbar mit denen von Ni/Al ([97]) und Co/Al ([67]), die maximale Temperatur liegt trotz ähnlicher Energiedichte mit ca. 1950°C deutlich über der von NiAl, was damit erklärt werden kann, dass im Fall von RuAl der Schmelzpunkt nicht erreicht wird (vgl. dazu Abschnitt 1.2.4). Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

mit Synchrotronstrahlung hat eine direkte Bildung der B2-Phase gezeigt [83], [95]. Durch den im Vergleich zu typischen Reaktionsfronten großen Strahldurchmesser von 500  $\mu\text{m}$  kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Anteile von Zwischenprodukten unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden gewesen sein könnten. Simulationen mit der Finite-Differenzen-Methode konnten mit einer Aktivierungsenergie der Diffusion von  $Q=105$  kJ/mol und einem Intermixing von  $\omega=4$  nm an den Al-Ru-Grenzflächen die experimentell bestimmten Geschwindigkeiten der Reaktionsfront zufriedenstellend abbilden [96]. Zündtemperaturen freistehender Ru/Al-Multilagen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen und publiziert [60].

### 2.2.3 Ru-Al-X (X = Ni, Pt, Ti, Hf)

Dieser Abschnitt diskutiert die für diese Arbeit ternären Phasendiagramme und ihre binären Randsysteme. Die binären Phasendiagramme sind aus Platzgründen in Anhang A zusammengefasst.

#### *Ru-Al-Ni*

Das binäre Randsystem **Ni-Ru** zeichnet sich durch ein einfaches Peritektikum bei 1550°C und 34,5 at.-% Ruthenium aus [98]. Bei höheren Temperaturen sind ausgeprägte Randlöslichkeiten in beiden Mischkristallphasen zu beobachten. Das System bildet im Gleichgewicht keine intermetallischen Phasen. Im Hinblick auf die hier durchgeführten Experimente mit ternären Multischichten ist dies vereinfachend, weil die Ni-Ru-Grenzflächen für den Reaktionsmechanismus nicht betrachtet werden müssen.

Das binäre System **Ni-Al** ist wegen der technischen Relevanz von Nickelbasislegierungen eines der am besten erforschten intermetallischen Systeme ([99]) und thermodynamisch sehr gut beschrieben [100]–[102]. Eine Übersicht über reaktive Syntheseverfahren von Ni-Al-Legierungen ist bei Morsi zu finden [103]. Besonderes Interesse gilt der B2-Phase NiAl, welche einen ausgedehnten Existenzbereich und einen kongruenten Schmelzpunkt aufweist (siehe Abbildung A-2). Unter den metallischen SHS-Systemen ist Ni-Al das am besten erforschte. Eckdaten der Reaktion in gesputterten Multilagen auf Basis von Nickel und Aluminium oder deren Legierungen sind eine Reaktionsfrontgeschwindigkeit von ca. 1-13 m/s ([27], [97]), eine adiabatische Reaktionstemperatur von 1639°C ([22]) und Zündtemperaturen von 230-300°C [48]. Eine Zusammenfassung wichtiger Charakteristika findet bei Adams [9]. Neben Sputtern

## 2. Material und Probedesign

---

ist auch mechanische Aktivierung durch Kugelmahlen von Pulvermischungen oder Core-Shell-Partikeln ein geeignetes Verfahren zur Herstellung SHS-fähiger Proben [16], [17], [24], [104]–[107]. Die Phasenbildung in Ni-Al-Multschichten bei niedrigen Heizraten wird in Kapitel 4 bei der Interpretation der thermischen Analysen diskutiert.

**Ru-Al-Ni** ist das am besten erforschte ternäre Ru-Al-basierte System. Die Phase Ni-Al hat einen Gitterparameter von 0,2888 nm (ICDD PDF4+ 2016, #44-1188), 3,36 % geringer als der von RuAl (0,29916 nm, ICDD PDF4+ 2016, #04-003-2136). Die Frage, ob zwischen den B2-Phasen eine Mischungslücke existiert, ist Gegenstand zahlreicher, teils widersprüchlicher, Veröffentlichungen. Ein chronologischer Überblick über wesentliche Veröffentlichungen ist in Tabelle 2-2 gegeben. Akzeptierter Stand der Forschung ist derzeit, dass bei erhöhten Temperaturen keine Mischungslücke existiert, die Diffusion jedoch sehr langsam ist, so dass Homogenisierungsglühungen nur begrenzt erfolgreich sind. Bei schmelzmetallurgisch hergestellten Proben ist dies besonders problematisch, weil diese oftmals grobe Dendriten mit Seigerungen und dementsprechend langen Diffusionswegen bilden.

**Tabelle 2-2:** Übersicht über experimentelle und theoretische Arbeiten, die sich mit der Existenz einer Mischungslücke zwischen NiAl und RuAl befassen.

<b>Herstellung</b>	<b>Glüh Temperatur</b>	<b>Kommentar</b>
Schmelzen, Glühen	1000°C, 1250°C	Mischungslücke beobachtet [108], [109]
Schmelzen	as cast	Mischungslücke beobachtet, Gefüge aus groben Dendriten [110]
Schmelzen, Glühen	1500°C, 1600°C	Keine Mischungslücke. Inhomogene Mikrostruktur, aber kontinuierlicher Übergang zwischen den B2-Phasen [111]
Schmelzen, Glühen	1500°C, 1600°C	Inhomogene, aber kontinuierliche verlaufende Zusammensetzung ohne Mischungslücke [112]
Mechanisches Legieren und Glühen	RT bis 1000°C	Bis zu 25 at.-% Nickel. Keine Gefügeanalyse, Nachweis der B2-Struktur durch Röntgenbeugung [113]
Theoretische Modellierung	-	Berechnet, <i>ab initio</i> . Vorhersage kontinuierlicher B2-Phase [114]

## 2. Material und Probendesign

Schmelzen, Glühen; Diffusionspaar	900°C, 1100°C	Mischungslücke [115], [116]
Reaktionskalorimetrie	1100°C	Indirekter Nachweis der Mischungslücke durch Anomalie im Verlauf der Bildungswärme zwischen RuAl und NiAl [117]
Diffusionspaare	1000°C, 1100°C	Keine Mischungslücke. Träge Diffusion in der B2-Phase beobachtet [118]
Theoretische Modellierung	-	Berechnet, DFT. Nickel bevorzugt Ruthenium-Gitterplätze, Mischungslücke bei tiefen Temperaturen [119]
Schmelzen, Heißisostatisch Pressen	1400°C	Keine Mischungslücke, aber inhomogene Konzentrationsverteilung [120]
Theoretische Modellierung	-	<i>Ab initio</i> und CALPHAD. Keine Mischungslücke oberhalb von 1000°C [121]
Schmelzen, Glühen; Theoretische Modellierung	1000°C	Keine vollständige Homogenisierung erreicht. Mischungslücke bei hohen Temperaturen nicht plausibel modellierbar und nur bei tiefen Temperaturen stabil [122]

Einige wenige Untersuchungen existieren zu den mechanischen Eigenschaften von (Ru,Ni)Al-Legierungen. Cao und Pollock berichten über eine hohe Kriechbeständigkeit ternärer Legierungen unter Druck bei 1000°C ([120]) und haben die Versetzungsnatur in Ru<sub>45</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>50</sub> bestimmt [123]. Aus der gleichen Gruppe stammt eine Arbeit zum Oxidationsverhalten Ru-haltiger NiAl-Bond Coats [124]. *Ab initio* Berechnungen der elastischen Konstanten und der Bandstruktur ternärer Ru<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al-Phasen zeigen, dass es bei höheren Ni-Gehalten ( $x > 0,4$ ) zu grundlegenden Änderungen in der Bandstruktur und der elastischen Eigenschaften kommt [125]–[127]. Berechnungen der Punktdefektstruktur zeigen, dass Nickel bevorzugt die Gitterplätze von Ruthenium einnimmt [114], [128]. Nach derzeitig akzeptiertem Stand der Forschung sind alle intermetallischen Phasen des ternären Systems lediglich mischkristallartige Erweiterungen der binären Phasen. Vollständig geordnete ternäre Phasen wurden bisher nicht nachgewiesen.

### *Ru-Al-Pt*

Das binäre System **Ru-Pt** ist analog zu Ru-Ni ein einfaches peritektisches System mit ausgeprägten Mischkristallbereichen [129]. Es bildet keine intermetallischen Phasen und aufgrund der hohen Schmelzpunkte der Elemente und ihrer großen Atomdurchmesser ist zu erwarten, dass Reaktionen mit Aluminium ablaufen, bevor Interdiffusion zwischen Ruthenium und Platin relevant wird. Analog zu Ru-Ni können die Ru-Pt-Grenzflächen bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus vernachlässigt werden.

Das System **Al-Pt** ist vergleichsweise komplex und zeichnet sich durch eine Vielzahl intermetallischer Phasen aus. Eine Zusammenstellung experimenteller Daten inklusive Phasendiagramms stammt von McAlister und Kahan [62]. Bei Raumtemperatur bildet Al-Pt eine 1:1-Phase mit kubischer B20-Struktur (FeSi-Prototyp, Pearson-Symbol cP8). Oberhalb von 1280°C und bei Aluminiumgehalten von 52-56 at.-% existiert eine B2-Phase. Thermodynamische Modellierungen wurden von Kim *et al.* ([130]) und Liu *et al.* ([131]) durchgeführt. Besonderheiten treten in Al-Pt-Multilagen auf, die durch PVD-Verfahren wie Sputtern abgeschieden werden. Hier wurden bereits nach der Abscheidung oder nach leichter Wärmebehandlung amorphe Zonen an den Phasengrenzen festgestellt. Eine detailliertere Diskussion findet im Zusammenhang mit den DSC-Ergebnissen in Kapitel 4 statt, weshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll. Die hohen Bildungswärmen (bis zu 100 kJ/mol Atome, [62], [130], [131]) machen Al-Pt interessant für Reaktivsysteme. Reaktionsfrontgeschwindigkeiten von bis zu 90 m/s wurden in dünnen Schichten (< 5 µm Gesamtdicke) auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat beobachtet [26]. Vergleichende Untersuchungen zur Zündschwelle von Co/Al, Ni/Ti und Pt/Al auf SiO<sub>2</sub>/Si mittels ns-Laser belegen, dass Pt/Al eine deutlich höhere Reaktivität besitzt [49]. Bei dieser Reaktion in äquimolaren Schichten bildet sich eine metastabile Phase mit rhomboedrischer Struktur, die durch Wärmebehandlung oberhalb von 500°C in die B20-Gleichgewichtsstruktur umwandelt. Es sollte allerdings bedacht werden, dass die Abkühlung infolge der geringen Schichtdicke und des Substrats deutlich schneller abläuft, als bei den üblicherweise untersuchten freistehenden Proben. Die Frage, ob eine langsamere Abkühlung zu anderen Produktphasen führen würde, wurde bisher noch nicht experimentell geklärt.

Das ternäre System **Ru-Al-Pt** hat weit weniger Aufmerksamkeit erfahren als Al-Ru-Ni. Die Arbeit von Biggs *et al.* befasst sich mit dem Pt-reichen Ende des Systems [132]. Prins *et al.*

## 2. Material und Probedesign

---

haben die Liquidusfläche des ternären Diagramms aus Gussproben abgeleitet [133]. Eine Zusammenfassung findet sich bei Raghavan [134]. Nandy *et al.* haben festgestellt, dass sich durch Zugabe von 2 at.-% Platin anstelle von Ruthenium die bevorzugten Burgersvektoren unter Druckverformung von  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$  zu  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$  verschieben [135]. Cao *et al.* haben den positiven Einfluss von Platin auf das Oxidationsverhalten von RuAl gezeigt [136]. Kapush *et al.* konnten eine quasikristalline dekadonale Phase im Al-reichen Teil des Phasendiagramms nachweisen [137].

### *Ru-Al-Ti*

Das binäre System **Ru-Ti** bildet eine einzelne intermetallische Phase RuTi aus. Sie besitzt wie RuAl die B2-Struktur und hat einen geringfügig größeren Gitterparameter von 0,306 nm (ca. 2,3 % größer, ICDD PDF4+ 2016, #00-020-0405). Ihr Existenzbereich von einigen Prozent ist am größten zwischen ca. 1400°C und 1800°C. Bei tiefen Temperaturen ( $<600^\circ\text{C}$ ) reduziert er sich auf unter 1 at.-%. Ihr Schmelzpunkt liegt mit 2130°C ähnlich hoch wie der von RuAl [68]. Die Randphasen zeigen deutliche Mischkristallbereiche. In Titan wirkt Ruthenium stabilisierend auf die kubische Hochtemperaturphase. Die Abwesenheit weiterer intermetallischer Phasen ist vorteilhaft für die Interpretation der Grenzflächenreaktionen. Die hohe Bildungswärme der B2-Phase von ca. 77 kJ/(mol Atome) macht sie zu einem interessanten Kandidaten für SHS-Reaktionen [69].

Das System **Al-Ti** hat als Basis für gewichtssparende Turbinenschaufeln große Aufmerksamkeit erfahren. Es ist von einiger Komplexität und wurde aufgrund seiner technischen Bedeutung intensiv mit experimentellen und theoretischen Methoden untersucht. Eine Zusammenstellung zu den thermophysikalischen Eigenschaften des Systems ist in der Literatur zu finden [64]. Einige Arbeit wurde auch auf dem Gebiet der Grenzflächenreaktionen in PVD-Multilagen geleistet. Die Diskussion darüber wird in Kapitel 4 bei der Interpretation der thermischen Analysen reaktiver Multilagen geführt. SHS-Reaktionen in PVD-Al/Ti-Multilagen verlaufen mit Geschwindigkeiten von unter 3 m/s und erreichen Temperaturen von weniger als 1300°C [39], [65], [138].

Das ternäre System **Ru-Al-Ti** wurde in verschiedenen Arbeiten seit den 1960er Jahren untersucht, darunter insbesondere in der früheren Zeit solchen sowjetischen Ursprungs. Die

Arbeit von Grytsiv *et al.* aus dem Jahr 2003 fasst diese zusammen [139]. Folgende besondere Merkmale des Systems gelten derzeit als akzeptiert:

(1) Die Existenz einer ternären Ordnungsphase vom G-Typ, die eine Variante der  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ -Struktur darstellt. Sie besitzt eine komplexe kubische Elementarzelle und einen gewissen Existenzbereich. (2) Die Existenz einer Phase vom  $\text{AuCu}_3$ -Typ mit der Zusammensetzung  $\text{Al}_{68,8}\text{Ti}_{15,2}\text{Ti}_{26}$ , die als eine stabilisierte Variante der kubischen  $\text{TiAl}_3$ -Phase betrachtet werden kann. (3) Die Existenz einer kontinuierlichen pseudobinären  $\text{Ru}(\text{Al},\text{Ti})$ -B2-Phase. Letzteres ist interessant im Sinne der hier formulierten Anforderungen an ein ternäres, RuAl-basiertes Reaktivsystem.

Fleischer hat unter anderem den Effekt von bis zu 5 at.-% Titan in RuAl-Legierungen untersucht [140], [141]. Dichte und Gitterparameter steigen, wie zu erwarten ist, leicht an, ebenso die Verfestigungsrate und die Härte. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hohls *et al.*, welche einen linearen Anstieg der Härte mit zunehmender Substitution von Aluminium durch Titan gemessen haben [142]. Povarova *et al.* haben Bruchflächen und Hochtemperaturfestigkeit von zweiphasigem  $\text{Ru}_{55}\text{Al}_{40,5}\text{Ti}_{4,5}$  und  $\text{Ru}_{57,5}\text{Al}_{38}\text{Ti}_{4,5}$  (B2 und Ruthenium-Mischkristall) untersucht [143]. Die Ergebnisse der verschiedenen Legierungen sind jedoch nur begrenzt vergleichbar, da die Autoren einen großen Einfluss des Phasenanteils von Ruthenium-Mischkristall festgestellt haben.

### *Ru-Al-Hf*

Das binären System **Ru-Hf** ähnelt dem Ru-Ti-System dahingehend, dass es auch hier nur eine einzelne, hochschmelzende ( $T_m = 2450^\circ\text{C}$ ) intermetallische Phase mit B2-Struktur gibt [70]. Sie besitzt einen schmalen Existenzbereich von ca. 2-3 at.-%. Zu beiden Seiten des Phasendiagramms existieren eutektische Punkte (20 at.-% Ru,  $1610^\circ\text{C}$  und 78 at.-% Ru,  $1790^\circ\text{C}$ ). Ähnlich wie Titan durchläuft auch Hafnium eine allotrope Umwandlung von der hexagonalen Tieftemperaturphase zu einer kubisch-raumzentrierten Hochtemperaturphase bei  $1743^\circ\text{C}$ , die durch 8 at.-% Ruthenium bis auf  $1310^\circ\text{C}$  reduziert werden kann. Eine Modellierung des Phasendiagramms mit der CALPHAD-Methode wurde von David *et al.* publiziert [144]. Die Bildungsenthalpie der B2-Phase wird nach Experimenten von Topor und Kleppa mit  $91,8 \text{ kJ}/(\text{mol Atome})$  angegeben [69]. Mit *ab initio* Methoden berechnete Bildungsenthalpien liegen dagegen deutlich niedriger mit  $-67,8 \text{ kJ}/(\text{mol Atome})$  [71],  $-79,4 \text{ kJ}/(\text{mol Atome})$  [72] und  $-59,3$

kJ/(mol Atome) [73]. Diese Werte sind jedoch immer noch groß genug, um Ru-Hf zu einem interessanten Kandidaten für Reaktivmaterialien zu machen.

Im binären System **Al-Hf** sind zahlreiche Strichphasen bekannt. Wang *et al.* haben sich mit der thermodynamischen Modellierung des Systems beschäftigt und mit experimentell verfügbaren Daten verglichen [145]. Die Bildungswärmen der verschiedenen Al-Hf-Phasen liegen zwischen 40 und 50 kJ/(mol Atome), weshalb erwartet werden kann, dass Al-Hf zu SHS-Reaktionen fähig ist, auch wenn derartige Studien bisher nicht bekannt sind. Die Löslichkeit von Hafnium in festem Aluminium ist sehr gering (deutlich unter 1 at.-%), während sie im umgekehrten Fall deutlich über 20 at.-% Aluminium bei erhöhten Temperaturen und immer noch ca. 3 at.-% bei Raumtemperatur beträgt. Die Phasenbildung an Al-Hf-Grenzflächen wird in Kapitel 4 diskutiert.

Über das ternäre **Al-Ru-Hf**-System ist sehr wenig bekannt. Experimentelle Daten zum Phasendiagramm sind in der Literatur nicht zu finden. Der Gitterparameter der B2-Phase RuHf (0,3225 nm, ICDD PDF4+ 2016, #04-001-1577) ist 7,8% größer als der von RuAl (0,29916 nm, ICDD PDF4+ 2016, #04-003-2136), was einen kontinuierlichen Mischkristallbereich nicht ausschließt. Wu *et al.* haben mit *ab initio* Methoden berechnet, dass Aluminium in B2-RuHf eine Präferenz für die Hf-Gitterplätze hat [73]. In einer Untersuchung an zweiphasigen Schmelzproben (Ru<sub>53</sub>Al<sub>42,4</sub>Hf<sub>4,6</sub> und Ru<sub>55</sub>Al<sub>39,5</sub>Hf<sub>5,5</sub>) haben Povarova *et al.* festgestellt, dass Hafnium zu Mischkristallhärtung und verbesserter Warmfestigkeit auf Kosten der Verformbarkeit führt [143].

### 2.3 Schichtaufbau

Als Referenzsysteme werden in dieser Arbeit, ähnlich wie in [95], binäre Ru/Al-Multischichten mit einer breiten Variation von Bilayerdicken hergestellt, die als Vergleichsbasis für die ternären Proben dienen sollen. Die gewählten nominellen Bilayerdicken  $\lambda$  liegen zwischen 22 und 222 nm. Um äquimolare Schichten zu erhalten, müssen die Einzelschichtdicken  $d_i$  auf die molaren Massen  $M_i$  und Dichten  $\rho_i$  der Schichten angepasst werden und es ergibt sich unter Verwendung von Materialkonstanten aus einschlägigen Tabellenwerken [146]–[148]:

$$\gamma = \frac{d_{Al}}{d_{Ru}} = \frac{\rho_{Ru}M_{Al}}{\rho_{Al}M_{Ru}} = 1,22307 \quad (9)$$



## 2. Material und Probedesign

Ru/Al-Bilayerdicken der Ausgangsproben (P1 = 178 nm und P2 = 44 nm). Somit werden für jedes ternäre Reaktivsystem insgesamt vier verschiedene Proben (zwei Sequenzen, zwei Perioden) hergestellt. Abbildung 2-2 verdeutlicht, dass die chemische Periodizität in S1 etwa das Dreifache der ursprünglichen Bilayerdicke beträgt. Die nominellen Gesamtstapeldicken der ternären Proben betragen ca. 4,6  $\mu\text{m}$ .

**Tabelle 2-3:** Sequenzdicken und Dichten reaktiver Grenzflächen der ternären Proben und ihrer binären Entsprechungen. Auf Grundlage der jeweiligen Phasendiagramme werden Ru-Ni- und Ru-Pt-Grenzflächen als nicht reaktiv betrachtet.

Typ	Sequenzdicke (nm)	Reaktive Grenzflächen pro Sequenz			Spezifische reaktive Grenzfläche $S_{v,r}$ (1/ $\mu\text{m}$ )			Gesamt
		Al-Ru	Al-Ti	Ru-Ti	Al-Ru	Al-Ti	Ru-Ti	
Binär	178	2			11,24			11,24
	44	2			45,45			45,45
		Al-Ru	Al-Ti	Ru-Ti	Al-Ru	Al-Ti	Ru-Ti	Gesamt
Ti S1P1	540,32	4	0	2	7,40	0,00	3,70	11,10
Ti S1P2	133,56	4	0	2	29,95	0,00	14,97	44,92
Ti S2P1	180,11	1	1	1	5,55	5,55	5,55	16,65
Ti S2P2	44,52	1	1	1	22,46	22,46	22,46	67,38
		Al-Ru	Al-Hf	Ru-Hf	Al-Ru	Al-Hf	Ru-Hf	Gesamt
Hf S1P1	567,49	4	0	2	7,05	0,00	3,52	10,57
Hf S1P2	140,28	4	0	2	28,51	0,00	14,26	42,77
Hf S2P1	189,16	1	1	1	5,29	5,29	5,29	15,87
Hf S2P2	46,76	1	1	1	21,39	21,39	21,39	64,17
		Al-Ru	Al-Pt		Al-Ru	Al-Pt		Gesamt
Pt S1P1	543,06	4	2		7,37	3,68		11,05
Pt S1P2	134,24	4	2		29,80	14,90		44,70
Pt S2P1	181,02	1	1		5,52	5,52		11,04
Pt S2P2	44,75	1	1		22,35	22,35		44,70
		Al-Ru	Al-Ni		Al-Ru	Al-Ni		Gesamt
Ni S1P1	518,5	4	2		7,71	3,86		11,57
Ni S1P2	128,17	4	2		31,21	15,60		46,81
Ni S2P1	172,83	1	1		5,79	5,79		11,58
Ni S2P2	42,72	1	1		23,41	23,41		46,82

Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über die Dicken der Wiederholsequenzen und die spezifische reaktive Grenzfläche  $S_{v,r}$  der ternären Proben und ihrer binären Entsprechungen. Die Flächen zwischen Ruthenium und Nickel sowie Ruthenium und Platin gelten als nicht reaktiv, da die jeweiligen Phasendiagramme keine intermetallischen Phasen aufweisen. Die Definition gemäß Gleichung (1) für den binären Fall kann nicht ohne weiteres auf ternäre Proben übertragen

## 2. Material und Probedesign

---

werden, da nicht-reaktive Phasengrenzen ausgeschlossen werden müssen. Die Tabelle erlaubt keine Aussage über die Reaktivität der verschiedenen Grenzflächen, wird jedoch bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse herangezogen.

Proben der Sequenz S1 haben annähernd die gleiche Dichte reaktiver Grenzflächen wie ihre binären Vorlagen, allerdings bei einem auf 65% verringertem Anteil der Al-Ru-Grenzflächen im Vergleich zu den binären Proben. Auswirkungen auf die SHS-Eigenschaften können in diesen Proben also den jeweiligen Elementen zugeordnet werden. Vereinfachend für die Interpretation ist auch, dass in Sequenz 1 das zugesetzte Element nur mit einem der beiden anderen Elemente in direktem Kontakt steht. Proben der Sequenz S2 weisen für Titan und Hafnium insgesamt 50% mehr reaktive Grenzflächen pro Volumen auf, dabei aber nur halb so viele Al-Ru-Grenzflächen wie die binären Vorlagen. Da hier alle beteiligten Elemente miteinander reagieren können, wird für die Interpretation die Reaktionskinetik gesondert betrachtet werden müssen.

Im Fall von Nickel und Platin ist die Dichte der reaktiven Grenzflächen in Sequenz 2 insgesamt die gleiche wie in Sequenz 1, lediglich ihre Art hat sich verändert, hin zu Al-Pt bzw. Al-Ni. Die in diesen Proben beobachteten Effekte können sich daher ausschließlich auf den Einfluss des zugesetzten Elements zurückführen lassen.

## 3 Herstellung

### 3.1 Schichtabscheidung

Alle Multischichtproben in der vorliegenden Arbeit wurden mittels Magnetronspütern hergestellt. Vorteil dieser Methode ist die hohe Kontrolle über Morphologie und Zusammensetzung der Schichten, weshalb diese besonders geeignet sind, um grundlegende Untersuchungen der selbstfortschreitenden Reaktion durchzuführen.

#### *Magnetronspütern*

Magnetronspütern gehört zu den Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD). Eine vakuumtaugliche Prozesskammer wird zunächst evakuiert und anschließend mit dem Prozessgas (meist Argon bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar Druck) gefüllt. In diesem wird mit Hilfe eines DC- oder RF-Generators ein Plasma zwischen der Quelle der Abscheidung („Target“) und dem gegenüber liegenden Substrat gezündet. Im Plasma entstehen positiv geladene  $\text{Ar}^+$ -Ionen und Elektronen. Die Ionen werden zum negativ geladenen Target beschleunigt, wo sie mit hoher kinetischer Energie auftreffen und dabei Atome des Targetmaterials herauslösen („Sputtern“). Im Gegensatz zum einfachen Sputtern befindet sich beim Magnetronspütern zusätzlich ein Magnetfeld über dem Target. In ihm werden die freien Elektronen im Plasma auf Spiralbahnen geführt, wodurch die Ionisationsrate steigt und die Sputterrate zunimmt. Die vom Target abgesputterten Atome sind überwiegend elektrisch neutral und verlassen das Target in gerader Flugbahn, bis sie auf eine Oberfläche (Kammerwand, Probenteller oder Substrat) treffen.

Der dort ablaufende Kondensationsprozess wird von Thornton in drei Schritte unterteilt [149]. Zunächst geben eintreffende Atome kinetische Energie an das Kristallgitter ab und werden schwach gebundene Adatome. Diese Adatome diffundieren auf der Oberfläche und tauschen Energie mit dieser aus bis sie entweder die Oberfläche durch Desorption oder Rückspütern-Prozesse wieder verlassen, oder an Punkten geringer Energie eingefangen werden. Anschließend kann es zu Volumendiffusion kommen, bei der die Atome ihre Position im Kristallgitter einnehmen. Thornton nennt vier grundlegende Prozesse, die das Wachstum der Schicht bestimmen: geometrische Abschattung, Oberflächendiffusion, Volumendiffusion und

### 3. Herstellung

---

Desorption. Ihr Zusammenspiel ist die Grundlage von Strukturzonenmodellen, die die Mikrostruktur gesputterter Schichten in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Prozessgasdruck beschreiben [149].

#### *Parameter*

Alle binären Ru/Al- sowie die ternären Ru/Al/X (mit Ausnahme von X = Ni) wurden in einer Anlage vom Typ „von Ardenne“ LS 730S mit Parametern gemäß Tabelle 3-1 hergestellt. Diese ist ausgestattet mit drei Targetplätzen (2x 8 Zoll, 1x 4 Zoll) und verfügt über eine Probenschleuse mit Transferarm. Der Basisdruck der Anlage war in allen Fällen geringer als  $5 \times 10^{-7}$  mbar, als Prozessgas wurde Argon (Reinheit > 99.999 %) eingesetzt. Der Substrat-Target-Abstand beträgt 65 mm. Für Gesamtschichtdicken < 10  $\mu\text{m}$  kamen Glimmerplättchen als Substrate zum Einsatz. Die schlechte Haftung der Multischichten (beginnend mit Aluminium) auf diesen Substraten ermöglicht es, freistehende Schichten von bis zu 20 x 20 mm<sup>2</sup> zu erhalten. In einzelnen Fällen war ein rückstandsloses Ablösen größerer Schichtstücke vom Glimmersubstrat nicht möglich. Als Alternative wurden Stücke von (100)-orientierten Si-Wafern mit einer 5  $\mu\text{m}$  dicken Opferschicht aus Kupfer versehen, die dann als Substrat dienten. Die Abscheidung der Multischicht muss in diesem Fall mit Ruthenium beginnen, welches keinerlei Mischbarkeit mit Kupfer ([150]) aufweist und als Diffusionsbarriere die Bildung unerwünschter Cu-Al-Phasen während und nach der Abscheidung verhindern soll.

**Tabelle 3-1:** Parameter für die Abscheidung mittels Magnetron Sputtern.

<b>Element</b>	<b>Targetdurchmesser (Zoll)</b>	<b>DC-Leistung (W)</b>	<b>Abscheiderate (nm/min)</b>	<b>Prozessgasdruck (mbar)</b>
Al	8	100	~12	$3 \times 10^{-3}$
Ru		200	~23	$3 \times 10^{-3}$
Ti	4	100	~40	$3 \times 10^{-3}$
Hf		50	~39	$5 \times 10^{-3}$
Pt		25	~22	$5 \times 10^{-3}$

Die Freistellung der Multischichten erfolgte durch Auflösen des Kupfers in einer wässrigen Lösung von 20 Gew.-% Ammoniumperoxodisulfat. REM-Untersuchungen haben keine Beeinflussung der Aluminium- oder Ruthenium-Schichten durch diesen Prozess gezeigt. Für

### 3. Herstellung

---

die Bestimmung von Zündtemperatur, Reaktionstemperatur und –geschwindigkeit, sowie für die kalorimetrischen Untersuchungen waren Gesamtschichtdicken von 3-6  $\mu\text{m}$  ausreichend.

Die vergleichsweise geringen Wachstumsraten sollen unerwünschte Diffusion während der Abscheidung verringern und Phasenbildung, insbesondere zwischen Aluminium und Platin, unterdrücken. Versuche haben gezeigt, dass binäre Ru/Al-Multischichten auch mit höherer Leistung (600 W an Al, resultierend in ca. 70-80 nm/min Wachstumsrate) ohne nachteilige Effekt abgeschieden werden können, was für die Herstellung von Reaktivschichten mit mehr als 10  $\mu\text{m}$  Gesamtdicke wichtig ist.

Aus technischen Gründen war die Herstellung der Ni-haltigen Proben in der sonst verwendeten Anlage nicht möglich. Diese Proben wurden vom Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien, Abteilung Angewandte Werkstoffphysik, in einer geeigneten Anlage (Leybold Z 550) hergestellt. Der Durchmesser der Targets in dieser Anlage beträgt 75 mm, ihr Abstand zum Substrat ca. 4,5 cm. Die Abscheidung erfolgte mit einer Leistung am Target von 60 W DC für Aluminium (38,67 nm/min) und Ruthenium (34,98 nm/min) und 150 W RF für Nickel (20,64 nm/min) bei einem Prozessgasdruck von  $4 \times 10^{-3}$  mbar. Zu Vergleichszwecken wurde ebenfalls eine binäre Ru/Al-Probe mit 178 nm Bilayerdicke in dieser Anlage hergestellt.

### 3.2 Charakterisierung as-deposited

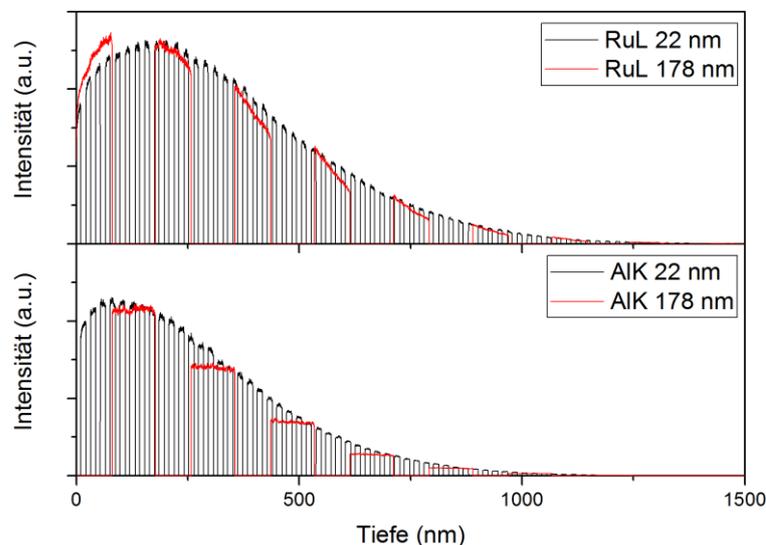
Bei der Schichtherstellung hat sich herausgestellt, dass es bei der verwendeten Anlage („von Ardenne“ LS 730S) nicht ausreicht, die Abscheideraten der einzelnen Elemente durch separate Einzelschichtabscheidung mit verschiedenen Prozesszeiten zu kalibrieren. Insbesondere bei kurzen Prozesszeiten (kleine Perioden und/oder hohe Raten) wurde ein Anstieg der effektiven Abscheiderate beobachtet. Dieser Anstieg kann durch zwei Effekte erklärt werden. Zum einen ist nicht bekannt, welchen Effekt das Öffnen der Blende hat. Bei geschlossener Blende ist das Plasma zwischen dieser und dem Target komprimiert und dehnt sich beim Öffnen aus. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies einen Effekt auf die Abscheiderate hat. Zum anderen benötigt das Öffnen der Blende eine gewisse Zeit im Bereich von 1-2 Sekunden und mangels Einsehbarkeit der Prozesskammer ist nicht klar, ab wann der Prozesstimer für die Schichtabscheidung startet und ob dadurch ein systematischer Fehler entsteht. Praktisch

### 3. Herstellung

---

gesehen führt der beobachtete Effekt dazu, dass die Abscheideraten von der Bilayerdicke abhängig sind und jeweils einzeln kalibriert werden sollten. Eine zuverlässige Schichtdickenmessung im Bereich von 50 nm und weniger war insbesondere bei Aluminium problematisch, da die Einzelschichten eine signifikante Rauigkeit aufwiesen.

Als Ergänzung zur Messung von Einzelschichtdicken wurde die Kalibration der Abscheideraten anhand von Gesamtschichtdicke  $D$  und Aluminiumgehalt  $c_{Al}$  einer Multischichtprobe durchgeführt, deren Periode in der Nähe des gewünschten Werts lag. Die Grundlagen für die Berechnung sind in Anhang C ausgeführt.  $D$  wurde anhand von FIB-Schnitten bestimmt und lag in der Regel bei ca. 1,5  $\mu\text{m}$ . Der Aluminiumgehalt wurde an der gleichen Position mittels EDX gemessen. Dem liegt die Näherung zugrunde, dass die Multischicht im Hinblick auf das informationsgebende Volumen als homogen betrachtet werden kann, d.h. die Einzellagendicke ist klein gegenüber der Informationstiefe. Für kleine Multischichtperioden hat sich dieser Ansatz als praktikabel erwiesen, oberhalb von  $\lambda = 89$  nm kam es jedoch zu einer Verschiebung der gemessenen Werte hin zum Element der obersten Schicht (Ruthenium bei binären Proben).



**Abbildung 3-1:** Simulierte Tiefenverteilung der emittierten Röntgenstrahlung von Aluminium (K-Linie) und Ruthenium (L-Linie) für Bilayerdicke von 22 und 178 nm bei gleicher Zusammensetzung. Mit zunehmender Bilayerdicke verschiebt sich die insgesamt emittierte Intensität von Ruthenium zu größeren, von Aluminium zu kleineren Werten. Die Einzellagendicke ist bei einer Periode von 178 nm nicht mehr klein gegenüber der Informationstiefe.

### 3. Herstellung

---

Abbildung 3-1 verdeutlicht dies mit einer Monte-Carlo-Simulation (Casino V2.48, Université de Sherbrooke, [151]) der emittierten Intensität von Al-K $\alpha$ - und Ru-L $\alpha$ -Strahlung für binäre Ru/Al-Multischichten verschiedener Perioden.

Im Fall von  $\lambda = 178$  nm wurde anhand hochaufgelöster STEM-Aufnahmen die Zusammensetzung aus den Einzelschichtdicken bestimmt und eine Abweichung von ca. 2 at.-% gegenüber den EDX-Messungen an der Schichtoberfläche festgestellt. Dementsprechend wurden die gemessenen Al-Konzentrationen für  $\lambda = 178$  nm um 2 at.-% angehoben. Ein Vergleich mit der Zusammensetzung von unter Argon reagierten SHS-Proben dieser Periode hat gezeigt, dass dieses Vorgehen gute Ergebnisse liefert. Anhand der so bestimmten Abscheideraten war es dennoch möglich, Proben mit zufriedenstellender Genauigkeit hinsichtlich Bilayerdicke und Zusammensetzung herzustellen.

Es bleibt anzumerken, dass die Zusammensetzung von Proben bei nominell identischen Prozessparametern eine gewisse Streuung aufweist. Aufgrund des großen Targetdurchmessers (200 mm) und des geringen Substrat-Target-Abstands (65 mm) ist die Abscheidung nicht homogen und es muss darauf geachtet werden, dass die Proben immer auf der gleichen Tellerposition liegen müssen, wie die zugehörigen Kalibrierproben. Um dies zu erleichtern, wurde ein Teller mit definierten Vertiefungen angefertigt, die zugleich auch verhindern, dass die Substrate beim Einschleusen durch ein Nachschwingen des Transferarms verrutschen.

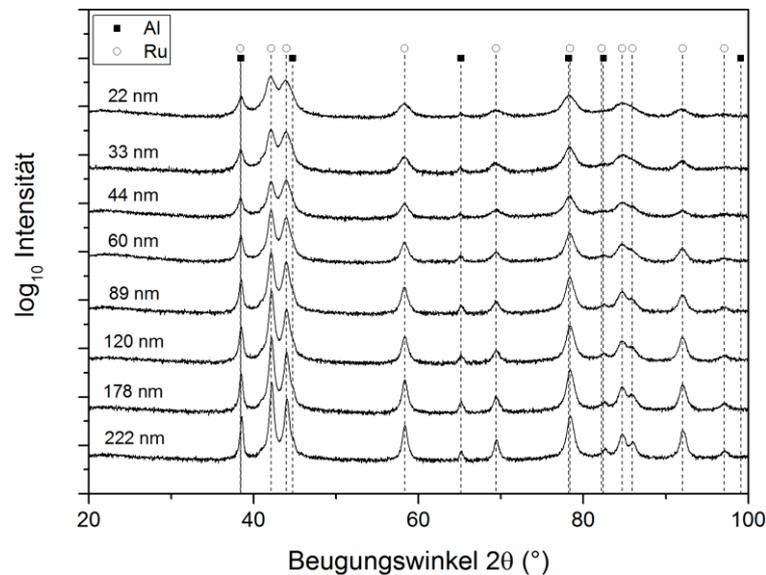
Mittels Röntgendiffraktometrie wurde überprüft, ob die binären Proben bereits Phasenbildung nach der Abscheidung aufweisen. Die Diffraktogramme freistehender Proben unterschiedlicher Bilayerdicken in Abbildung 3-2 zeigen ausschließlich Reflexe, die den Elementen Ruthenium und Aluminium zugeordnet werden können. Die Verbreiterung der Peaks bei gleichzeitiger Abnahme ihrer Höhe kann durch die mit der Bilayerdicke abnehmende Korngröße erklärt werden.

Die EDX-Technik ist bei den ternären Proben nur sehr begrenzt einsetzbar, da insbesondere bei Sequenz S1 nicht mehr davon ausgegangen werden kann, dass das Anregungsvolumen homogen ist (vgl. Abbildung 2-2). Die Raten von Aluminium und Ruthenium wurden daher an binären Proben der jeweiligen Bilayerdicke kalibriert, die Rate des dritten Elements anhand von FIB-Querschnitten von hinreichend dicken Einzelschichten. Da die Abscheideraten der dritten

### 3. Herstellung

---

Elemente relativ gering waren, wurde der Einfluss der Blendenbewegung auf die Abscheiderate reduziert.



**Abbildung 3-2:** Diffraktogramme verschiedener binärer Ru/Al-Multilagern nach der Abscheidung (Intensität logarithmiert). Alle Reflexe können den reinen Phasen kfz-Al und hdp-Ru zugeordnet werden (ICDD PDF 4+ 2016, #00-004-0787 und #00-006-0663).

Die Mikrostruktur und Phasenbestandteile der Proben wurden anhand von Querschnitten und STEM-Aufnahmen im FIB/REM, sowie mit röntgenographischer Phasenanalyse untersucht. Die STEM-Aufnahmen erlauben einen detaillierten Blick auf die Rauheit und Schärfe der Grenzflächen sowie die erreichte Gesamtschichtdicke (Tabelle 3-2).

Ergänzend dazu kann mit Röntgendiffraktometrie festgestellt werden, ob sich während der Abscheidung bereits unerwünschte intermetallische Phasen gebildet haben. Dazu wurden vom Substrat abgelöste Reaktivfolien in Bragg-Brentano-Geometrie auf einer zero diffraction plate (schräg geschnittener Si-Wafer) mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Diffraktogramme der ternären Proben sind in Abbildung 3-3 mit logarithmierter Intensität dargestellt, um die Sichtbarkeit schwacher Reflexe zu verbessern. Im Fall der Proben mit Titan (a) und Nickel (c) können alle Reflexe den kristallinen Phasen der reinen Komponenten zugeordnet werden.

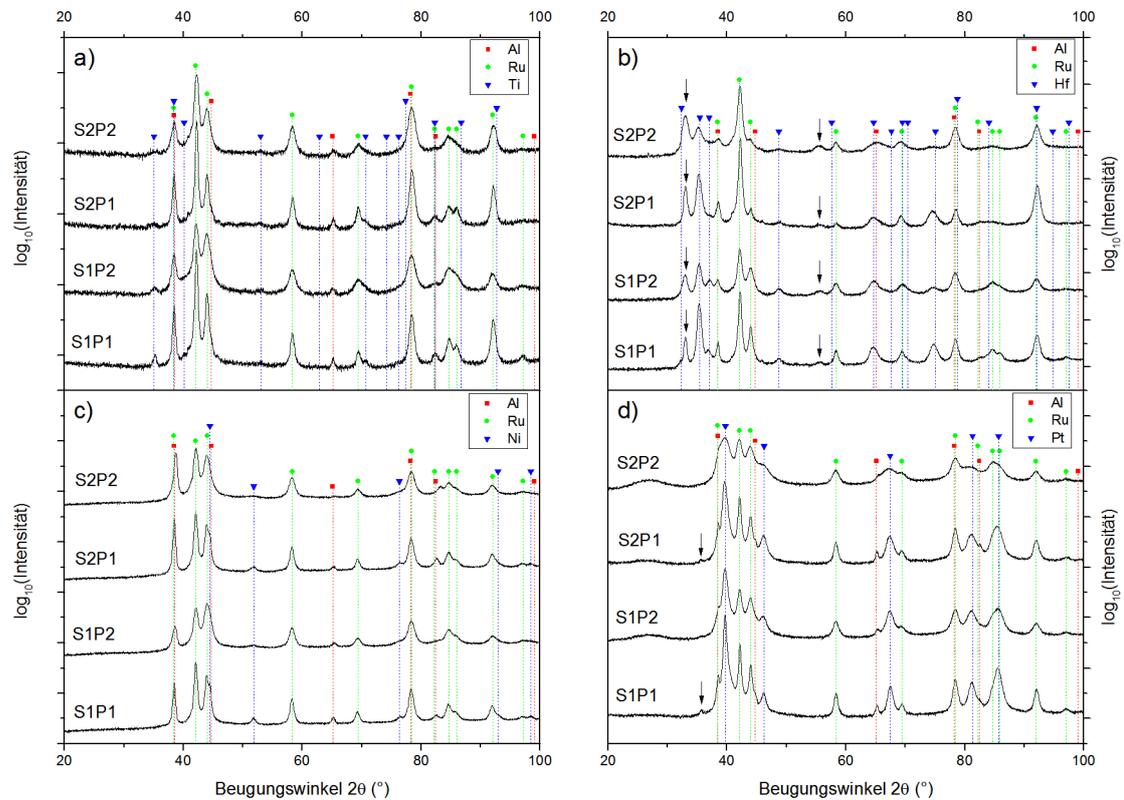
### 3. Herstellung

**Tabelle 3-2:** Vergleich der Soll- und Ist-Gesamtschichtdicke der ternären Ru/Al/X-Proben, bestimmt mittels FIB-Schnitten und/oder STEM-in-SEM.

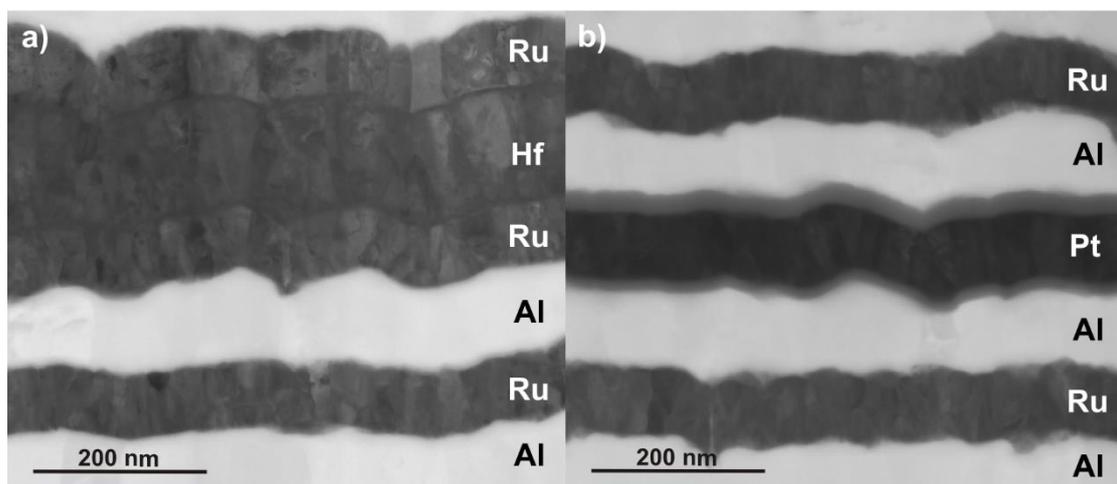
System	Probe	Gesamtdicke ( $\mu\text{m}$ )	
		Soll	Ist
Ru/Al/Ni	S1P1	4,67	$4,872 \pm 0,011$
	S1P2	4,61	$5,278 \pm 0,016$
	S2P1	4,67	$5,318 \pm 0,004$
	S2P2	3,07	$3,624 \pm 0,005$
Ru/Al/Pt	S1P1	4,88	$5,178 \pm 0,013$
	S1P2	4,84	$5,294 \pm 0,015$
	S2P1	4,88	$5,172 \pm 0,029$
	S2P2	4,80	$5,434 \pm 0,017$
Ru/Al/Ti	S1P1	4,86	$4,800 \pm 0,014$
	S1P2	4,78	$4,568 \pm 0,052$
	S2P1	4,85	$4,673 \pm 0,019$
	S2P2	4,74	$4,765 \pm 0,010$
Ru/Al/Hf	S1P1	5,11	$5,252 \pm 0,030$
	S1P2	5,06	$5,402 \pm 0,054$
	S2P1	5,11	$5,220 \pm 0,012$
	S2P2	5,09	$5,576 \pm 0,005$

Die Proben mit Hafnium (b) weisen dagegen deutliche Reflexe bei  $33^\circ$  und  $55,5^\circ$  auf, die nicht den Komponenten zugeordnet werden können (Pfeile in b)). In Proben der Sequenz S1 befindet sich Hafnium ausschließlich in direktem Kontakt mit Ruthenium, so dass eine Bildung intermetallischer Al-Hf-Phasen als Ursache ausgeschlossen werden kann. Interessanterweise konnte in STEM-Aufnahmen kein Hinweis auf Bildung intermetallischer Phasen gefunden werden (Abbildung 3-4 a)). Eine Zuordnung der Reflexe zur einzigen dokumentierten Ru-Hf Phase B2-RuHf war ebensowenig möglich wie zu kubischem  $\beta$ -Hf oder  $\text{HfO}_2$ . Der Ursprung dieser Reflexe bleibt somit unklar.

### 3. Herstellung



**Abbildung 3-3:** Röntgendiffraktogramme der unreaktierten ternären Ru/Al/X-Proben, aufgetragen mit logarithmierter Intensität. Die Proben mit Nickel und Titan zeigen nur die kristallinen Phasen der einzelnen Komponenten. Pfeile markieren zusätzliche Reflexe in Proben mit Hafnium und Platin. ICDD-Einträge der elementaren Phasen (PDF4+ 2016): #00-004-0787 (Al), #00-006-0663 (Ru), #00-004-0850 (Ni), #00-004-0802 (Pt), #00-044-1294 (Ti), #00-038-1478 (Hf).



**Abbildung 3-4:** STEM-in-SEM Hellfeld-Aufnahmen von Proben des Typs S1P1 mit a) Hafnium und b) Platin. Trotz der nicht zu den reinen Komponenten gehörenden Reflexe im Diffraktogramm (Abbildung 3-3 b)) erscheinen die Grenzflächen in a) scharf und ohne erkennbare Phasenbildung. An den Pt-Al-Grenzflächen in b) ist dagegen deutlich die Bildung einer Mischphase von bis zu 20 nm Dicke zu erkennen.

### 3. Herstellung

---

Proben mit Platin weisen Amorphisierung auf, zu erkennen am erhöhten Untergrund im Bereich  $2\theta=24^\circ$  (Abbildung 3-3 d)). Dies ist in Übereinstimmung mit den STEM-Aufnahmen der zugehörigen S1P1-Probe (Abbildung 3-4b) und der Literatur [26], [152]–[154]. Die Zusammensetzung der amorphen Phase wird mit ca. 66 at.-% Aluminium (nahe  $\text{Al}_2\text{Pt}$ ) angegeben [155]–[157]. Bei den Proben der Sequenz S1 sind darüber hinaus kristalline Reflexe (Pfeile in d) bei ca.  $35,6^\circ$  zu erkennen, die den Phasen  $\text{Al}_3\text{Pt}_2$  (ICDD PDF4+ 2016 #04-001-1353),  $\text{AlPt}_2$  (ICDD PDF4+ 2016 #00-029-0069) oder  $\text{Al}_{21}\text{Pt}_8$  (ICDD PDF4+ 2016 #00-039-1287) zugeordnet werden könnten. Die Literatur und das Modell der effektiven Bildungswärme von Pretorius legen nahe, dass sich durch Wärmebehandlung zuerst Al-reiche Phasen ( $\text{Al}_4\text{Pt}$  oder  $\text{Al}_3\text{Pt}_2$ ) bilden, weshalb  $\text{AlPt}_2$  hier wenig wahrscheinlich ist [158]. Die Dicke der durchmischten Zone hängt von der Reihenfolge der Abscheidung ab und ist dicker, wenn Aluminium auf Platin abgeschieden wird, als im umgekehrten Fall. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Wachstum dieser Zwischenschicht nicht allein thermisch bedingt ist, sondern auch mit der Energie der abgeschiedenen Atome zusammenhängt. Die Präsenz kristalliner und amorpher Mischphasen nach der Abscheidung hat zur Folge, dass die gespeicherte Energie der Al/Ru/Pt-Reaktivfolien niedriger ausfallen wird, als theoretisch möglich, was sich in der maximalen Reaktionstemperatur niederschlagen wird.

# 4 SHS und Phasenbildung

Dieses Kapitel stellt die experimentellen Ergebnisse der binären Ru/Al- und ternären Ru/Al/X-Multilag vor. Die einzelnen Aspekte von SHS-Reaktion und Phasenbildung werde dabei nacheinander und vergleichend zunächst für die binären, danach für die ternären Proben beschrieben und im Kontext der verfügbaren Literatur interpretiert. Eine Zusammenfassung am Ende des Kapitels legt noch einmal besonderes Augenmerk auf die Auswirkungen von Zusammensetzung und Stapelfolge in ternären Reaktivschichten. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden sind, sofern es sich um etablierte Verfahren handelt, in Anhang B zusammengefasst.

## 4.1 Zündverhalten und Kalorimetrie

Zündtemperaturen reaktiver PVD-Multischichten liegen meist deutlich unter dem niedrigsten Schmelzpunkt der reinen Elemente (hier: Aluminium,  $T_m = 660^\circ\text{C}$ ), weshalb eine Festkörperreaktion an den Grenzflächen als Auslöser für die SHS-Reaktion in Betracht gezogen werden muss [9]. Um diesen vermuteten Zusammenhang zu untersuchen, werden die Zündtemperaturen hier mit kalorimetrischen Messungen verglichen. Unter der Annahme, dass die Phasenbildung an den Grenzflächen der verschiedenen Schichten den Zündprozess dominiert, sollten sich in ternären Ru/Al/X-Multilag durch Variation der Zusammensetzung und der Stapelfolge messbare Veränderungen der Zündtemperatur  $T_{ig}$  erreichen lassen.

### 4.1.1 Versuchsaufbau Zündtemperaturbestimmung

Zu Bestimmung von  $T_{ig}$  wird eine Heizplatte aus korrosionsbeständigem Stahl mit resistiven Heizkartuschen und Thermoelementregelung eingesetzt. Die tatsächliche Temperaturverteilung auf der Platte hat sich als inhomogen erwiesen, weshalb die Temperatur am Kontaktpunkt der Probe mit einem Pyrometer (Messfleck 1 mm) bestimmt wurde. Um einen konstanten Emissionsfaktor zu gewährleisten und Oxidation zu vermeiden, wurde die Platte mit einer hochtemperaturbeständigen, mattschwarzen Farbe auf Silikatbasis (VHT FLAMEPROOF™) beschichtet. Zur Kalibration wurde die Platte in einem Kammerofen auf  $500^\circ\text{C}$  erwärmt und der Emissionsfaktor des Pyrometers so eingestellt, dass die gemessene Temperatur mit der des Ofens übereingestimmt hat. Durch Vergleich von Ofentemperatur und Pyrometeranzeige bei

## 4. SHS und Phasenbildung

---

300, 400 und 600°C wird eine Korrekturgerade ermittelt, um die Messgenauigkeit zu verbessern.

Die Bestimmung von  $T_{ig}$  geschieht nach folgendem Schema: Mit Hilfe des Pyrometers wird eine Position geeigneter Temperatur auf der Heizplatte ausgewählt. Ein kleines Stück freistehender Reaktivfolie (ca. 2 mm x 3 mm) wird mit einer feinen Pinzette zügig in direkten Kontakt mit der Platte gebracht und dabei losgelassen. Erfolgt eine Zündung, wird dies für die gemessene Temperatur vermerkt und der Versuch bei geringerer Temperatur wiederholt (bei ausbleibender Zündung bei höherer Temperatur). Auf diese Weise wird die Zündtemperatur eingegrenzt. Liegen genügend Messwerte (mindestens fünf Zündungen und nicht-Zündungen), im relevanten Bereich (Abstände nicht größer als 3°C) vor, werden die jeweiligen Temperaturen tabellarisch erfasst und aufsteigend sortiert. Ein Temperaturintervall wird identifiziert, begrenzt durch die niedrigste Temperatur mit und die höchste Temperatur ohne beobachtete Zündung. Der Medianwert des Intervalls wird dann als Zündtemperatur angenommen. Die Medianbildung ist erforderlich, um den Einfluss von Ausreißern oder Messfehlern zu minimieren. Die so bestimmte Zündtemperatur wird anhand der am Kammerofen bestimmten Korrekturgerade umgerechnet. Alle in diesem Kapitel angegebenen Zündtemperaturen sind derart korrigierte und gerundete Werte. Eventuell angegebene Nachkommastellen ergeben sich alleine aus der Umrechnung, nicht aus der Anzeige des Pyrometers. Eine allgemeine Beobachtung aus den hier durchgeführten Experimenten ist, dass eine Zündung innerhalb von deutlich weniger als einer Sekunde nach Kontakt mit der Platte erfolgt. Daraus wird gefolgert, dass die Heizrate in der Größenordnung von 1000°C oder mehr liegt.

Die ermittelten Werte sind verschiedenen Unsicherheiten unterworfen. Zum einen ist dies die Genauigkeit, mit der man den Kontaktpunkt der Probe auf der Heizplatte mit dem Pyrometer trifft. Zum anderen ist das die Abweichung zwischen der Anzeige des Pyrometers und der tatsächlichen Oberflächentemperatur. Nach sorgfältiger Bewertung der Experimente sollte eine Unsicherheit von  $\pm 5^\circ\text{C}$  um den gemessenen Wert angenommen werden. Die Ergebnisse für binäre Ru/Al-Schichten wurden bereits publiziert [60].

### 4.1.2 Binäre Ru/Al-Multischichten

Die Zündtemperaturen der binären Ru/Al-Multilagen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

#### 4. SHS und Phasenbildung

**Tabelle 4-1:** Zündtemperaturen binärer Ru/Al-Multilagen als Funktion der Bilayerdicke. Methodisch bedingt ist die Unsicherheit der Messungen  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Bilayerdicke $l$ (nm)	Zündtemperatur $T_{ig}$ ( $^\circ\text{C}$ )
22	408
33	456
44	472
60	496
89	508
120	560
178	573
222	608

Im Vergleich mit publizierten Werten für andere intermetallische Multischichtsysteme fällt auf, dass die Zündtemperaturen von Ru/Al vergleichsweise hoch liegen (siehe Tabelle 4-2). Bezieht man die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  der Produktphase in den Vergleich mit ein, wird deutlich, dass zwischen  $\Delta H_f$  und  $T_{ig}$  kein direkter Zusammenhang besteht und alle Temperaturen deutlich unter dem Schmelzpunkt von Aluminium ( $660^\circ\text{C}$ ) liegen.

**Tabelle 4-2:** Vergleich von Zündtemperaturen und Bildungsenthalpien metallischer PVD-Multilagen.

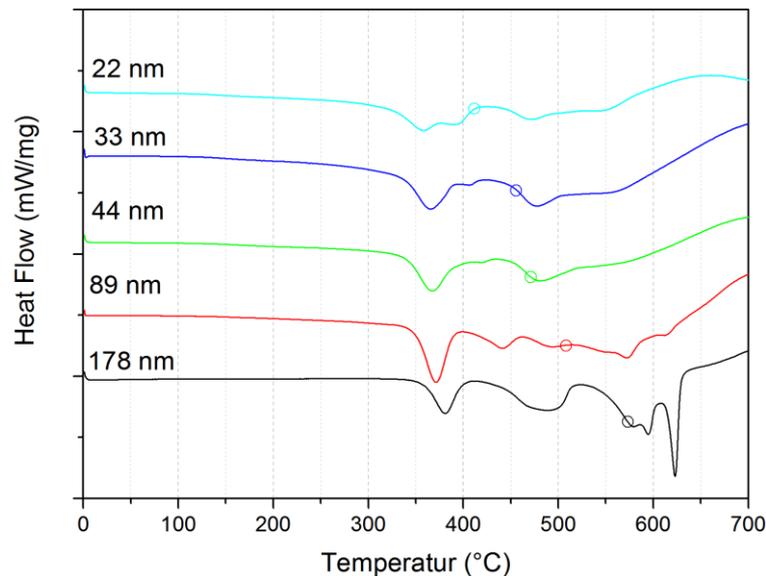
System	$\Delta H_f$ (kJ/mol(Atome))	$T_{ig}$ ( $^\circ\text{C}$ )
Ru/Al	-62 [59]	408-608 (diese Arbeit), [60]
Ni/Al	-59 [22]	220-300 [48]
Co/Al	-55 [67]	240-460 [67]
Ti/Al	-36 [22]	327 [65]
Ni/Ti	-34 [159]	300-400 [159]

Mittels thermischer Analyse (Differential Scanning Calorimetry, DSC) wurden die Phasenbildungen in binären Multilagen für ausgewählte Bilayerdicken analysiert (Abbildung 4-1). Der Vergleich mit den jeweiligen Zündtemperaturen (Offene Kreise auf den Kurven) zeigt, dass diese allesamt oberhalb der ersten Phasenbildung (erster Peak zwischen  $350$  und  $380^\circ\text{C}$ ) und unterhalb der vollständigen Umwandlung liegen (beispielsweise letzter Peak bei  $178$  nm Bilayerdicke). Die Heizrate bei Zündung auf der Heizplatte liegt deutlich höher (geschätzt  $>1000^\circ\text{C/s}$ ), wodurch sich die Phasenbildung zu höheren Temperaturen verschiebt

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

und aus den DSC-Kurven nicht direkt auf die bei der Zündung ablaufenden Reaktionen geschlossen werden kann. Sie geben jedoch einen ersten Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Phasenbildung und Zündtemperatur.



**Abbildung 4-1:** DSC-Kurven (exo-down, 20°C/min) binärer Ru/Al-Multischichten verschiedener Bilayerdicken. Die Zündtemperaturen der jeweiligen Bilayerdicken sind als offene Kreise eingetragen und liegen konsistent bei höheren Temperaturen, als die erste exotherme Reaktion.

Für eine Bilayerdicke von 178 nm wurde die Phasensequenz beim langsamen Aufheizen mittels DSC und Hot-Stage-Synchrotron-Messungen in einer vorangegangenen Dissertation bestimmt [95]. Darin wurde die erste exotherme Reaktion der Bildung der Al-reichsten intermetallischen Phase  $\text{RuAl}_6$  zugeordnet.

Basierend auf den verfügbaren Daten und den hier gezeigten Ergebnissen wird die Hypothese aufgestellt, dass die Temperatur der  $\text{RuAl}_6$ -Bildung die untere Grenze für die Zündtemperatur von Ru/Al-Multilagern ist.

Ein Vergleich von DSC-Peaks und Zündtemperatur wurde 2015 von Gibbins *et al.* an Ni/Al und Ni/Al-Mg-Proben, die durch Gesenkschmieden von Pulvermischungen hergestellt wurden, durchgeführt [160]. Für Probendurchmesser von 6,35 mm entsprach die gemessene Zündtemperatur überwiegend der Lage des ersten DSC-Peaks, bei kleineren Proben (2,54 mm) lag die Zündtemperatur unterhalb des Peakmaximums. Die Autoren geben nicht an, wie dick die für die Zündversuche verwendeten Proben waren. Aufgrund der Herstellung ist jedoch

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

anzunehmen, dass die Probendicke mindestens einige hundert Mikrometer betragen hat, was den Proben eine gewisse thermische Trägheit im Vergleich zu mikroskaligen Multilagengibt. Ebenso wird keine Angabe über eine eventuelle Zündverzögerung zwischen Kontakt mit der Heizplatte und Einsetzen der Reaktion gemacht. Schließlich ist auch die Verwendung des Peakmaximums nicht eindeutig, da Reaktionswärme auch bereits davor freigesetzt wird und die Lage des Maximums keine Aussage über die Breite des Peaks macht. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte sind die Ergebnisse von Gibbins *et al.* in guter Übereinstimmung mit der formulierten Hypothese [160].

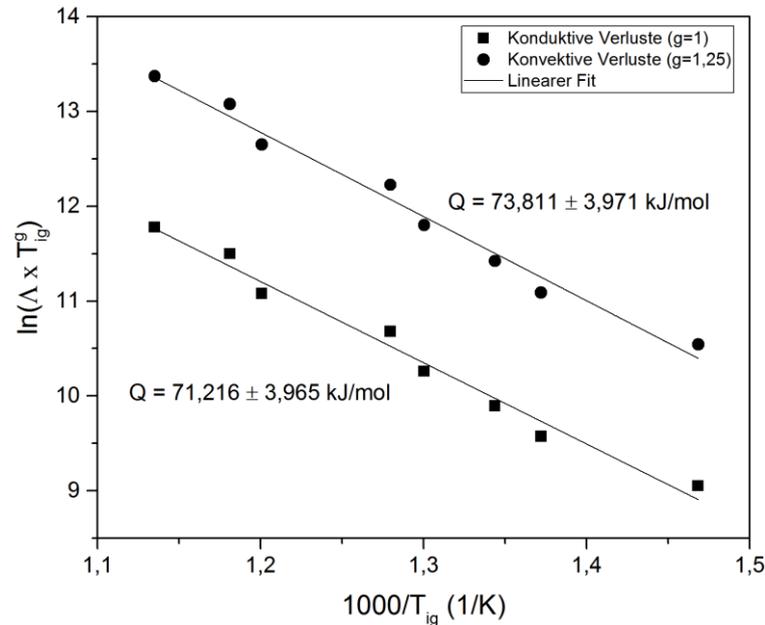
Die Quantifizierung des bei der Zündung ablaufenden Durchmischungsprozesses kann durch die Periodenabhängigkeit der Zündtemperatur geschehen. Fritz *et al.* leiteten dafür folgenden analytischen Ausdruck her, mit dessen Hilfe die Aktivierungsenergie der Durchmischung bestimmt werden kann ([48]):

$$\frac{d \ln(\Lambda \Delta T_{ig}^g)}{d \frac{1}{T_{ig}}} = -\frac{Q}{R} \quad (11)$$

Dabei bezeichnet  $\Lambda$  die Bilayerdicke,  $\Delta T_{ig}$  den Unterschied zwischen Start- und Zündtemperatur,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $Q$  die Aktivierungsenergie des atomaren Transportmechanismus und  $g$  einen Faktor, der die konvektiven ( $g=1,25$ ) oder konduktiven ( $g=1$ ) Wärmeverluste berücksichtigt. Für eine detaillierte Herleitung sei an dieser Stelle auf die Originalarbeit verwiesen [48]. Aus der Steigung von  $\ln(\Lambda \Delta T_{ig}^g)$  über  $1/T_{ig}$  lässt sich dann gemäß Gleichung (11) die Aktivierungsenergie berechnen. Das Modell berücksichtigt Beiträge innerer Wärmeleitung, Massendiffusion (2. Ficksches Gesetz und Arrheniusgesetz), Wärmefreisetzung durch Phasenbildung sowie Wärmeverluste durch Wärmeleitung und Konvektion an die Umgebung. Fritz *et al.* verifizierten das Modell durch Zündexperimente an Ni/Al-Multischichten.

Abbildung 4-2 zeigt den Auftrag der für Ru/Al bestimmten Daten. Aus den Steigungen der Fitgeraden ergibt sich nach Gleichung (11) eine mittlere Aktivierungsenergie  $Q$  von 72,514 kJ/mol.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-2:** Auftrag der Zündtemperaturen für verschiedene Bilayerdicken nach Gleichung (11). Aus den Steigungen ergibt sich eine mittlere Aktivierungsenergie von 72,514 kJ/mol.

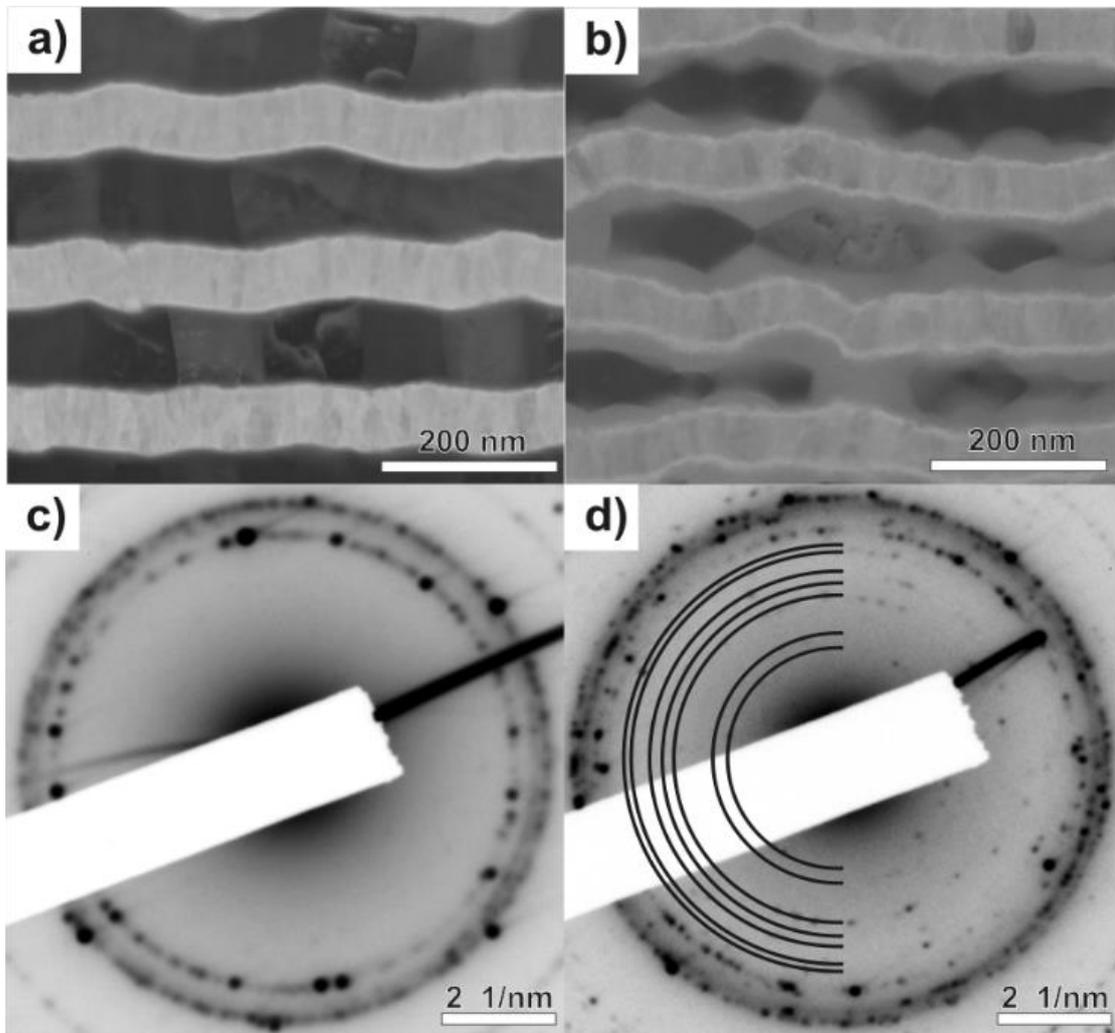
Fritz *et al.* erhalten für Ni/Al Multischichten einen vergleichbaren Wert von 77,3 kJ/mol (gemittelt aus den Werten für  $g=1$  und  $g=1,25$ ). Sie interpretieren diesen Wert als Anzeichen für einen Zündmechanismus, der von Ni-Korngrenzendiffusion in den Aluminiumschichten dominiert wird. Dies ist konsistent mit Werten für Selbstdiffusion entlang von Al-Korngrenzen. Hierfür findet man in der Literatur eine Aktivierungsenergie von 77,4 kJ/mol [161]. Ein ähnlicher Wert kann auch für Interdiffusion bei geringen Konzentrationen angenommen werden. Ein direkter Beweis durch mikrostrukturelle Beobachtung wurde von Fritz *et al.* nicht erbracht. In Anlehnung daran wird hier die Hypothese aufgestellt, dass der Zündvorgang in Ru/Al-Multischichten durch Korngrenzendiffusion von Ruthenium in Aluminium bestimmt wird.

Um diese Hypothese zu überprüfen und erstmals einen mikrostrukturellen Beleg zu geben, wurde ein neuer Versuchsablauf auf Basis der Zündtemperaturbestimmung entwickelt. Die Heizplatte wird dazu auf eine Temperatur 5°C unterhalb der Zündtemperatur eingestellt ( $T_{ig}=573^{\circ}\text{C}$  bei  $\lambda=178$  nm). Ein Stück freistehende Multischicht mit einer Bilayerdicke von 178 nm und einer Gesamtdicke von 3  $\mu\text{m}$  wird darauf fallen gelassen. Unmittelbar nach Kontakt wird die Probe mit Druckluft heruntergeblasen, wodurch diese schnell abkühlt. Damit gelingt es, das Gefüge, wie es unmittelbar vor der Zündung vorliegt, „einzufrieren“ und für

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

mikrostrukturelle Untersuchungen zugänglich zu machen. Ein Vergleich dieses Gefüges mit dem Ausgangszustand ist in Abbildung 4-3 gezeigt. Die Teilbilder a) und b) zeigen die entsprechenden STEM-Dunkelfeldaufnahmen.



**Abbildung 4-3:** STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen unreaktierter (a) und teilreaktierter (b) Proben sowie die korrespondierenden TEM-Beugungsbilder (c) und (d) (invertierte Darstellung). Ru-Schichten erscheinen im STEM-Dunkelfeld hell, Al-Schichten dunkel. Die Bildung einer intermetallischen Phase in b) und d) ist eindeutig zu erkennen [60].

Die Al-Schichten (dunkel) zeigen im nicht reaktierten Zustand (Abbildung 4-3 a)) nahezu senkrechte Korngrenzen, die sich über die gesamte Einzellage erstrecken, während die Ru-Schichten (hell) sehr feinkörnig erscheinen. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit gängigen Strukturzonenmodellen des Sputterns, wonach das Gefüge über das Verhältnis von Abscheidetemperatur zu Schmelztemperatur erklärt werden kann [149]. Die teilreagierte Probe

#### 4. SHS und Phasenbildung

(Abbildung 4-3 b)) zeigt dagegen deutlich die Bildung einer weiteren Phase. Vergleicht man die Gefüge miteinander, wird deutlich, dass die Phasenbildung entlang der Al-Korngrenzen und an deren Fußpunkten beginnt, also von der Korngrenzendiffusion von Ruthenium in Aluminium bestimmt wird. Dies bestätigt die auf Grundlage der Aktivierungsenergie aufgestellte Hypothese.

Die Struktur der entstandenen Phase konnte durch Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) aufgeklärt werden. Die Teilbilder c) und d) in Abbildung 4-3 zeigen die jeweils zu a) und b) gehörigen Beugungsbilder. Im unreaktierten Zustand sind durch die reinen Phasen von hdp-Ruthenium und kfz-Aluminium bereits zahlreiche, teilweise zu Ringen verschmelzende, Reflexe zu sehen. Daher wurde nur der Kernbereich (entsprechend Netzebenenabständen größer als denen der Ausgangsphasen) ausgewertet. Zusätzliche Reflexe in diesem Bereich sind in Teilbild d) deutlich zu erkennen. Es ließen sich sieben Ringe identifizieren, die nicht zu hdp-Ruthenium oder kfz-Aluminium gehören. Die entsprechenden Netzebenenabstände sind in Tabelle 4-3 aufgelistet. Ein Vergleich mit den Literaturwerten der beiden aluminiumreichsten intermetallischen Phasen legt nahe, dass es sich hier um  $\text{RuAl}_6$  handelt. Dies ist auch die Phase, die sich bei dieser Bilayerdicke unter langsamem Aufheizen als erste bildet (vgl. DSC-Experimente Abbildung 4-1 und [95]).

**Tabelle 4-3:** Netzebenenabstände der intermetallische Phase, bestimmt aus dem inneren Bereich von Abbildung 4-3 d) und verglichen mit den Literaturwerten der beiden aluminiumreichsten Phasen des Ru-Al-Systems ( $\text{RuAl}_6$  und  $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ ). (ICDD PDF+4 2016, #00-030-0036 und #00-018-0056).

Gemessener Netzebenenabstand (nm)	$\text{RuAl}_6$		$\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$	
	Ebene	Abstand (nm)	Ebene	Abstand (nm)
0.49437	(110)	0.49295		
0.43621	(111)	0.43026		
0.33328	(112)	0.33166	(221)	0.33200
0.30898	(021)	0.30786	(004)	0.30300
0.29080	(202)	0.28734	( $\bar{2}23$ )	0.29060
0.26484	(002)*	0.26455*		
0.25571	(113)	0.25546		

\* Kinematisch verbotener Reflex

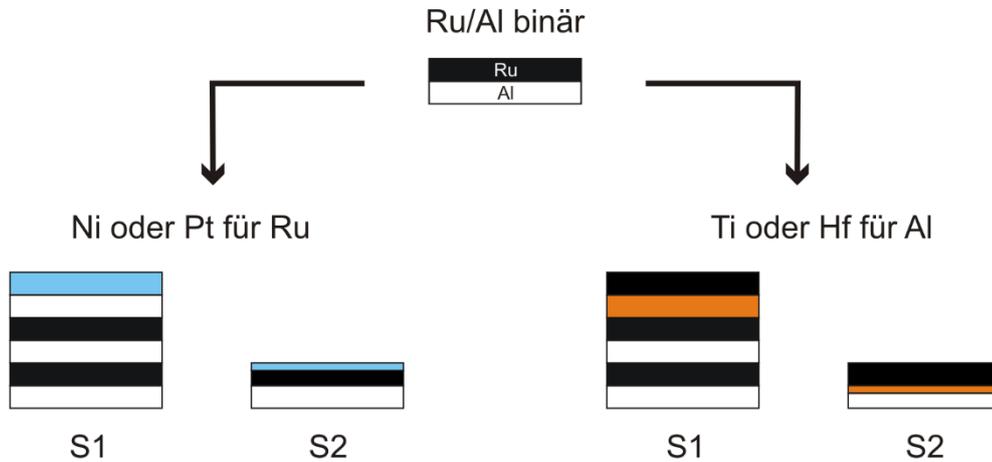
In diesem Abschnitt wurden die Zündtemperaturen binärer Ru/Al-Multischichten bestimmt. Durch Verwendung eines Modells aus der Literatur konnte eine Aktivierungsenergie für den Durchmischungsvorgang während der Zündung ermittelt und mit der realen Mikrostruktur der Probe korreliert werden. Die Bildung der intermetallischen Phase  $\text{RuAl}_6$  konnte als bestimmender Vorgang der Zündung identifiziert werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wird im nächsten Abschnitt untersucht, wie sich die Zündtemperatur durch die Einführung zusätzlicher Elemente und deren Anordnung in der Multilage steuern lässt.

### 4.1.3 Ternäre Ru/Al/X-Multischichten

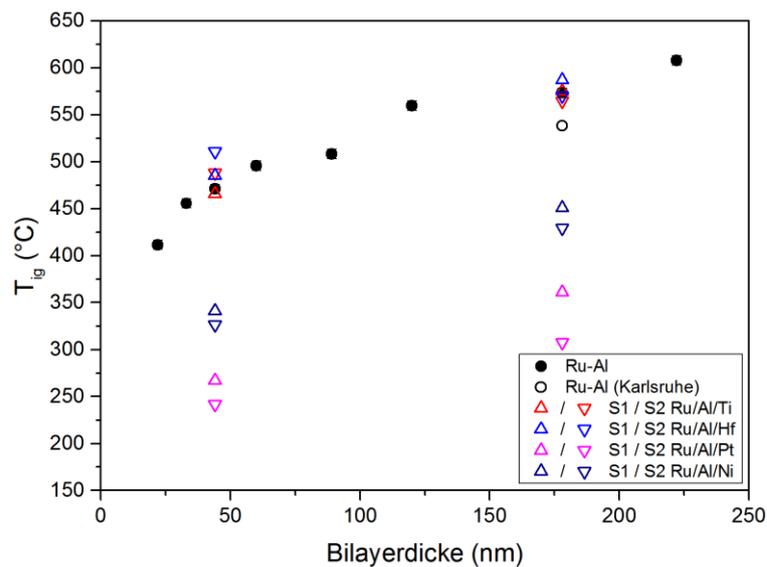
Die Auswahl der Elemente, die Stapelfolgen und die Lagendicken der ternären Ru/Al/X-Proben wurde in Kapitel 2 ausführlich diskutiert und gemäß der Darstellung in Kapitel 3 hergestellt. Abbildung 4-4 zeigt eine schematische Zusammenfassung. Für jedes Materialsystem werden zwei verschiedenen Stapelfolgen S1 und S2 mit zwei verschiedenen Lagendicken P1 (entsprechend binär  $\lambda=178$  nm) und P2 (entsprechend binär  $\lambda=44$  nm) untersucht. Die Zusammensetzung ist dabei festgelegt auf 16,7 at.-% des dritten Elements. Eine genaue Angabe der Lagendicken und Grenzflächenanteile ist in Kapitel 2.3, Tabelle 2-3 zu finden. Die in diesem Kapitel verwendete Notation zur Bezeichnung einzelner Proben lautet (Element)-(Sequenz)(Periode), also beispielsweise Ni-S1P1 für nickelhaltige Proben der Sequenz S1 mit einer äquivalenten Ru/Al-Bilayerdicke von 178 nm (P1).

Die gemessenen Zündtemperaturen der binären und ternären Proben sind in Abbildung 4-5 dargestellt. Die binären Proben folgen dem allgemein beobachteten Trend sinkender Zündtemperatur mit abnehmender Bilayerdicke (gefüllte schwarze Symbole) [9]. Ersetzt man ein Drittel des Aluminiums durch Titan, hat dies innerhalb der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Zündtemperatur (rote Dreiecke). Der Einsatz von Hafnium anstelle von Titan führt dagegen zu einer geringfügigen Erhöhung der Zündtemperatur im Vergleich mit den entsprechenden binären Proben (blaue Dreiecke).

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-4:** Schematische Darstellung der Wiederholeinheiten der ternären Ru/Al/X-Multilagen.



**Abbildung 4-5:** Zündtemperaturen der binären und ternären Systeme. Die binären Proben zeigen zu kleineren Bilayerdicken hin einen verstärkten Abfall der Zündtemperatur. Der Zusatz von Titan hat keinen wesentlichen Effekt, während Hafnium die Zündtemperatur leicht erhöht. Das teilweise Ersetzen von Ruthenium durch Platin verschiebt die Zündtemperatur dagegen zu deutlich niedrigeren Werten. Messunsicherheit +/- 5°C.

Es wird daher angenommen, dass in diesen Proben unabhängig von der Stapelfolge keine zusätzlichen, der Zündung förderlichen, exothermen Reaktionen unterhalb der Bildung von  $RuAl_6$  stattfinden. Diese Vermutung wird durch die kalorimetrischen Untersuchungen in diesem Abschnitt (siehe Diskussion zu Abbildung 4-6) unterstützt.

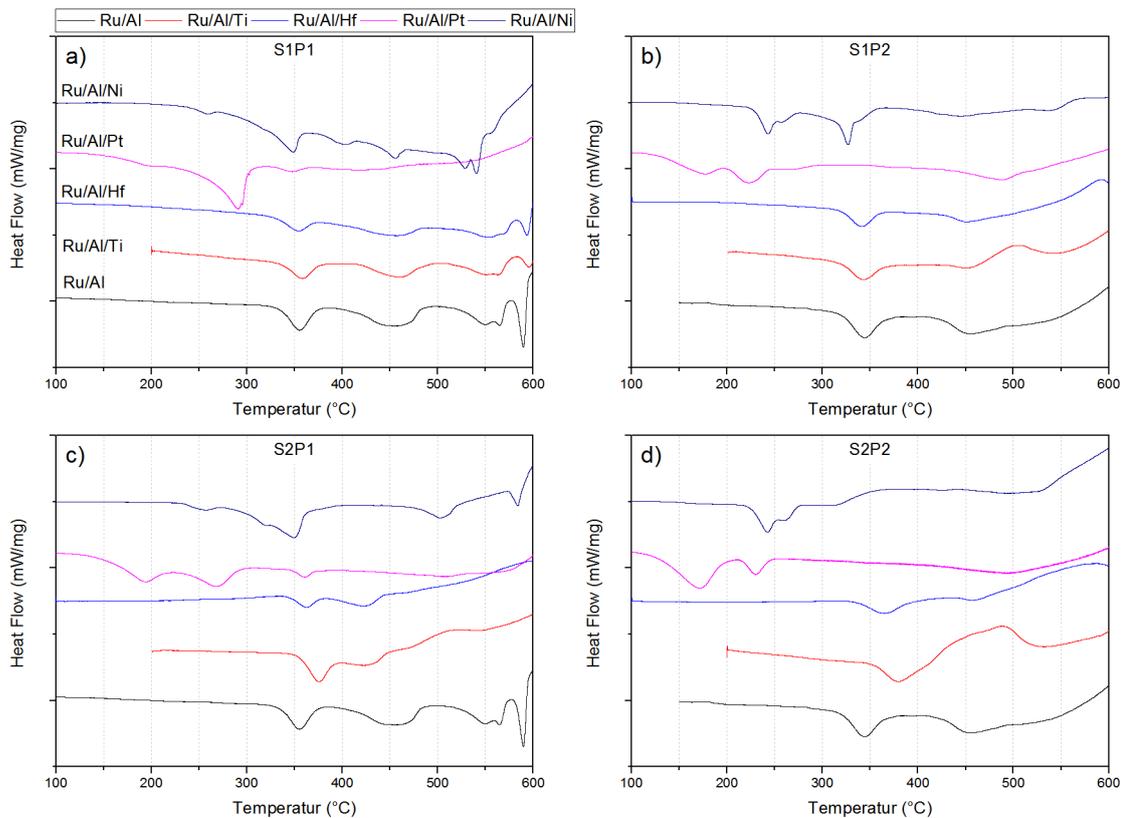
#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Ersetzt man dagegen ein Drittel des Rutheniums durch Nickel, reduziert sich die Zündtemperatur deutlich um mehr als 120°C, wobei der Effekt in Sequenz S2 ausgeprägter ist (dunkelblaue Dreiecke). Die qualitative Abnahme ist konsistent mit den Literaturwerten für reine Ni/Al-Multilagen [48]. Die gleiche Tendenz, jedoch noch stärker ausgeprägt, zeigt sich bei Proben, in denen ein Drittel des Rutheniums durch Platin ersetzt wurde. Hier beträgt die Absenkung der Zündtemperatur ca. 200°C. In der Literatur sind zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit keine Zündtemperaturen für freistehende Pt/Al-Multilagen zu finden. Vergleichende Experimente zur Zündung selbstfortschreitender Reaktionen mit gepulster Laserstrahlung haben jedoch gezeigt, dass die kritische Fluenz für Pt/Al-Multilagen geringer ist, als bei solchen aus Ni/Ti oder Co/Al [49]. Eine weitere Studie aus der gleichen Gruppe konnte zeigen, dass Pt/Al-Multilagen von 1 - 3,6 µm Gesamtdicke bereits zu selbstfortschreitenden Reaktion auf SiO<sub>2</sub>/Si-Substraten mit Ausbreitungsgeschwindigkeiten von bis zu 80 m/s fähig sind [26].

Um die Rolle exothermer Festkörperreaktionen für die Zündung besser zu verstehen, wurden kalorimetrische Untersuchungen (DSC) der vorgestellten ternären Systeme durchgeführt und mit denen ihrer binären Äquivalente verglichen (Abbildung 4-6). Die Diagramme sind nach Sequenz und Periode gruppiert, um den Einfluss der Elemente bei jeweils gleichem Schichtaufbau direkt vergleichen zu können. Im Sinne der formulierten Hypothese (Einfluss von Festkörperreaktionen auf die Zündtemperatur) ist ein Vergleich der Zündtemperaturen in Abbildung 4-5 mit der Lage der jeweils ersten exothermen Reaktionen in Abbildung 4-6 interessant. Ein quantitativer Vergleich von Zündtemperaturen und Peaklagen ist aufgrund der Heizratenempfindlichkeit nicht möglich. Es können jedoch qualitative Rückschlüsse und Tendenzen abgeleitet werden. Bei der Interpretation ist zu berücksichtigen, dass eine thermisch aktivierte exotherme Phasenbildung umso früher auftritt je geringer die Heizrate ist. Letztere beträgt in den in Abbildung 4-6 gezeigten DSC-Experimenten 5°C/min. Für die Zündversuche auf der Heizplatte kann dagegen eine Rate in der Größenordnung von 1000°C/min angenommen werden. Dadurch verschiebt sich die Phasenbildung im Zündversuch zu höheren Temperaturen. Die mittels DSC bestimmten Reaktionstemperaturen stellen damit untere Grenzen für die zu erwartenden Zündtemperaturen dar.

## 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-6:** DSC-Messungen (5°C/min, exo-down) der ternären Systeme im Vergleich mit denen der entsprechenden binären Proben (Basislinie abgezogen). Jedes Diagramm entspricht einer Kombination von Stapelfolge und Lagendicke. Durch den Zusatz von Platin und Nickel tauchen zusätzliche exotherme Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen auf, während Hafnium und Titan diesen Effekt nicht zeigen. Die Lage der exothermen Reaktionen korreliert qualitativ mit den Zündtemperaturen (siehe Abbildung 4-5).

Insbesondere bei den Proben mit großen Lagendicken war zu beobachten, dass in der Aufnahme der Basislinie nach der eigentlichen Messung immer noch eine exotherme Wärmetönung zu sehen war, was auf eine unvollständige Reaktion während der eigentlichen Messung hinweist. Auf eine quantitative Auswertung muss daher verzichtet werden. Im Folgenden werden die DSC-Ergebnisse der einzelnen Systeme im Kontext der verfügbaren Literatur interpretiert und, soweit möglich, der Bildung von intermetallischen Phasen zugeordnet.

### *Titan*

Die DSC-Kurven der Proben Ti-S1P1 und P2 (rote Kurven in Abbildung 4-6 a) und b)) entsprechen qualitativ denen der jeweiligen binären Proben (schwarze Kurven), jedoch mit geringerer Intensität. Zusätzliche Peaks lassen sich nicht identifizieren. Die Bildung von RuTi, der einzigen intermetallischen Phase des Ru-Ti-Systems, ist im betrachteten Temperaturbereich

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

nicht zu erkennen. Eine Bildung von Al-Ti-Phasen ist nicht anzunehmen, da in Sequenz 1 kein direkter Kontakt zwischen diesen Elementen besteht. Die Kurve für Ti-S1P2 zeigt im Bereich um 500°C einen Anstieg. Die Ursache hierfür ist nicht vollständig geklärt. Möglich wäre eine endotherme Umwandlung von hexagonalem Titan in die kubisch-raumzentrierte Modifikation, die durch Ruthenium zu niedrigeren Temperaturen verschoben wurde (vgl. dazu Phasendiagramm Ru-Ti, Abbildung A-5).

Im Vergleich zu den binären Proben und Sequenz S1 lässt sich in Sequenz S2 für beide Lagendicken eine zusätzliche exotherme Reaktion im Bereich um 420°C erkennen (Abbildung 4-6 c) und d)). Aufgrund der Stapelung existieren in diesen Proben Grenzflächen zwischen allen beteiligten Elementen, weshalb dieser Peak einer Ti-Al-Reaktion zugeordnet wird. Diese Reaktion liegt oberhalb des ersten Peaks und sollte daher keine Absenkung der Zündtemperatur bewirken, was mit den gemessenen Werten konsistent ist (Abbildung 4-5). Interessant ist, dass der erste Peak ( $\text{RuAl}_6$ -Bildung) im Vergleich zu den binären Proben und S1 zu höheren Temperaturen verschoben ist. Die Gründe hierfür sind unklar. In binären Proben befindet sich Aluminium zu beiden Seiten in Kontakt mit Ruthenium. Wie im vorangegangenen Abschnitt festgestellt wurde, spielt Korngrenzendiffusion eine wichtige Rolle bei der  $\text{RuAl}_6$ -Bildung. Der maximale Diffusionsweg, der von Rutheniumatomen zurückgelegt werden muss, entspricht dann der halben Al-Lagendicke. In Sequenz S2 ist die Lagendicke von Aluminium zwar um ein Drittel geringer, jedoch besteht nur auf einer Seite Kontakt zu Ruthenium, dessen Diffusionsweg für eine vergleichbare Belegung der Al-Korngrenzen nun zwei Drittel der ursprünglichen Al-Lagendicke beträgt und daher länger ist, als im binären Fall und in S1. Diese Verlängerung der Diffusionswege kann eine mögliche Erklärung für die höhere Peaktemperatur sein.

Eine alternative Erklärung ist eine Beeinflussung der  $\text{RuAl}_6$ -Bildung durch Titan. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, spielt die Korngrenzendiffusion von Ruthenium in Aluminium eine entscheidende Rolle für die Phasenbildung. Durch den direkten Kontakt zwischen Aluminium und Titan ist es nun möglich, dass letzteres ebenfalls entlang der Al-Korngrenzen diffundiert und einen Einfluss auf die  $\text{RuAl}_6$ -Bildung ausübt. Dafür spricht, dass die entsprechenden Hf-haltigen Proben den gleichen Effekt, jedoch mit anderer Ausprägung zeigen, was einen Einfluss des Elements (und nicht der Sequenz) nahelegt. Insgesamt lässt sich

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

sagen, dass die DSC-Messungen der Ru/Al/Ti-Proben mit den gemessenen Zündtemperaturen konsistent sind.

Eine Zusammenfassung zahlreicher Studien zur Phasenbildung in Ti-Al-Schichtsystemen bis zum Jahr 1989 ist im Übersichtsartikel von Colgan zu finden [162]. Demnach sind Phasenbildungen in diesem System zwischen 330 und 615°C (Peaktemperatur) zu beobachten. Die Ergebnisse der von Colgan zusammengefassten Studien variieren je nach Zusammensetzung, Lagendicke und Heizrate. Verschiedene Phasen werden berichtet, darunter  $\text{TiAl}_3$  (stabile und metastabile Modifikationen), metastabiles  $\text{Ti}_8\text{Al}_{24}$  und  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$  sowie TiAl (Gleichgewichtsphase). Nach dem Modell der effektiven Bildungswärme von Pretorius sollte  $\text{TiAl}_3$  als erste Phase entstehen, was in einer großen Anzahl der entsprechenden Studien auch berichtet wird [158]. Bei größeren Bilayerdicken wurde eine Neigung zur zweistufigen Bildung von  $\text{TiAl}_3$  mit einem Übergang von keimbildungskontrolliertem zu diffusionskontrolliertem Wachstum beobachtet [39], [163]–[167]. Gachon *et al.* haben darüber hinaus gezeigt, dass die Bildung von  $\text{TiAl}_3$  in kolumnaren Ti/3Al-Multischichten an den Grenzen der Säulen geschieht, nicht jedoch an den Ti-Al-Grenzflächen [39]. Diese Beobachtung wurde mit der erhöhten Diffusivität in den Säulengrenzen erklärt.

Die Vielfalt der in der Literatur zu findenden Berichte lässt nur begrenzte Schlüsse für die hier erzielten Ergebnisse zu. Das in Sequenz S2 vorliegende Verhältnis von Aluminium zu Titan liegt mit 2:1 zwischen den Phasen  $\text{TiAl}_3$  und TiAl, von denen sich erstere nach dem Modell von Pretorius zuerst bilden sollte [158]. Die Bildung von  $\text{TiAl}_3$  entspräche dann dem exothermen Peak bei ca. 420°C in Abbildung 4-6 c) und d), was mit dem in der Literatur berichteten Temperaturbereich konsistent ist. Die Ausbildung einer kolumnaren Struktur wie in der Arbeit von Gachon *et al.* [39] ist hier aufgrund der eingeschobenen Ru-Schichten nicht zu erwarten. Die Dicke der Al- und Ti-Schichten beträgt zusammengenommen ca. 115 nm in S2P1 und ca. 28 nm in S2P2. Damit liegt S2P1 im Bereich der potentiell zweistufigen Bildung von  $\text{TiAl}_3$ , welche hier jedoch mit ca. 420°C oberhalb der  $\text{RuAl}_6$ -Bildung abläuft. Eine Wechselwirkung dieser Prozesse kann angesichts des zu höheren Temperaturen verschobenen  $\text{RuAl}_6$ -Peaks angenommen werden.

##### *Hafnium*

Die DSC-Kurven der Hf-haltigen Proben ähneln denen der Ti-haltigen. In Sequenz S1 sind keine zusätzlichen Peaks und keine Verschiebung der in binären Proben beobachteten Peaks zu beobachten (Abbildung 4-6 a) und b)). In Übereinstimmung mit den unveränderten bzw. leicht erhöhten Zündtemperaturen wird daher geschlossen, dass die Reaktion zur Bildung der B2-Phase RuHf nicht im untersuchten Temperaturbereich abläuft.

Die Probe Hf-S2P1 zeigt, ähnlich wie Ti-S2P1, einen zusätzlichen Peak bei ca. 420°C (Abbildung 4-6 c) und d)). Das Signal von Hf-S2P2 ist sehr schwach, so dass hier keine Aussage über Reaktionen in diesem Bereich gemacht werden soll. Ähnlich wie bei den Ti-haltigen Proben dieser Sequenz ist eine Verschiebung des ersten Peaks (RuAl<sub>6</sub>-Bildung) zu höheren Temperaturen zu beobachten, allerdings um einen kleineren Betrag. Wie schon im Abschnitt über Titan diskutiert, wird angenommen, dass eine Diffusion von Hafnium entlang der Al-Korngrenzen die dort ebenfalls ablaufende RuAl<sub>6</sub>-Bildung beeinflusst.

Untersuchungen der Reaktionen in Hf-Al-Dünnschichtsystemen aus der Zeit vor 1990 sind im Übersichtsartikel von Colgan zusammengefasst [162]. Übereinstimmend wird berichtet, dass sich die aluminiumreichste Phase HfAl<sub>3</sub> zuerst bildet, was der Vorhersage nach dem Modell der effektiven Bildungswärme von Pretorius *et al.* entspricht [158]. Der Temperaturbereich der Phasenbildung wird mit 350-440°C angegeben, was mit den DSC-Messungen in Abbildung 4-6 konsistent ist. Verschiedene Studien berichten, dass Kupfer die Bildung von HfAl<sub>3</sub> an Korngrenzen behindert und erklären dies mit einer Wechselwirkung von Kupferatomen an letzteren [168], [169]. Analog dazu kann es hier in Proben vom Typ Hf-S2 möglicherweise zu einer Wechselwirkung zwischen Ruthenium und Hafnium auf den Aluminiumkorngrenzen kommen.

Untersuchungen zur Reaktion zwischen Ruthenium und Hafnium in Dünnschichten sind in der Literatur nicht zu finden. Die hohen Schmelzpunkte und Packungsdichten legen jedoch nahe, dass niedrige Diffusivitäten die Phasenbildung erschweren. Ein weiteres Hindernis für die Phasenbildung ist, dass das binäre System nur eine einzige intermetallische Phase RuHf aufweist. Ihre Zusammensetzung erfordert ein hohes Maß an Durchmischung, was erschwerend auf die Nukleation wirken kann. Proben vom Typ Hf-S1, in denen Hafnium nur mit Ruthenium in direktem Kontakt steht, zeigen in den DSC-Signalen keine qualitative Abweichung von den

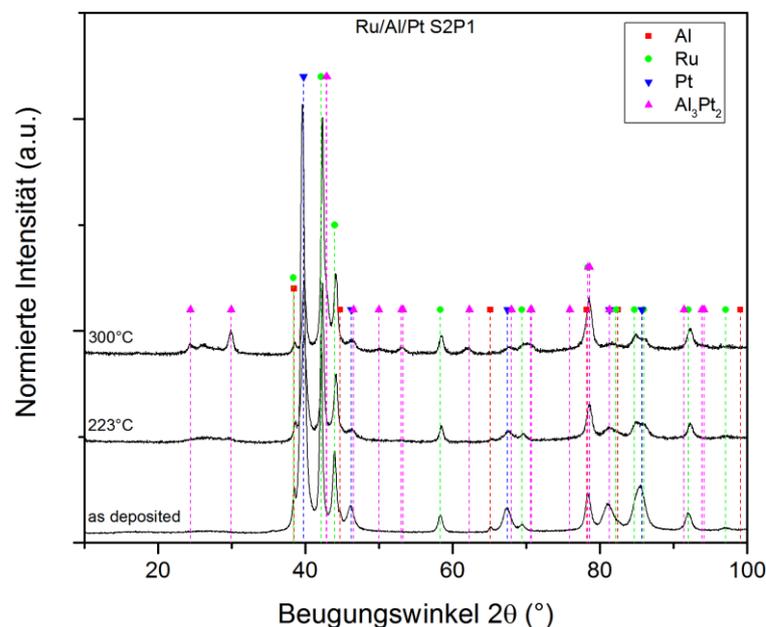
#### 4. SHS und Phasenbildung

jeweiligen binären Proben, woraus geschlossen wird, dass eine Reaktion zwischen Ruthenium und Hafnium außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) stattfindet.

Wie im Fall von Titan lässt sich auch hier feststellen, dass die Einbringung von Hafnium zu keinen exothermen Reaktionen unterhalb der Bildung von  $\text{RuAl}_6$  führt und in Übereinstimmung damit auch keinen absenkenden Einfluss auf die Zündtemperatur hat.

#### Platin

Durch den Zusatz von Platin entstehen neue exotherme Reaktionen mit Peaklagen zwischen  $170$  und  $300^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 4-6). Diese lassen sich eindeutig Pt-Al-Reaktionen zuordnen, da in S1 kein Kontakt zwischen Ruthenium und Platin besteht und das binäre Ru-Pt-Phasendiagramm keine intermetallischen Phasen aufweist. Auffällig ist, dass nahezu alle Peaks von Ru-Al-Reaktionen abgeschwächt werden oder verschwinden. Um diesen Effekt zu verstehen, wurden Proben vom Typ Pt-S2P1 mit  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf  $223$  und  $300^{\circ}\text{C}$  (unmittelbar hinter den ersten und zweiten DSC-Peak in Abbildung 4-6 c)) geheizt und abgeschreckt. Röntgendiffraktogramme dieser Proben im Vergleich mit dem Zustand nach der Abscheidung sind in Abbildung 4-7 dargestellt.



**Abbildung 4-7:** Diffraktogramme von Pt-S2P1 as deposited und nach Glühung auf  $223^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  mit  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Die Intensität wurde auf den stärksten Ru-Reflex normiert. Nach  $223^{\circ}\text{C}$  ist eine Zunahme des amorphen Signals im Bereich zwischen  $22^{\circ}$  und  $27^{\circ}$  zu erkennen bei deutlicher Abnahme der Signale von Aluminium und Platin. Nach  $300^{\circ}\text{C}$  sind Reflexe von  $\text{Al}_3\text{Pt}_2$  (ICDD PDF4+ 2016, #04-001-1353) deutlich erkennbar.

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

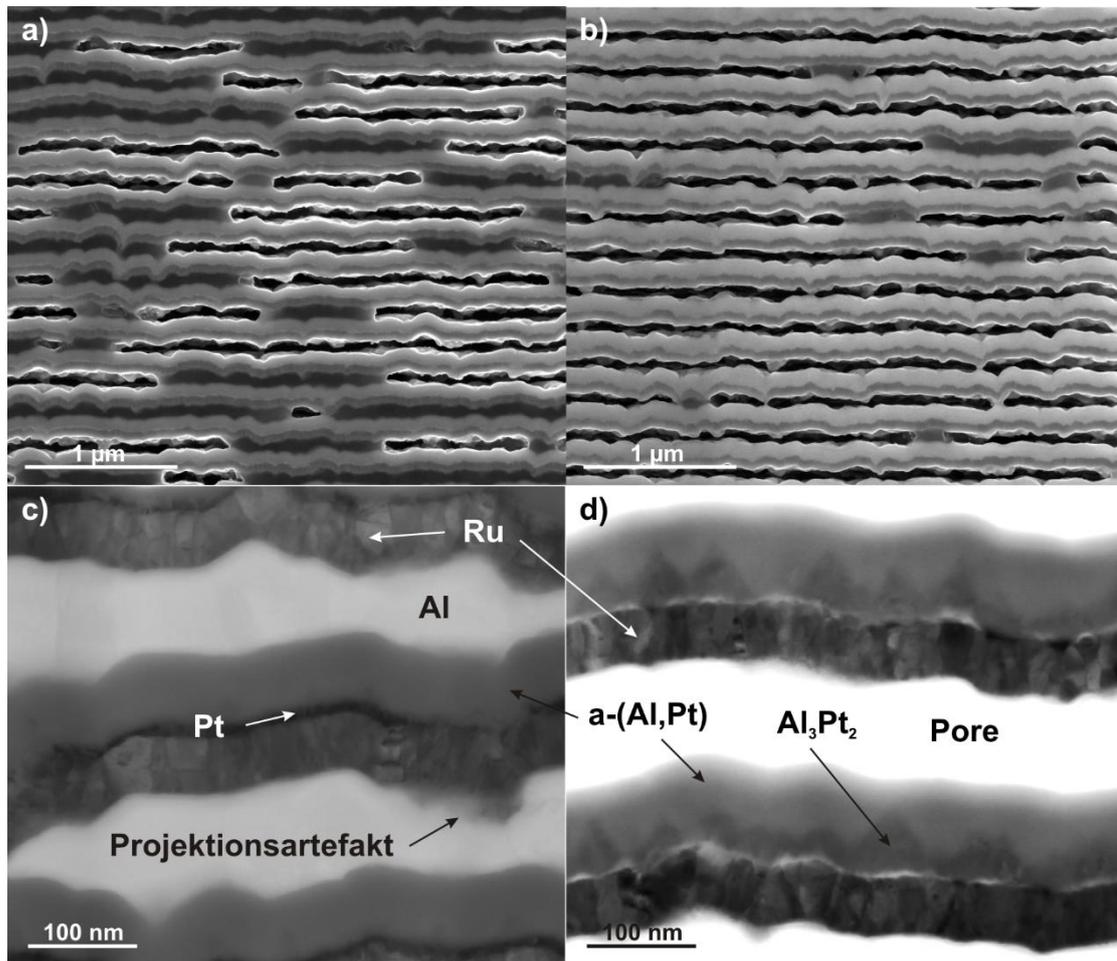
Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven auf die Intensität des stärksten Ru-Reflexes ((0002) bei ca.  $41,15^\circ$ ) normiert. Im Zustand nach der Abscheidung lassen sich die wie schon anhand von Abbildung 3-3 d) diskutiert die Phasen der reinen Elemente (hdp-Ru, kfz-Al, kfz-Pt), eine amorphe Komponente zwischen  $22$  und  $27^\circ$ , sowie ein einzelner, schwacher Reflex bei ca.  $37^\circ$  erkennen. Nach Glühung auf  $223^\circ\text{C}$  hat das amorphe Signal zwischen  $22$  und  $27^\circ$  zugenommen, während die Intensität der Reflexe von Aluminium und Platin abgenommen hat. Zusätzliche Reflexe nach Glühung auf  $300^\circ\text{C}$  lassen sich fast ausschließlich der Phase  $\text{Al}_3\text{Pt}_2$  zuordnen, was konsistent ist mit den von Colgan zusammengefassten Studien [162].

Die Mikrostruktur dieser abgeschreckten Proben wurde anhand von TEM-Proben im REM (Sekundärelektronen- und STEM-Kontrast) untersucht (Abbildung 4-8). Aufgrund stark asymmetrischer Diffusion (Aluminium diffundiert schneller als Platin) weist die Probe bereits nach der Glühung auf  $223^\circ\text{C}$  ausgeprägte Kirkendall-Poren in den Aluminium-Schichten auf (Teilbild a). Berichte über Porenbildung sind auch in der Literatur zu finden [152], [154], [170]–[172]. Die bereits nach der Abscheidung vorhandenen amorphe Al-Pt-Phase (siehe Abbildung 3-4 b)) hat dabei an Dicke zugenommen, was in Übereinstimmung mit der Studie von Blanpain *et al.* ist [153]. Das planare Wachstum unter Bildung von Kirkendall-Poren spricht dafür, dass die amorphe Phase an der Grenze zum Platin wächst und keine lateralen Konzentrationsgradienten entstehen. Die hohe Mobilität von Aluminium in dieser Phase wurde bereits von Gas *et al.* nachgewiesen [155]. Eine Beteiligung von Ruthenium an der Amorphisierungsreaktion ist anhand der Mikrostruktur nicht zu erkennen. Vereinzelt sind in diesem Stadium noch Reste von Platin zu erkennen.

Nach Glühung auf  $300^\circ\text{C}$  ist Aluminium nahezu vollständig in die amorphe Phase eindiffundiert. Reste von Platin sind nicht mehr zu erkennen. Die mit Röntgenbeugung nachgewiesene Phase  $\text{Al}_3\text{Pt}_2$  ist in der STEM-Hellfeld-Abbildung (Abbildung 4-8 d)) an der Grenze zwischen amorpher Phase und Ruthenium deutlich zu erkennen. Durch die Umwandlungsreaktion liegt in dieser Probe kein elementares Platin mehr vor. Die im Diffraktogramm (Abbildung 4-7) sichtbaren Pt-Reflexe stammen von der obersten Schicht der Probe, die keinen Kontakt zu Aluminium hat und daher nicht reagieren konnte.

Durch die Reaktion mit Platin ist bereits bei  $300^\circ\text{C}$  kaum noch elementares Aluminium vorhanden. Dies erklärt, warum die bei höheren Temperaturen ( $>360^\circ\text{C}$ ) ablaufenden Ru-Al-Reaktionen abgeschwächt werden oder ausbleiben.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-8:** Pt-S2P1 nach Glühung auf 223°C (a und c) und 300°C (b und d) mit 5°C/min und anschließendem Abschrecken. Mit zunehmender Temperatur diffundiert Aluminium und hinterlässt dabei Poren (Kirkendall-Effekt, a und b). c) Die STEM-Hellfeld-Aufnahme zeigt nach 223°C noch vereinzelte Reste von Platin, während an der Al-Ru-Grenzfläche keine Reaktion zu beobachten ist. Die amorphe Al-Pt-Schicht, die nach der Abscheidung bereits vorhanden war, ist größer geworden. d) Bei 300°C sind keine Reste von Platin mehr zu erkennen. An der Grenze zwischen Ruthenium und der amorphen Al-Pt-Phase ist eine weitere Phase entstanden.

Mit Hilfe von Röntgenbeugung (Abbildung 4-7) und Mikrostrukturbeobachtungen (Abbildung 4-8) kann für Ru/Al/Pt-Proben gefolgert werden, dass die in den DSC-Signalen (Abbildung 4-6) sichtbare erste exotherme Reaktion dem Wachstum der amorphen Phase entspricht, während die zweite Reaktion die Entstehung der kristallinen Al<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub> darstellt. Es wird angenommen, dass die hohe Diffusivität von Aluminium in der amorphen Phase für die niedrigen Peaktemperaturen von Bedeutung ist. Die Lage der Al-Pt-Reaktionen zwischen 150 und 300°C in den DSC-Signalen korreliert qualitativ mit den deutlich reduzierten Zündtemperaturen (240-350°C).

##### *Nickel*

Die DSC-Signale der Ru/Al/Ni-Proben unterscheiden sich, wie schon die der Ru/Al/Pt-Proben, deutlich von denen ihrer binären Äquivalente. Alle Proben dieser Materialkombination zeigen exotherme DSC-Peaks im Bereich von ca. 240-260°C. In Ni-S1P1 ist dieser Peak nur relativ schwach ausgebildet (Abbildung 4-6 a)). Ihm folgt ein breiter Abfall des DSC-Signals, der Andeutungen eines weiteren schwachen Peaks bei ca. 315°C zeigt. Bei ca. 350°C befindet sich ein Peak, der auch in allem anderen Proben S1P1-Proben und der binären Probe zu sehen ist und der RuAl<sub>6</sub>-Bildung zugeordnet werden kann. Eine weitere eindeutige Abweichung vom Signal der binären Ru/Al-Probe ist ein Peak bei 400°C. Im Gegensatz zu letzterer erreicht das DSC-Signal zwischen dem ersten und dem letzten Peak bei ca. 565°C nicht mehr das Niveau der Basislinie, was ein Zeichen für zusätzliche überlagerte exotherme Reaktionen sein kann. Bei identischer Stapelung aber geringeren Lagendicken (Ni-S1P2, Abbildung 4-6 b)) ist das DSC-Signal deutlich verändert. Zwei Peaks bei 240 und 260°C sind deutlich ausgeprägt, gefolgt von einem starken Peak bei 325°C und einem schwachen, daran anschließenden Peak, zu erkennen an der Schulter bei 340°C. Oberhalb dieser Temperatur ist die DSC-Kurve relativ flach mit angedeuteten Peaks bei ca. 440 und 540°C.

Das Signal der Probe Ni-S2P1 (Abbildung 4-6 c)) zeigt unterhalb von 370°C einen ähnlichen, aber etwas deutlicheren Verlauf wie das der Probe Ni-S1P1 mit einem schwachen Peak bei ca. 260°C, gefolgt von einem breiten Abfall des Signals mit weiteren Peaks bei 315 und 350°C. Abweichend von Ni-S1P1 schließt sich daran ein flacher Bereich auf Niveau der Basislinie an bis zu einem Peak knapp oberhalb von 500°C, der keine direkte Entsprechung im Signal der binären Ru/Al-Probe hat. Ni-S2P2 zeigt bei niedrigen Temperaturen wiederum einen ähnlichen Verlauf wie Ni-S1P2 mit zwei Peaks bei ca. 240 und 260°C (Abbildung 4-6 d)). Daran anschließend ist das DSC-Signal nicht eindeutig genug, um weitere Reaktionen eindeutig zuzuordnen zu können.

Die generelle Ähnlichkeit der Signale von Ru/Al/Ni-Proben gleicher Lagendicke aber verschiedener Periode kann dadurch erklärt werden, dass Ruthenium und Nickel nicht miteinander reagieren. Der Kurvenverlauf im unteren Temperaturbereich wird daher in erster Linie von der Lagendicke bestimmt, nicht von der Art der Grenzflächen in der Multilage. Bei höheren Temperaturen weicht der Kurvenverlauf dann deutlich von dem der binären Ru/Al-Proben ab, weil Nickel bereits mehr oder weniger stark mit Aluminium reagiert hat und

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

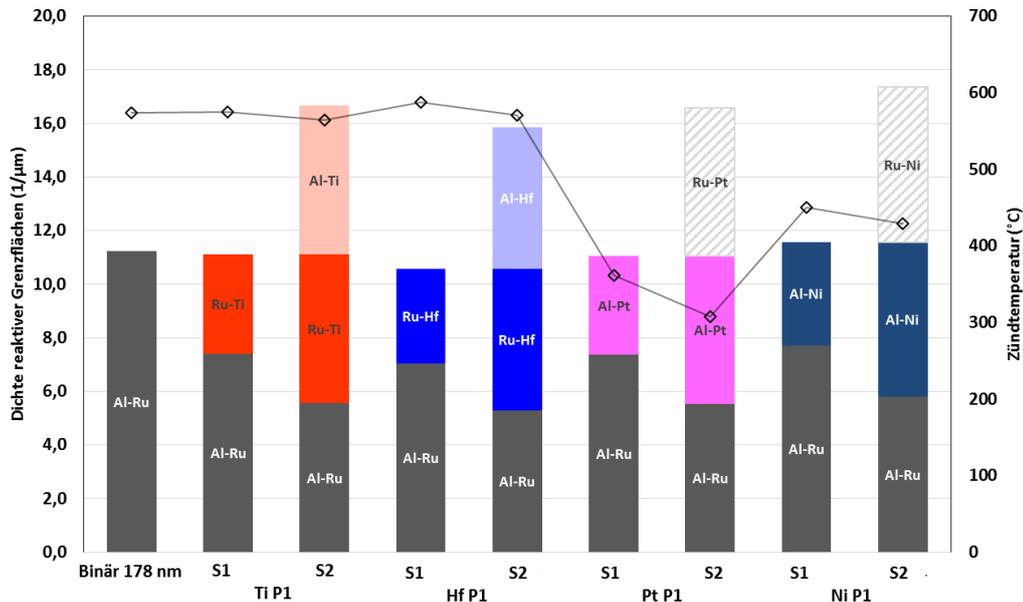
Ruthenium infolgedessen nicht mehr mit reinem Aluminium reagiert, sondern mit Ni-Al-Mischphasen. Ebenfalls zu beachten ist, dass die Ru/Al/Ni-Proben für diese Arbeit aus technischen Gründen in einer anderen Anlage und mit anderen Prozessparametern hergestellt wurden (siehe auch Abschnitt 3.1 Schichtabscheidung). Abweichende Prozessparameter können verschiedene Mikrostrukturen (Grenzflächenrauheit, -durchmischung, Korngröße, Textur...) zur Folge haben und damit auch zu veränderten DSC-Signalen führen. Eine Untersuchung dieses Zusammenhangs übersteigt den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Das Hauptaugenmerk liegt an dieser Stelle auf dem Effekt verschiedener Elemente und deren Anordnung, nicht auf Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Phasenbildung.

In der Literatur finden sich Studien zur Phasenbildung in binären Ni/Al-Multilagen verschiedener Bilayerdicken und Zusammensetzungen die über die Bildung von  $\text{NiAl}_3$  ([173]) oder metastabilem  $\text{Ni}_2\text{Al}_9$  berichten ([27], [174], [175]). Die Lage dieser ersten Phasenbildung stimmt gut mit den hier beobachteten Reaktionen im Bereich um  $250^\circ\text{C}$  überein. Eine Ni/Al-Reaktion bei ca.  $500^\circ\text{C}$  wird lediglich in der Studie von Swaminathan *et al.* für Bilayerdicken von 93 nm erwähnt [173]. Es lässt sich festhalten, dass Ru/Al/Ni-Proben im Vergleich zu binären Ru/Al-Proben zusätzliche DSC-Peaks unterhalb von  $350^\circ\text{C}$  aufweisen, zwischen denen der Ru/Al/Pt-Proben und denen der binären Ru/Al-Proben liegen, was konsistent mit der Lage der gemessenen Zündtemperaturen ist (Abbildung 4-5).

##### *Einfluss der spezifischen Dichte reaktiver Grenzflächen*

Mit Hilfe der kalorimetrischen Untersuchungen konnte der Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Zündtemperaturen ternärer Ru/Al/X-Multilagen sehr gut nachvollzogen werden. Um die Rolle der Stapelfolge interpretieren zu können, muss zusätzlich die Dichte der reaktiven Grenzflächen in Betracht gezogen werden. Insbesondere die systematisch niedrigeren Zündtemperaturen der S2-Proben mit Nickel und Platin gegenüber den S1-Proben (siehe Abbildung 4-5) soll so verstanden werden.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-9:** Vergleich der nominellen Dichte reaktiver Grenzflächen (Anzahl pro Mikrometer) der binären Ru/Al-Proben mit 178 nm Bilayerdicke und der davon abgeleiteten ternären Proben unter Berücksichtigung der Zündtemperaturen. Balken beziehen sich auf die linke Achse, Symbole auf die rechte.

Der Vergleich wird anhand von Periode P1 durchgeführt (P2 unterscheidet sich nur in den absoluten Zahlen, nicht in den Verhältnissen). Referenz sind binäre Schichten mit einer Bilayerdicke von 178 nm. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 2-3 (S.32) zu finden und in Abbildung 4-9 zusammen mit den jeweiligen Zündtemperaturen (Symbole) grafisch dargestellt. In Sequenz 1 werden ganze Lagen von Ruthenium oder Aluminium ersetzt, so dass die Anzahl der Lagen gleich bleibt und die Dichte der reaktiven Grenzflächen sich nur geringfügig aufgrund der verschiedenen molaren Volumina ändert. Dagegen entstehen in S2 zusätzliche Grenzflächen, da hier nur ein Teil einer Al- oder Ru-Lage durch die dritte Komponente ersetzt wird (siehe auch Abbildung 4-4).

Ru-Ti- und Ru-Hf-Grenzflächen haben keinen förderlichen Effekt auf die Zündung, behindern diese aber auch nicht nennenswert, obwohl exotherme Reaktionen zwischen diesen Komponenten in den DSC-Messungen unterhalb von 600°C (und damit im Bereich der gemessenen Zündtemperaturen) nicht zu beobachten waren (Abbildung 4-6). Die Beobachtung, dass Hf-S1- und Ti-S1-Proben keine höhere Zündtemperatur haben als die binären Ru/Al-Proben, lässt den Schluss zu, dass die  $RuAl_6$ -Bildung weiterhin die treibende Kraft hinter der Zündung ist, und der Verlust an Grenzflächendichte ausgeglichen werden muss, indem mehr

RuAl<sub>6</sub>-Phase gebildet wird. Bei gleicher Temperatur erfordert dies mehr Zeit zwischen Kontakt mit der Heizplatte und Zündung. Mit einem geeigneten Aufbau zur zeitaufgelösten Beobachtung des Zündvorgangs (z.B. mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera) sollte sich dieser Effekt nachweisen lassen.

In Proben der Sequenz S2 ist die Anzahl der Ru-Al-Grenzflächen gegenüber S1 noch einmal reduziert zugunsten von Ru-Ti bzw. Ru-Hf. Darüber hinaus bedingt die Stapelfolge neue Grenzflächen Al-Ti bzw. Al-Hf. Obwohl damit die Dichte der reaktiven Grenzflächen deutlich gestiegen ist, ist keine Absenkung der Zündtemperatur beobachtet. Reaktionen von Aluminium mit Hafnium und Titan in Multilagen liegen im Bereich von ca. 350-400°C [162], was auch der Lage der RuAl<sub>6</sub>-Bildung entspricht. Dies kann den Verlust von Ru-Al-Grenzflächen ausgleichen.

Nickel und Platin sollten gemäß der binären Phasendiagramme (siehe Anhang A) keine Phasen mit Ruthenium bilden, weshalb die Dichte der **reaktiven** Grenzflächen in den Ru/Al/Ni- und Ru/Al/Pt-Multilagen unabhängig von der Stapelfolge konstant bleibt. Sie unterscheiden sich lediglich in der Art der Grenzflächen dahingehend, dass S2 mehr Al-Pt- bzw. Al-Ni-Grenzflächen enthält, als S1. Die in den DSC-Messungen beobachtete höhere Reaktivität dieser Materialkombinationen im Vergleich zu Ru-Al kommt daher in S2 stärker zum Tragen und führt in der Folge zu einer niedrigeren Zündtemperatur, als in Proben der Sequenz S1.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse über Zündprozess in ternären Ru/Al/X-Multilagen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Einbringen reaktiverer Elemente (hier: Nickel und Platin) führt zu einer Absenkung der Zündtemperatur  $T_{ig}$  in dem Maße, wie ihr Anteil an den reaktiven Grenzflächen innerhalb der Multilage zunimmt. Reaktionsträgere Elemente (hier: Titan und Hafnium) führen dagegen nicht zwingend zu einer Erhöhung von  $T_{ig}$ . Die Ergebnisse führen zu der Hypothese, dass es in diesem Fall zu einer zeitlichen Verzögerung der Zündung kommt. Die Überprüfung dieser Hypothese stellt eine interessante Herausforderung für zukünftige Untersuchungen dar.

## 4.2 Reaktionsfrontgeschwindigkeit und -temperatur

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die erreichte maximale Reaktionstemperatur sind wesentliche Charakteristika einer SHS-Reaktion. Sie sind einerseits ein Resultat von

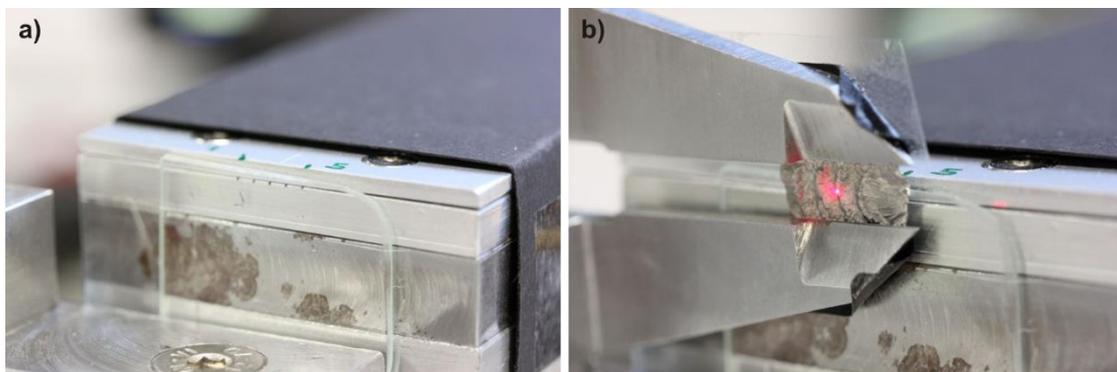
## 4. SHS und Phasenbildung

---

Thermodynamik und Kinetik der zugrunde liegenden Reaktion, andererseits aber auch von wesentlicher Bedeutung für Anwendungen wie beispielsweise das reaktive Fügen. Ihr Studium ist damit von grundlegender Bedeutung sowohl für das Verständnis, als auch für das Anwendungspotential von SHS-Reaktionen in reaktiven Multischichten.

### 4.2.1 Versuchsaufbau

Reaktionstemperatur  $T_r$  und Geschwindigkeit  $v$  der Reaktionsfront wurden gleichzeitig für jede Probe gemessen. Dazu wurde ein Messaufbau wie in Abbildung 4-10 dargestellt, konstruiert. Auf der Vorderseite der Probe wird die Temperatur mit einem fokussierenden Hochgeschwindigkeitspyrometer (Metis HS09, Sensortherm GmbH, Messfelddurchmesser 0,5 mm) mit einer Zeitauflösung von 70  $\mu$ s und einem Messbereich von 750-2000°C gemessen. Der Emissionsfaktor  $\varepsilon$  der Probe und seiner Temperaturabhängigkeit im Verlauf der Reaktion sind nicht bekannt. Das Zusammenspiel von Phasenumwandlungen und Oxidationseffekten erlaubt keine realistische Abschätzung. Aus diesem Grund wurden alle Messungen mit einem Emissionsfaktor von  $\varepsilon = 1$  durchgeführt, wodurch die gemessenen Temperaturen zu unteren Grenzen für die tatsächlichen Werte werden.



**Abbildung 4-10:** Aufbau zur gleichzeitigen Messung von Geschwindigkeit und Temperatur der Reaktionsfront. a) Nahaufnahme der Glasfaserhalterung. Die Fasern sind in fünf Nuten mit einem Abstand von jeweils 2 mm eingelegt. Ein Deckglas schützt die Fasern vor Verschmutzung und eventuell emittierten Reaktionsprodukten. b) Der Aufbau mit eingelegter Probe nach der Reaktion. Als Halterung für die Reaktivfolie dient ein Messschieber. Seine Öffnung kann exakt auf jede einzelne Probe angepasst werden. Zur Fixierung dient ein dünner Streifen doppelseitigen Klebebandes. Dessen niedrige Wärmeleitfähigkeit hält den Einfluss auf die Frontausbreitung so gering wie möglich. Der rote Punkt ist der Pilotlaser des Pyrometers.

Die Geschwindigkeit einer Reaktionsfront wird auf der Rückseite der Probe mit einem linear angeordneten Array von Glasfasern bestimmt. Das Messprinzip des Glasfaseraufbaus wurde der Arbeit von Reiss *et al.* entnommen [51]. Es basiert auf fünf Glasfasern mit definierten



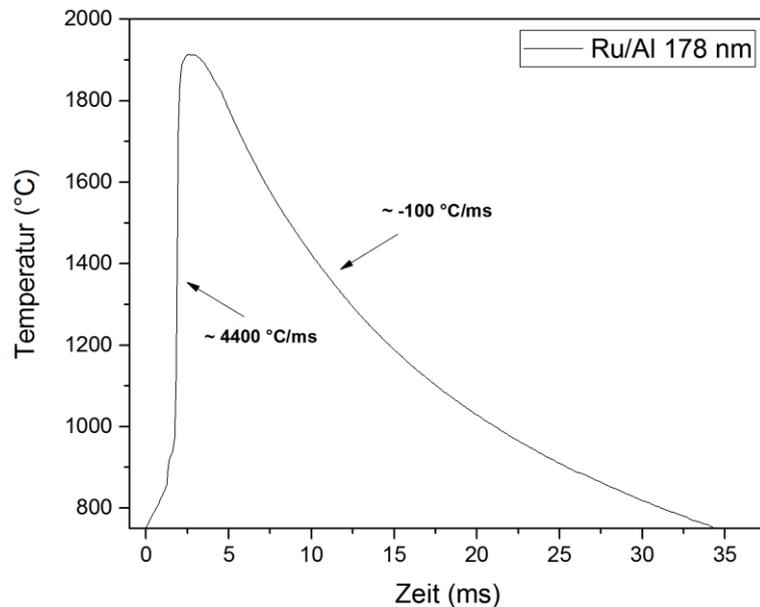
3  $\mu\text{m}$  und für jede nominelle Bilayerdicke wurden mehrere Proben aus verschiedenen Prozesschargen gemessen. Mit abnehmender Bilayerdicke ist ein Anstieg der Geschwindigkeit zu beobachten. Dieser ist typisch für reaktive Multilagen und ist in verschiedenen Systemen beobachtet worden [9]. Ursächlich für den Anstieg in der Geschwindigkeit ist die Verkürzung der für die Durchmischung notwendigen Diffusionswege. Ungewöhnlich ist der leichte Abfall der Geschwindigkeit bei  $\lambda=44$  nm und die verstärkte Streuung der Messwerte bei kleinen Bilayerdicken. Ein Erklärungsversuch auf Basis von mikrostrukturellen Beobachtungen wird an anderer Stelle in diesem Abschnitt gegeben. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Ru/Al [83], [96].

Die Reaktionstemperaturen sinken mit abnehmender Bilayerdicke (siehe Abbildung 4-13 b)), wobei die Streuung der Datenpunkte relativ groß ist. Bei großen Bilayerdicken (222 nm) zeigt sich ebenfalls eine Abnahme. Die Streuung der Temperaturen insbesondere bei großen Bilayerdicken korreliert nicht mit einer Streuung der Frontgeschwindigkeiten. Die adiabatische Reaktionstemperatur von Ru/Al-Multilagen wurde von Woll *et al.* mit 1974°C angegeben [96]. Abweichungen nach unten können verschiedene Ursachen haben:

1. Verluste an die Umgebung (Verletzung der adiabatischen Näherung).
2. Verluste durch abscheidungsbedingtes Grenzflächenintermixing  $\omega$ .
3. Abweichung von der idealen (energiereichsten) Zusammensetzung.

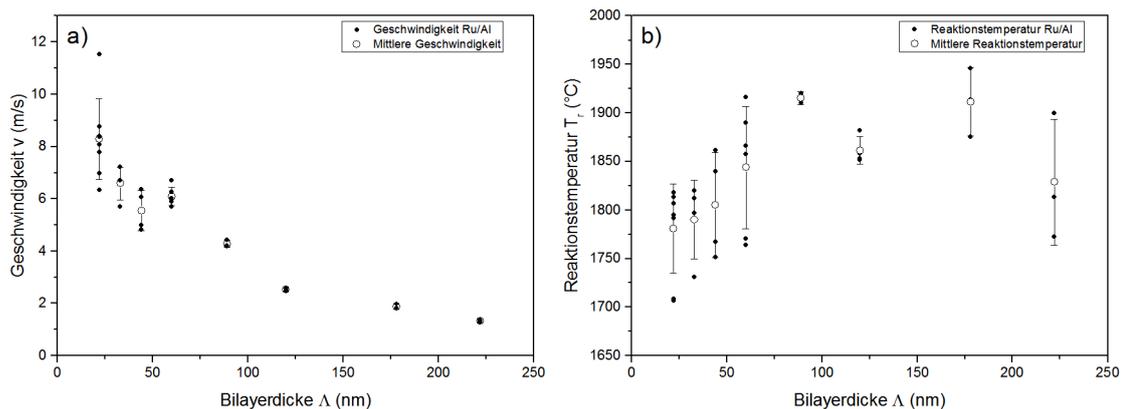
Verluste an die Umgebung können relevant werden, wenn die Gesamtdicke der Probe gering ist (schlechteres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) oder die Reaktionsfront sehr langsam verläuft. Die Gesamtdicke aller binären Ru/Al-Proben in Abbildung 4-13 ist mit ca. 3  $\mu\text{m}$  praktisch identisch, so dass dieser Effekt, falls relevant, bei allen Proben gleiche Auswirkungen haben sollte. Die Geschwindigkeit der Reaktionsfront ist auch bei ca. 1 m/s noch so hoch, dass Temperaturverluste an die umgebende Atmosphäre in der Zeitskala der Reaktion nicht relevant werden. Dies lässt sich aus den zeitaufgelösten Temperaturmessungen ableiten. Der Anstieg durch die Reaktionsfront ist wesentlich steiler als die danach folgende Abkühlung, wie in Abbildung 4-12 am Beispiel einer Ru/Al-Multilage ( $\lambda=178$  nm,  $D=3$   $\mu\text{m}$ ) zu sehen ist. Die invers proportionale Abnahme der gespeicherten Energie mit der Bilayerdicke bedingt durch das Intermixing  $\omega$  wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 Energiedichte (S. 8) diskutiert und kann die reduzierten Reaktionstemperaturen bei kleinen Bilayerdicken erklären.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-12:** Temperatur-Zeit-Verlauf einer selbstfortschreitenden Reaktion in einer Ru/Al-Multilage ( $\lambda=178$  nm,  $D=3$   $\mu$ m). Der Abkühlvorgang nach der Reaktion ist wesentlich langsamer als der Anstieg durch die Reaktionsfront.

Bei großen Bilayerdicken fallen Verluste durch Intermixing nicht mehr ins Gewicht. Reduzierte Reaktionstemperaturen deuten hier auf eine Abweichung von der idealen Zusammensetzung hin, bedingt durch ungenaue Bestimmung der Abscheideraten oder eine ungleichmäßige Verteilung derselben auf dem Substrathalter. Bei kleinen Bilayerdicken ist dieser Effekt dem des Intermixing überlagert.



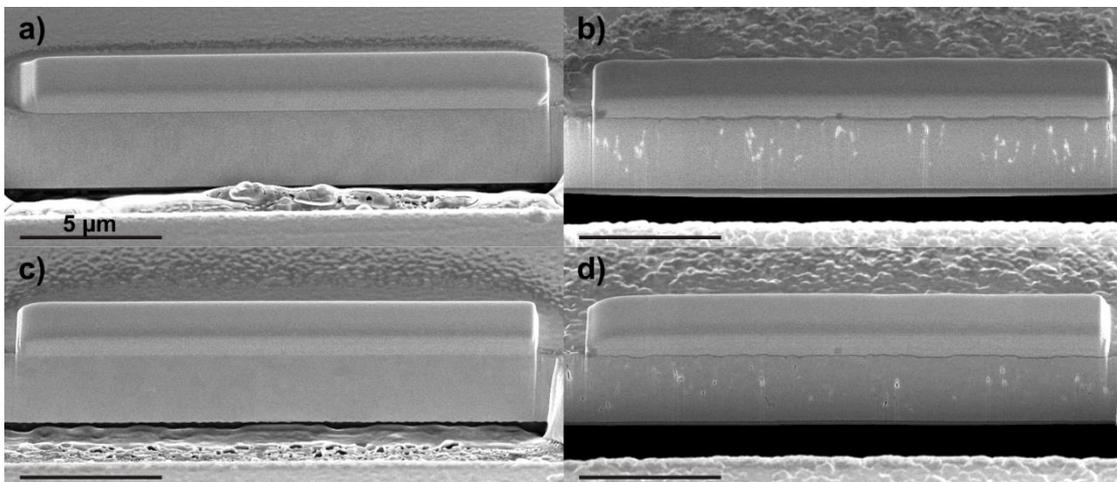
**Abbildung 4-13:** Reaktionsfrontgeschwindigkeiten (a) und Reaktionstemperaturen binärer Ru/Al-Proben als Funktion der Bilayerdicke. Mit abnehmender Bilayerdicke sind ein Anstieg der Geschwindigkeit und eine Abnahme der Temperatur zu beobachten. Die Streuung der gemessenen Geschwindigkeiten nimmt ebenfalls zu.

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Bei Bilayerdicken von 120 nm und mehr ist kein Zusammenhang zwischen der maximalen Reaktionstemperatur und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Front erkennbar. Demgegenüber zeigen einzelne Proben mit kleinen Bilayerdicken auch bei nahezu identischer Zusammensetzung und Reaktionstemperatur stark unterschiedliche Frontgeschwindigkeiten. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Mikrostruktur der Proben. Während Proben mit großen Bilayerdicken meist spiegelglänzende Oberflächen zeigen, ist mit abnehmendem  $\lambda$  ein Trend zu matten Oberflächen zu beobachten. FIB-Querschnitte haben zeigen, dass die matte Oberfläche mit einer deutlichen Porosität der Schichten korreliert ist. Abbildung 4-14 zeigt Querschnitte von Proben ähnlicher Zusammensetzung und Reaktionstemperatur mit einer Bilayerdicke von 22 nm im unreaktierten Zustand (a) und (b) und nach der Reaktion (c) und (d). Das Ausmaß an innerer Porosität überträgt sich ins Reaktionsprodukt.

Während die Geschwindigkeit der glänzenden Probe (a) und c))  $11,5 \pm 0,43$  m/s (Einzelmessung) beträgt, wurden für die matte Probe (b) und d)) nur  $8,5 \pm 0,22$  m/s (Mittelwert aus drei Messungen) gemessen. Die gemessenen Reaktionstemperaturen waren dabei mit  $1806,9^\circ\text{C}$  (glänzend) und  $1807,4 \pm 14,14^\circ\text{C}$  (matt, Mittelwert aus drei Messungen) praktisch identisch.



**Abbildung 4-14:** FIB-Querschnitte von zwei verschiedenen Ru/Al-Proben mit 22 nm Bilayerdicke ohne (a) und mit (b) Poren im abgeschiedenen Zustand. Das Ausmaß an innerer Porosität überträgt sich ins Reaktionsprodukt (c) und (d). Maßstab in allen Bildern 5 µm, Betrachtungswinkel  $52^\circ$ . Die Lagenstruktur der unreaktierten Proben ist aufgrund der Vergrößerung nicht aufgelöst.

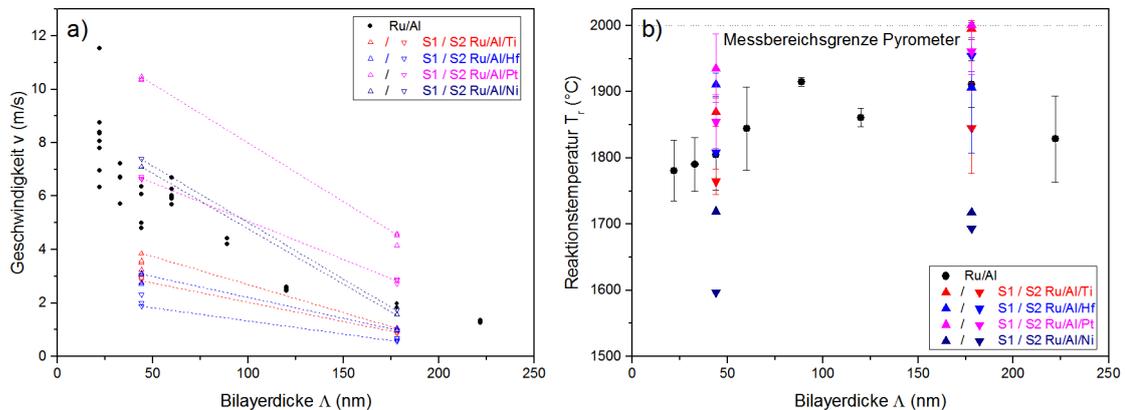
Die Poren in der Lagenstruktur wirken als Defekte, die Diffusion und Wärmeleitung behindern und somit das Fortschreiten der Reaktionsfront verlangsamen. Trotz ausgiebiger Versuche

konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen Prozessparametern und resultierender Schichtqualität (Rauheit und Porosität) identifiziert werden. Der Trend geht jedoch dahin, dass sich bei großen Bilayerdicken bessere Ergebnisse mit hoher Reproduzierbarkeit erzielen lassen. Bei kleinen Bilayerdicken haben auch nominell identische Parameter zu teils deutlich unterschiedlichen Ergebnissen geführt. Diese Beobachtung kann die Streuung der Geschwindigkeiten unterhalb von  $\lambda=50$  nm erklären (vgl. Abbildung 4-13 a)). Es wird angenommen, dass mit besserer Schichtqualität höhere Geschwindigkeiten bei kleinen Bilayerdicken erreicht werden können.

### 4.2.3 Ternäre Ru/Al/X-Multischichten

Geschwindigkeit und Reaktionstemperatur im Vergleich mit den Werten binärer Proben sind in Abbildung 4-15 a) und b) dargestellt. Der Zusatz von Nickel erhöht die Geschwindigkeit leicht bei kleinen Perioden, während der Zusatz von Platin insbesondere in Sequenz S1 zu einem deutlichen Anstieg führt. Demgegenüber verlangsamen Zusätze von Hafnium und Titan die Reaktionsfront, mit stärkerem Effekt bei Sequenz S2. Im Fall von Nickel und Platin sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Literatur, in der die Geschwindigkeit von Ni/Al-Schichten mit 1-10 m/s ähnlich der von Ru/Al-Schichten ist ([27]), während Pt/Al-Schichten deutlich schnellere Reaktionsfronten (30-90 m/s auf Substrat) zeigen [26]. Im Gegensatz zur Zündung, wo S2 eine Absenkung von  $T_{ig}$  gegenüber S1 zur Folge hat, ist eine höhere Frontgeschwindigkeit (und damit Reaktionsrate) bei S1 zu beobachten. Zu selbstfortschreitenden Reaktionen in Ru/Ti und Ru/Hf liegen in der Literatur keine Vergleichsdaten vor. Lediglich die Bildungsenthalpien der B2-Phasen RuHf (zwischen -59,3 und -91,8 kJ/mol Atome ([69], [71]–[73])) und RuTi (-77 kJ/mol Atome, [69]) sind bekannt und deuten auf SHS-Fähigkeit der entsprechenden Systeme mit hohen Reaktionstemperaturen hin. Die Experimente zeigen eine deutliche Absenkung der Frontgeschwindigkeit gegenüber Ru/Al um den Faktor 2-3, was gleichbedeutend mit einer verringerten mikroskopischen Reaktionsrate ist.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-15:** Reaktionsfrontgeschwindigkeiten (a) und Reaktionstemperaturen (b) der ternären Ru/Al/X-Proben im Vergleich mit denen der binären Ru/Al-Proben.

Die maximalen Reaktionstemperaturen von Ru/Al/Ti und Ru/Al/Hf weisen eine starke Streuung auf und liegen in ähnlicher Größenordnung, wie die von Ru/Al. Proben vom Typ Ru/Al/Ni zeigen dagegen deutlich geringere Reaktionstemperaturen, als Ru/Al. Die nahezu identischen Werte für Ni-S1P1 und Ni-S1P2 deuten auf eine nicht-ideale Zusammensetzung hin, was durch den Vergleich mit einer binären Ru/Al-Probe gleicher Herstellungsparameter bestätigt wird. Die Vermessung der Einzelschichtdicken an einer STEM-Aufnahme von Ni-S1P1 ergab einen Überschuss an Ruthenium und einen Al-Gehalt von nur 47,7 at.-%. Am ternären Phasendiagramm Ru-Al-Ni lässt sich ablesen, dass die B2-Phase praktisch keinen Ru-Überschuss erlaubt und sich als Folge ein Ru-Mischkristall bildet (Raghaven, J. Phase Eq. And Diff. 2009). Mit Blick auf die ähnlichen Bildungsenthalpien von NiAl (-59 kJ/mol Atome, Tabelle 1-1) und RuAl (-62 kJ/mol Atome, [59]) kann eine höhere Reaktionstemperatur für exakte Zusammensetzungen erwartet werden. Experimente von Su und Nash haben ebenfalls gezeigt, dass die Bildungsenthalpie von (Ru,Ni)Al-Phasen ähnlich derer der binären Phasen sind [117]. Zhu *et al.* haben berechnet, dass die Solidustemperatur von Ru<sub>33</sub>Ni<sub>17</sub>Al<sub>50</sub> bei ca. 2027°C und damit nur unwesentlich unter dem Schmelzpunkt RuAl liegt [122]. Dagegen liegt der Schmelzpunkt von NiAl mit 1627°C deutlich darunter. Aufgrund der komplexen metallurgischen Prozesse in der Reaktionsfront kann hier keine Aussage getroffen werden, inwieweit Schmelzprozesse Einfluss auf die maximale Reaktionstemperatur haben. Mikrostrukturelle Untersuchungen des Reaktionsprodukts werden in Abschnitt 4.3 diskutiert und sollen zur Klärung dieser Frage beitragen.

In Ru/Al/Pt-Proben werden durchweg höhere Temperaturen verglichen mit den binären Proben beobachtet. Alle Proben vom Typ S1P1 und eine Probe S1P2 haben den Messbereich des Pyrometers (2000°C) überschritten. Auch diese Proben folgen dem Trend, dass P2 und S2 eine Reduzierung der Reaktionstemperatur bewirken. Hier kommt die ausgeprägte Durchmischung während der Abscheidung zum Tragen (siehe Abbildung 3-4 b)), die bei kleinen Perioden stärker ins Gewicht fällt. Wie schon im Abschnitt über die Zündtemperatur diskutiert, weisen Proben der Sequenz S2 im Vergleich zu S1 eine höhere Dichte an Al-Pt-Grenzflächen auf, und sind demzufolge auch stärker von der Durchmischung betroffen. Damit erklärt sich auch, warum die Reaktionstemperatur trotz der hohen Bildungswärme von Pt/Al (-100 kJ/mol Atome, siehe Tabelle 1-1) vergleichsweise niedrig ist.

### 4.3 Morphologie und Mikrostruktur

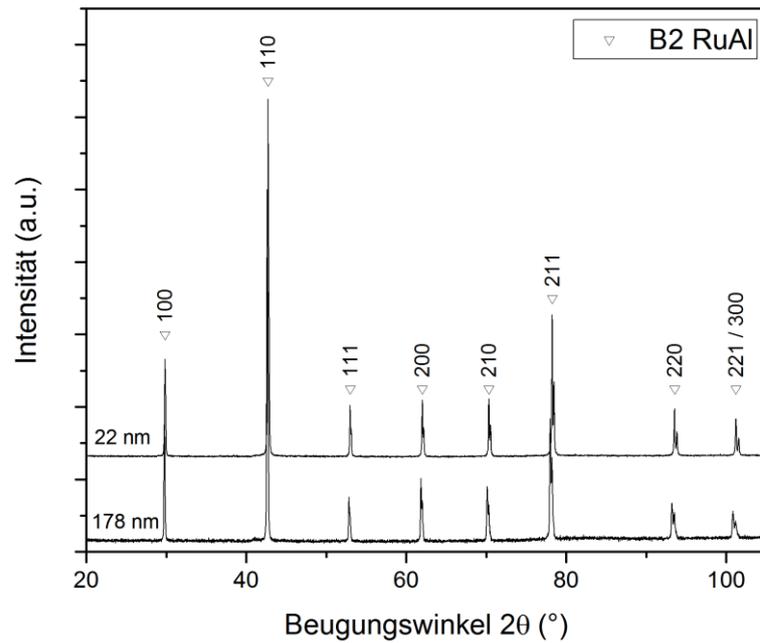
Ein Blick auf Morphologie und Mikrostruktur der Reaktionsprodukte ausgewählter binärer und ternärer Proben soll zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse beitragen. Das beinhaltet einerseits die Gestalt der Proben nach der Reaktion, andererseits die final entstehenden Phasen. Besonderes Augenmerk wird auf die Analyse abgeschreckter Reaktionsfronten gelegt, mit deren Hilfe der Einfluss der dritten Komponente auf die Frontausbreitung besser verstanden werden soll.

#### 4.3.1 Reaktionsprodukte

Zur Bestimmung der bei der SHS-Reaktion entstehenden Phasen wurden kleine Stücke freistehender Reaktivfolien (ca. 4 mm x 8 mm) mit Hilfe einer elektrischen Entladung unter Argon gezündet und anschließend zu Pulver zerkleinert. Die Bestimmung der kristallinen Phasen erfolgte mittels Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie mit CuK $\alpha$ -Strahlung und einem speziellen Si-Probenträger für reduzierten Untergrund („Zero Diffraction Plate“).

##### *Binäre Ru/Al-Proben*

Die Reaktionsprodukte der SHS-Reaktion binärer Ru/Al-Proben gleicher Herstellung wurden bereits in der Arbeit von Woll untersucht und als einphasiges B2-RuAl identifiziert [83], [95]. Auf eine Wiederholung soll an dieser Stelle verzichtet werden. Lediglich die Reaktionsprodukte einer großen (178 nm) und einer kleinen (22 nm) Bilayerdicke werden gezeigt. Die Ergebnisse in Abbildung 4-16 bestätigen deren Einphasigkeit.

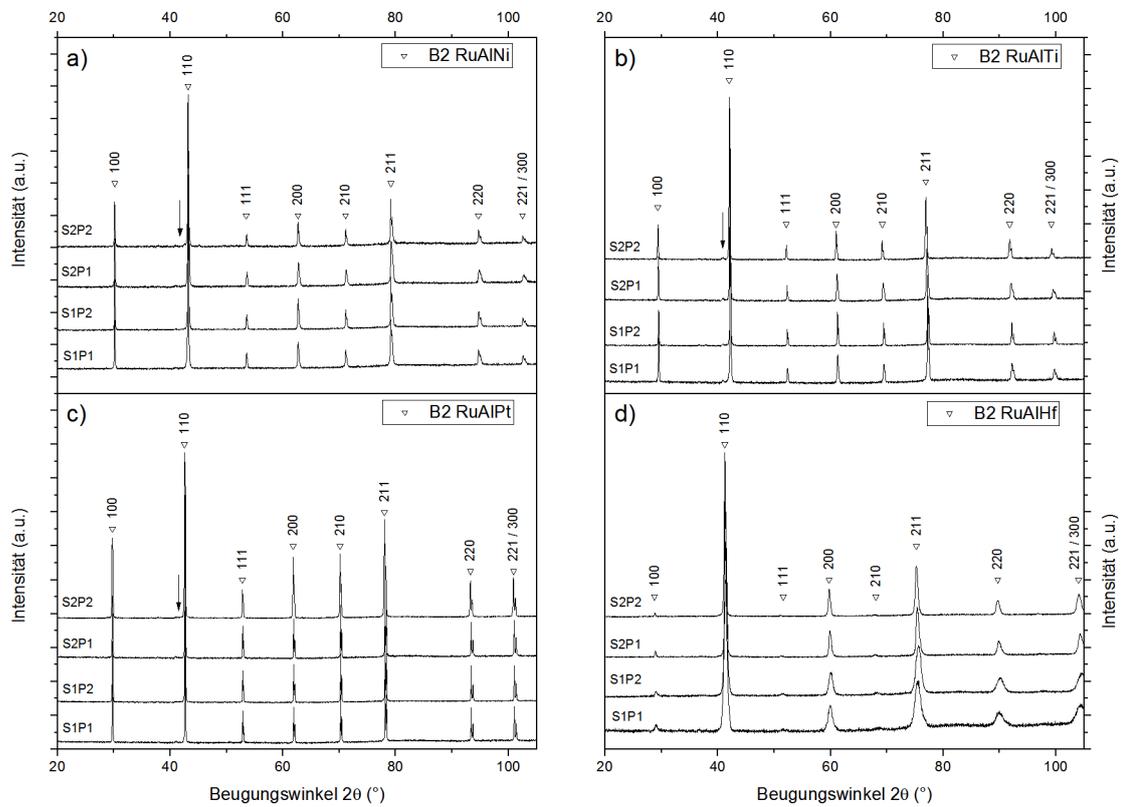


**Abbildung 4-16:** Diffraktogramme der unter Argon entstandenen SHS-Reaktionsprodukte binärer Ru/Al-Multischichten mit 22 und 178 nm Bilayerdicke. In beiden Fällen ist das Reaktionsprodukt einphasig mit B2-Struktur.

#### *Ternäre Ru/Al/X-Proben*

Die Diffraktogramme der ternären Reaktionsprodukte sind in Abbildung 4-17 gezeigt. In allen Proben wurde als Hauptbestandteil eine B2-Phase identifiziert. In den Proben mit Nickel, Titan und Platin ist jeweils ein weiterer Reflex von geringer Intensität bei ca. 40° ( $2\theta$ ) zu erkennen. Die Variation der Peaklagen kann durch die Veränderung des Gitterparameters mit der Zusammensetzung erklärt werden. Die Veränderung der Verhältnisse der Peakintensitäten wird durch die veränderte Besetzung der Gitterplätze in der Kristallstruktur verursacht.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-17:** Diffraktogramme der unter Argon entstandenen SHS-Reaktionsprodukte der ternären Multischichten. Zur besseren Darstellbarkeit wurden die Signale auf den jeweils höchsten Peak normiert.

Die Gitterparameter der Reaktionsprodukte wurden mit der in der Software PANalytical Highscore Plus™ (Version 4.5) implementierten LeBail-Analyse aus den Diffraktogrammen bestimmt. Eventuelle Höhenfehler bei der Probeneinrichtung werden dabei ebenfalls korrigiert. Die Halbwertsbreite des 220-Peaks wurde aus der Peakanpassung mit einer Pseudo-Voigt-Funktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 dargestellt und mit dem gemäß der Vegardschen Regel berechneten Wert verglichen ( $2/3$  des Literaturwertes für RuAl plus  $1/3$  des Literaturwertes für die korrespondierende binäre B2-Phase, [176]). Die Abweichung zwischen gemessenen und errechneten Werten ist durchweg kleiner als 1% und bei Ru/Al/Hf am deutlichsten ausgeprägt.

#### 4. SHS und Phasenbildung

**Tabelle 4-4:** Gitterkonstanten der resultierenden B2-Phase der ternären Proben. Die Daten von zwei binären Proben dienen zu Vergleichszwecken. Berechnete Werte stellen das arithmetische Mittel der betreffenden binären Phasen gemäß der Vegardschen Regel dar. PDF-Dateien wurden der ICDD-Datenbank PDF4+ 2016 entnommen. Die Halbwertsbreiten der jeweiligen 220-Peaks wurden durch Anpassung einer Pseudo-Voigt-Funktion ermittelt.

System	Probe	Gitterkonstante (Å)	Halbwertsbreite 220-Peak (°)	Kommentar
Ru/Al/Hf	S1P1	3,08274(25)	1,55(2)	Berechnet mit PDF #04-001- 1577
	S1P2	3,08508(10)	1,33(1)	
	S2P1	3,08825(4)	0,64(1)	
	S2P2	3,09214(4)	0,599(7)	
	berechnet	3,0694	-	
Ru/Al/Ti	S1P1	3,02218(3)	0,257(5)	Berechnet mit PDF #00-020- 0405
	S1P2	3,02393(2)	0,157(2)	
	S2P1	3,02632(3)	0,303(5)	
	S2P2	3,03362(3)	0,219(3)	
	berechnet	3,0144	-	
Ru/Al/Ni	S1P1	2,96044(2)	0,283(6)	Berechnet mit PDF #00-044- 1188
	S1P2	2,96044(2)	0,232(4)	
	S2P1	2,95924(3)	0,346(8)	
	S2P2	2,96132(2)	0,197(7)	
	berechnet	2,9567	-	
Ru/Al/Pt	S1P1	2,99262(1)	0,111(2)	Berechnet mit PDF #04-006- 3602
	S1P2	2,99268(1)	0,103(1)	
	S2P1	2,99279(1)	0,110(2)	
	S2P2	2,99637(1)	0,163(1)	
	berechnet	3,00773	-	
Ru/Al	178 nm	2,99735(2)	0,207(3)	PDF #04-003- 2136
	22 nm	2,98991(1)	0,131(1)	
	Literatur	2,9916(8)	-	

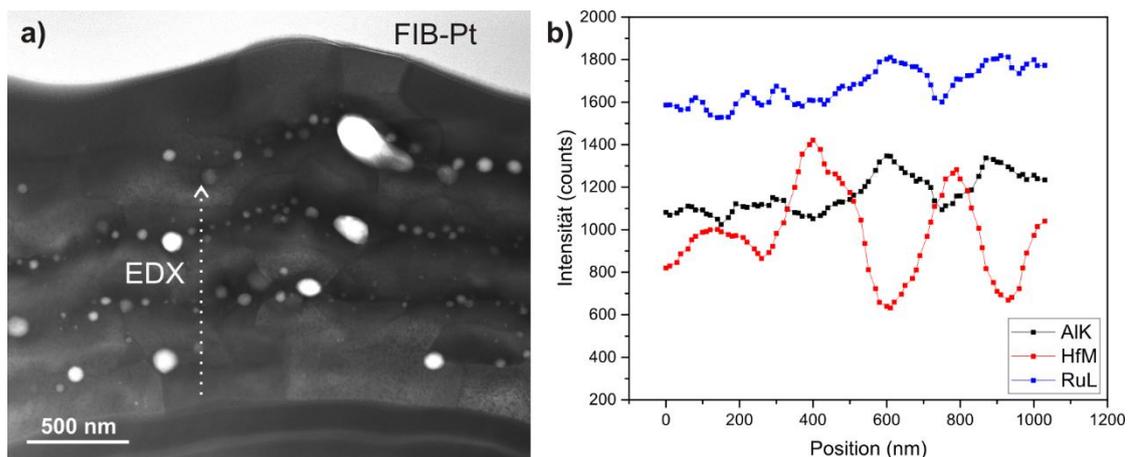
#### Ru/Al/Hf

Wie in den Diffraktogrammen in Abbildung 4-17 d) und in Tabelle 4-4 zu erkennen ist, weisen die Peaks der Ru/Al/Hf-Proben deutliche größere Halbwertsbreiten auf, als die der übrigen ternären Systeme. Mögliche Ursachen sind:

#### 4. SHS und Phasenbildung

- Korngrößen im unteren sub- $\mu\text{m}$ - oder nm-Bereich
- Eigenspannungen innerhalb der Kristallite (2. Art)
- Chemische Inhomogenitäten innerhalb der B2-Phase

Korngrößeneffekte können anhand von Beobachtungen im REM ausgeschlossen werden. Die Korngröße im reagierten Zustand liegt, insbesondere bei großen Perioden, im Bereich  $> 1 \mu\text{m}$ . Die Tatsache, dass die größte Halbwertsbreite für die Probe mit der größten Periode vorliegt, spricht ebenfalls gegen Korngrößeneffekte. Eigenspannungen können prinzipiell zu einer Peakverbreiterung führen. Es gibt allerdings keinen offensichtlichen Grund, warum der Effekt besonders stark bei Ru/Al/Hf-Proben auftritt. Damit bleibt eine unvollständige Homogenisierung der Proben bei der Reaktion als wahrscheinlichster Grund. Die beobachteten Halbwertsbreiten korrelieren mit dem Abstand der einzelnen Hf-Lagen in den verschiedenen Proben (vgl. Tabelle 2-3, S.32).



**Abbildung 4-18:** a) STEM-Hellfeld-Abbildung einer reagierten Probe Hf-S1P1. Die ehemaligen Hf-Lagen sind als dunkle Bereiche zu erkennen. Die Lage der Korngrenzen scheint von der chemischen Variation nicht beeinflusst zu sein. Helle Bereiche sind Poren, die durch bei der Reaktion frei werdenden, im Hafnium gebundenen Sauerstoff entstehen. b) EDX-Line-Scan Daten entlang des Pfeils in a). Die HfM-Intensität variiert mit dem Grauwert im STEM-Bild. Die Profile wurden mit einem gleitenden Durchschnitt geglättet (drei Punkte).

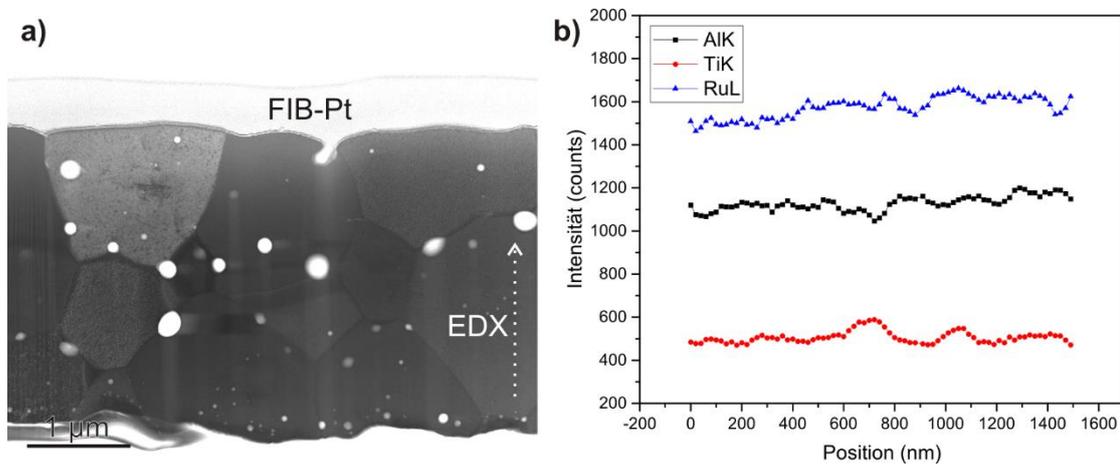
Mikrostrukturelle Untersuchungen belegen die unvollständige Homogenisierung. Abbildung 4-18 zeigt eine STEM-Hellfeld-Aufnahme einer reagierten Hf-S1P1-Probe sowie ein EDX-Liniensprofil senkrecht zur ursprünglichen Stapelrichtung. Die ehemaligen Hf-Schichten sind aufgrund des hohen Atomgewichts deutlich als dunkle Bereiche zu erkennen. Ebenfalls sichtbar ist ein Orientierungskontrast, der auf Korngrößen in der Größenordnung von ca. 500 nm schließen lässt. Damit sind Korngrößeneffekte als Ursache für die Verbreiterung der

#### 4. SHS und Phasenbildung

Röntgenreflexe auszuschließen. Eine bevorzugte Segregation von Hafnium an den Korngrenzen der B2-Phase ist nicht zu erkennen. Die chemischen Gradienten innerhalb der Kristallite erklären die Verbreiterung der Röntgenreflexe (Abbildung 4-17 d)) und deuten auf langsame Diffusion von Hafnium in der B2-Phase hin. Die Porenbildung in den Hf-Schichten wird der Freisetzung von während der Abscheidung inkorporiertem Restsauerstoff aus der Prozessgas zugeschrieben und an späterer Stelle in diesem Kapitel bei der Betrachtung abgeschreckter Reaktionsfronten diskutiert.

#### Ru/Al/Ti

Im Vergleich zu den Proben mit Hafnium als ternäres Element liegen die Halbwertsbreiten der Reflexe von titanhaltigen Proben durchweg niedriger und sind nur leicht größer, als die der binären Proben. STEM-Hellfeldabbildungen zeigen große, äquiaxiale Kristallite (Abbildung 4-19 a). Weder in der STEM-Abbildung, noch im EDX-Linienprofil (Abbildung 4-19 b)) sind Hinweise auf die ursprüngliche Lagenstruktur zu identifizieren. Die bessere Homogenisierung im Vergleich zu Hafnium deutet auf eine signifikant höhere Diffusivität des Titans in der B2-Phase hin. Regellos verteilte Poren auf Korngrenzen und Tripelpunkten wurden auch vereinzelt in binären Proben beobachtet und können damit keine Folge von gebundenem Sauerstoff sein. Ihr Auftreten deutet auf die Schrumpfung einer flüssigen Phase bei der Erstarrung hin.

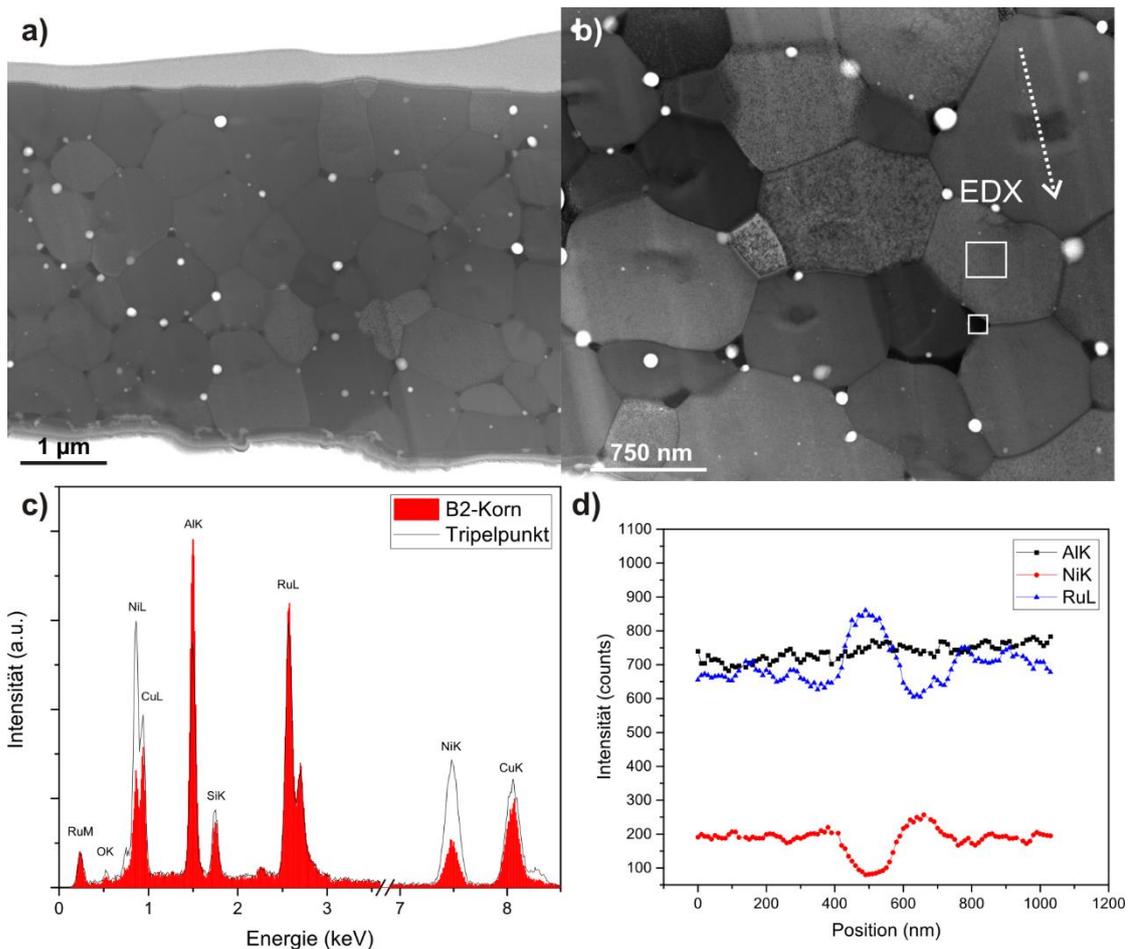


**Abbildung 4-19:** a) STEM-Hellfeld-Abbildung einer reagierten Probe Ti-S1P1. Es sind keine Hinweise auf die ursprüngliche Lagenstruktur zu erkennen. Große Poren deuten auf Schrumpfung einer erstarrenden Flüssigphase hin. b) Die Intensität der TiK-Linie zeigt ebenfalls keine Hinweise auf Reste einer Lagenstruktur. Die Profile wurden mit einem gleitenden Durchschnitt geglättet (drei Punkte).

#### 4. SHS und Phasenbildung

Ru/Al/Ni

Die Halbwertsbreiten der Reflexe von reagierten Ru/Al/Ni-Proben sind ebenfalls gering. Die STEM-Hellfeld-Aufnahmen einer Ni-S1P1-Probe in Abbildung 4-20 a) und b) zeigen neben äquiaxialen Körnern der B2-Phase Poren und geringe Anteile einer weiteren Phase auf Korngrenzen und Tripelpunkten, welche sich in den Diffraktogrammen (Abbildung 4-17 a)) als sehr schwacher Reflex bei ca.  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) äußert.



**Abbildung 4-20:** a), b) STEM-Hellfeld-Aufnahmen einer reagierten Probe Ni-S1P1. Neben äquiaxialen B2-Körnern sind Poren und geringe Anteile einer weiteren Phase auf Korngrenzen und Tripelpunkten zu erkennen. Innerhalb der Körner sind Bereiche mit Kontraständerungen zu erkennen. c) EDX-Spektren der in b) markierten rechteckigen Bereiche. Das Kupfersignal stammt vom TEM-Grid, Silizium vom STEM-Detektor. d) EDX Line Scan innerhalb eines Kornes entlang des Pfeils in b) zeigt, dass die Kontraständerung mit einer Änderung des Ni-Ru-Verhältnisses korreliert. Die Profile wurden mit gleitendem Durchschnitt (drei Punkte) geglättet.

Ein Vergleich der EDX-Spektren eines B2-Korns und der Zweitphase in Abbildung 4-20 c) zeigt, dass letztere weniger Aluminium und deutlich mehr Nickel enthält. Innerhalb der

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Kristallite sind Veränderungen im Kontrast zu erkennen (Abbildung 4-20 b)). Ein EDX-Linienscan über eine solche Inhomogenität zeigt, dass der veränderte Kontrast mit einem höheren Ru-Gehalt bei gleichzeitig geringerem Ni-Gehalt korreliert. Das ternäre Phasendiagramm bei mittleren Temperaturen zeigt, dass der Existenzbereich der B2-Phase schon bei geringem Al-Unterschuss endet [177].

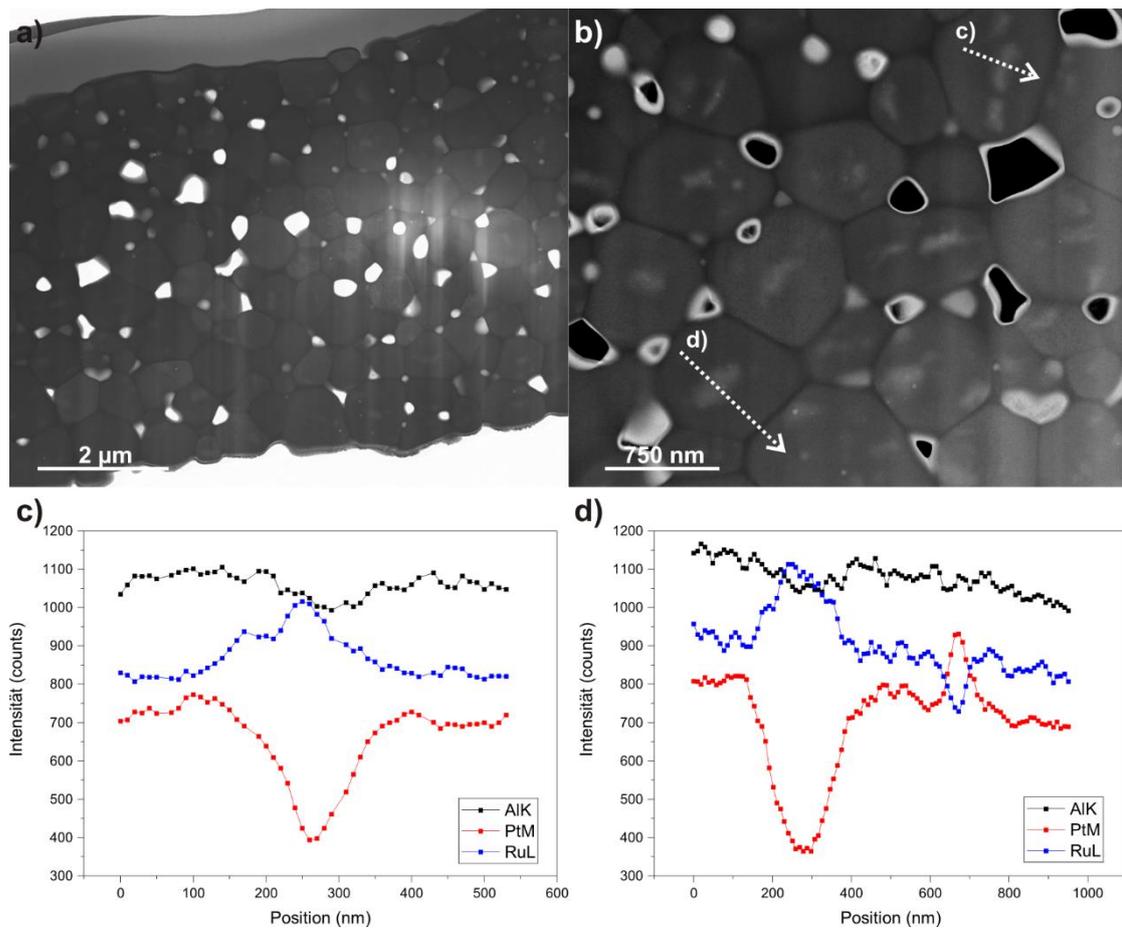
Durch Messung der Einzelschichtdicken an STEM-Aufnahmen wurde die Zusammensetzung dieser Probe im abgeschiedenen Zustand zu 47,7 at.-% Al bestimmt. Damit liegt die Zusammensetzung der Probe nicht mehr im Einphasengebiet. Die resultierende Entstehung einer Phase mit geringerer Enthalpieänderung kann die niedrigen Reaktionstemperaturen (Abbildung 4-15 b)) erklären. Es kann erwartet werden, dass eine Probe mit höherem Al-Gehalt in der Entstehung von einphasiger B2-Phase resultiert. Um eine vollständige Homogenisierung der B2-Phase zu erreichen, müsste die chemische Periodizität (hier: nominell 518,5 nm für S1P1, siehe Tabelle 2-3) durch Veränderung der Stapelfolge oder Reduzierung der Lagendicke verringert werden. Alternativ kann auch eine langsamere Abkühlung durch größere Gesamtdicke der Probe zur Homogenisierung beitragen.

##### Ru/Al/Pt

Die Diffraktogramme der Pt-haltigen Proben zeigen B2-Reflexe mit sehr geringen Halbwertsbreiten sowie einen weiteren schwachen Reflex knapp oberhalb von  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) (siehe Tabelle 4-4 und Abbildung 4-17 c)). Beides deutet auf eine gut homogenisierte B2-Phase und die Anwesenheit von geringen Mengen einer weiteren Phase hin. Abbildung 4-21 a) zeigt äquiaxiale Körner und Poren auf den Tripelpunkten einer reagierten Pt-S1P1-Probe. Im Dunkelfeldkontrast ist die Präsenz einer Phase auf einigen Tripelpunkten und auf den Korngrenzen zu erkennen (Abbildung 4-21 b)). Innerhalb der Körner gibt es dagegen helle, unscharf begrenzte Bereiche. EDX Line-Scans zeigen, dass in diesen Bereichen die Pt-Konzentration abgesenkt ist, während die Ru-Konzentration erhöht ist (Abbildung 4-21 c) und d)). Auf den Korngrenzen ist hingegen die Pt-Konzentration erhöht. Diese Form der Inhomogenität in der Elementverteilung lässt darauf schließen, dass die Gitterdiffusion von Platin in der B2-Phase deutlich geringer als auf den Korngrenzen ist. Ein Hinweis auf die ursprüngliche Lagenstruktur ist nicht zu erkennen. Durch den nur geringen Effekt von Platin auf den Gitterparameter der B2-Phase kommt es zu trotz der Inhomogenitäten zu keiner ausgeprägten Peakverbreiterung (siehe Abbildung 4-17 c) und Tabelle 4-4). Eine

## 4. SHS und Phasenbildung

Homogenisierung innerhalb der Kristallite ließe sich wie schon bei den Ni-haltigen Proben durch Verringerung der chemischen Periode (Sequenz oder Einzellagendicke) oder durch eine langsamere Abkühlung (z.B. dickere Gesamtstapeldicke) erreichen.



**Abbildung 4-21:** a) Die STEM-Hellfeld-Aufnahme einer unter Argon reagierten Probe Pt-S1P1 zeigt äquiaxiale Körner und Poren. b) Im Dunkelfeld-Kontrast sind eine dunkle Korngrenzenphase und helle Bereiche innerhalb der Körner zu erkennen. Pfeile markieren die Verläufe von EDX-Line-Scans. c) und d) EDX Line-Scans der in b) markierten Bereiche zeigen einen Abfall des Platingehalts in den hellen Bereichen und einen Anstieg auf der Korngrenze. Die Profile wurden mit gleitendem Durchschnitt (drei Punkte) geglättet.

### 4.3.2 Morphologie

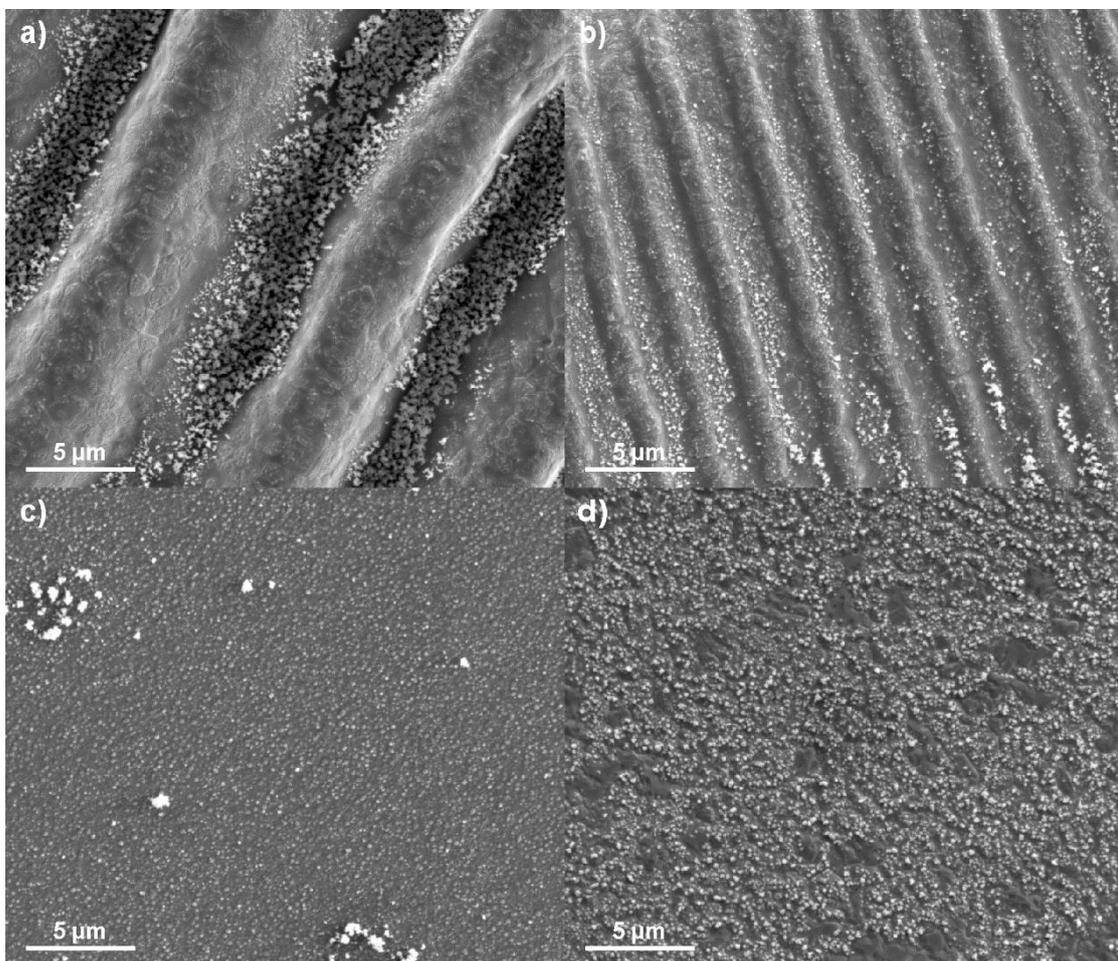
#### *Binäre Ru/Al-Proben*

Die Oberflächen binärer Ru/Al-Proben weisen abhängig von der Periode unterschiedliche Oberflächenmorphologien auf. In Abbildung 4-22 sind exemplarisch REM-

#### 4. SHS und Phasenbildung

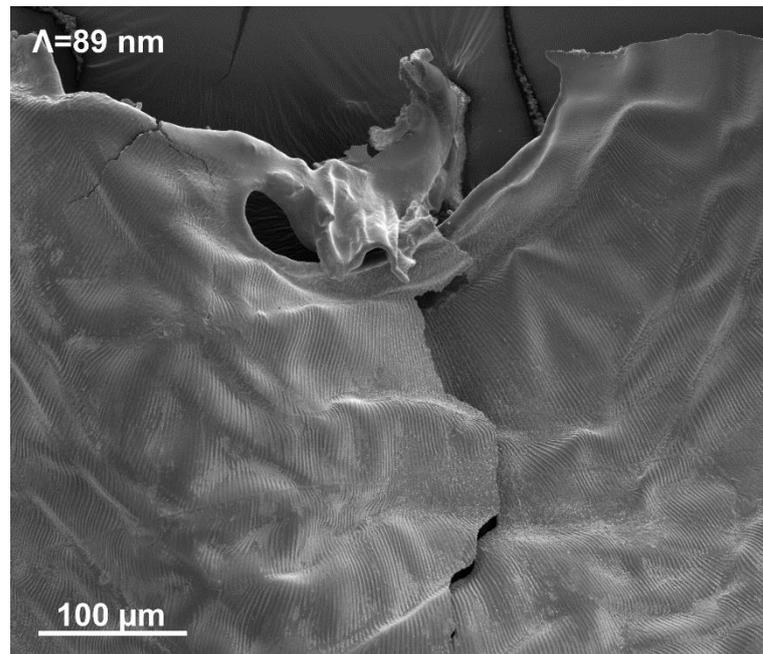
---

Oberflächenaufnahmen von an Luft reagierten, freistehenden binären Multischichten mit 3  $\mu\text{m}$  Stapeldicke mit Bilayerdicken zwischen 22 und 178 nm gezeigt. Für die Reaktion wurden kleine Folienstücke an einem Ende mit einer spitzen Pinzette gehalten, um Wärmeverluste zu minimieren. Auf eine seitliche Einspannung wurde verzichtet, um zusätzliche mechanische Spannungen durch reaktionsbedingte Volumenänderungen zu vermeiden. Die Zündung erfolgte mit einer 9 V Funkenentladung. Für große Bilayerdicken ist in Abbildung 4-22 a) und b) eine wellenartige Oberflächenstruktur deutlich zu erkennen. Mit kleiner werdender Bilayerdicke nimmt die Amplitude dieser Wellen ab und ist bei 44 nm und weniger nicht mehr zu erkennen.



**Abbildung 4-22:** REM-Aufnahmen von an Luft reagierten, freistehenden Ru/Al-Multischichten mit Bilayerdicken von (a) 178 nm, (b) 89 nm, (c) 44 nm und (d) 22 nm. Die Reaktionsrichtung ist von oben nach unten. Die Bildung von Oxid ist auf allen Oberflächen deutlich erkennbar.

Die beobachteten Wellenstrukturen verlaufen senkrecht zur Reaktionsfront und breiten sich strahlenförmig vom Punkt der Zündung aus, wie in Abbildung 4-23 deutlich zu erkennen ist.



**Abbildung 4-23:** Ort der Zündung der Probe mit  $\lambda=89 \text{ nm}$ . Die strahlenförmig verlaufenden Wellen sind deutlich zu erkennen.

In der Literatur finden sich Berichte über ähnliche Strukturen in reagierten Multilagen von Ni/Al ([178]) und Co/Al [67]. Wie in Abschnitt 1.2.5, Unterabschnitt „Instabilitäten“, bereits diskutiert, können periodische Strukturen im Reaktionsprodukt durch sich un stetig ausbreitende Reaktionsfronten verursacht werden, wobei man 1D- und 2D-Instabilitäten unterscheidet. Erstere werden auch als „oszillierend“ bezeichnet und zeigen eine planare Front, deren Geschwindigkeit pulsiert. Solches Verhalten ist in reaktiven Multischichten selten zu finden [38]. Eine oszillierende Front erzeugt Strukturen, die parallel zur Reaktionsfront verlaufen, während in Abbildung 4-23 gezeigten Strukturen senkrecht sind. Eine 1D-Instabilität der Reaktionsfront kommt als Ursache demnach nicht in Frage. 2D-Instabilitäten werden in Anlehnung an Beobachtungen spiralförmig laufender Reaktionsfronten in gepressten reaktiven Pulvermischungen („spin combustion“) als „spin-like combustion“ bezeichnet [9]. Der Nachweis solcher Instabilitäten in Multilagen wurde durch direkte Beobachtung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera an Co/Al ( $\lambda=66,4 \text{ nm}$ ) erbracht [67]. Charakteristisch für spin-like combustion ist, dass der Nettofortschritt der Reaktionsfront durch senkrecht dazu verlaufende Bänder mit einer eigenen, transversalen Geschwindigkeit geschieht. Demzufolge sind Oberflächenstrukturen, die auf 2D-Instabilitäten der Reaktionsfront zurückgehen ebenfalls parallel zur Nettoausbreitungsrichtung und kommen nicht in Frage, um die in Abbildung 4-22

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

und Abbildung 4-23 gezeigten Strukturen zu erklären. Auf Basis von Mikrostrukturaufnahmen einer abgeschreckten Reaktionsfront werden im Folgenden Erklärungsversuche für ihre Entstehung entwickelt.

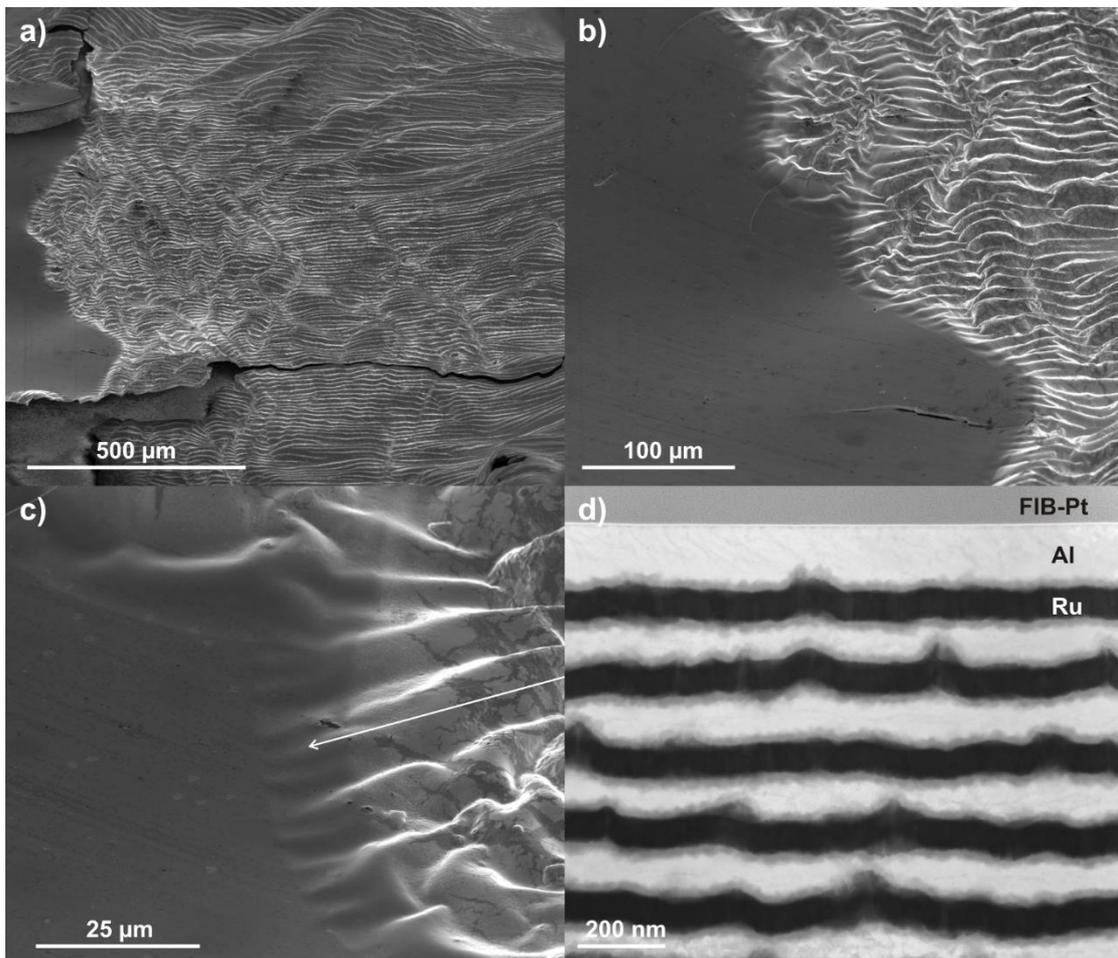
Das Ende einer freistehenden binären Ru/Al-Multilage ( $\lambda=178$  nm, 17 Bilayer) wird in einer metallischen Schraubklemme befestigt und in einer Argon-Atmosphäre am gegenüberliegende Ende durch eine Funkenentladung gezündet. Der Klemmpunkt bildet eine starke Wärmesenke, an der die selbstfortschreitende Reaktion zum Erliegen kommt. Eine Oberflächenaufnahme (Abbildung 4-24 a)) zeigt im rechten Bereich eine einfach periodische Oberflächenstruktur, die identisch mit der in einer freistehend durchreagierten Schicht ist (vgl. Abbildung 4-22 a), nachfolgend als „Typ A“ bezeichnet). Mit Annäherung auf einige hundert Mikrometer an den Abschreckpunkt wird diese von einer zweiten, senkrecht dazu verlaufenden Struktur überlagert (nachfolgend „Typ B“ genannt). Höhere Vergrößerungen (Abbildung 4-24 b) und c)) legen nahe, dass es sich hier um senkrecht zur Nettoausbreitungsrichtung verlaufende Bänder handelt, entsprechend dem, was von Adams *et al.* in Co/Al als 2D-Instabilität identifiziert wurde [67]. Reeves und Adams haben gezeigt, dass sich durch eine Erhöhung der Ausgangstemperatur  $T_0$  ein Übergang von stabiler zu instabiler Frontausbreitung erreichen lässt [40]. Dementsprechend wird hier angenommen, dass die Wärmesenke einen umgekehrten Effekt hat und die stabile Ausbreitung in eine instabile überführt, indem sie dem Bereich vor der Reaktionsfront Wärme entzieht.

Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass die Strukturen vom Typ A ihren Ursprung bereits in den Randbereichen der Reaktion haben. Eine STEM-Hellfeld-Aufnahme (Abbildung 4-24 d)) aus diesem Bereich zeigt, dass dort nur eine gering ausgeprägte Phasenbildung stattgefunden hat. Die Aluminiumschichten haben jeglichen Orientierungskontrast verloren (vgl. Abbildung 4-3 a), S.49) woraus geschlossen wird, dass sie kurzzeitig aufgeschmolzen waren und durch Erstarrung entlang des thermischen Gradienten langgestreckte Kristallite gebildet haben. Die nur gering ausgeprägte Phasenbildung in diesem Bereich macht es unwahrscheinlich, dass diese für die Entstehung der Typ A-Strukturen verantwortlich ist. Stattdessen kommen zwei mögliche Erklärungen in Frage, die mit dem Schmelzen von Aluminium verbunden sind.

1. Durch die Volumenzunahme von ca. 13,8 % beim Aufschmelzen kommt es zu einer Aufwölbung der Aluminiumschichten [179].

#### 4. SHS und Phasenbildung

2. Aus der Dichte des Reaktionsprodukts RuAl ( $7,97 \text{ g/cm}^3$ , [77]) und den Tabellenwerten der reinen Elemente ergibt sich für die Gesamtreaktion eine Volumenabnahme von ca. 11,5 %. In der Dickenrichtung kann diese bei freistehenden Folien ungehindert ablaufen, in der Folienebene wird jedoch durch die Schrumpfung eine Druckspannung auf den unreaktierten Bereich unmittelbar vor der Reaktionsfront ausgeübt. Schmilzt das Aluminium, nimmt die Steifigkeit in diesem Teil der Multischicht ab und die Druckspannungen werden unter Faltenbildung abgebaut.



**Abbildung 4-24:** a)-c) Abgeschreckte Reaktionsfront einer freistehenden Ru/Al-Multilage mit 178 nm Bilayerdicke (17 Bilayer). Reaktionsrichtung von rechts nach links. Mit Annäherung an den Abschreckpunkt erfolgt ein Übergang der Oberflächenmorphologie von Typ A zu Typ B. d) zeigt eine STEM-Aufnahme an der in c) markierten Position (horizontale Schnittlage).

Beide Effekte liefern eine plausible Ursache für die Entstehung der Typ A-Strukturen. Mit kleiner werdender Bilayerdicke wird die Reaktionsfront schmaler und der thermische Gradient

vor der Front steiler. Damit wird auch der Bereich des schmelzflüssigen Aluminiums schmaler und die Faltenbildung reduziert sich durch die geringere Nachgiebigkeit.

##### *Ternäre Ru/Al/X-Proben*

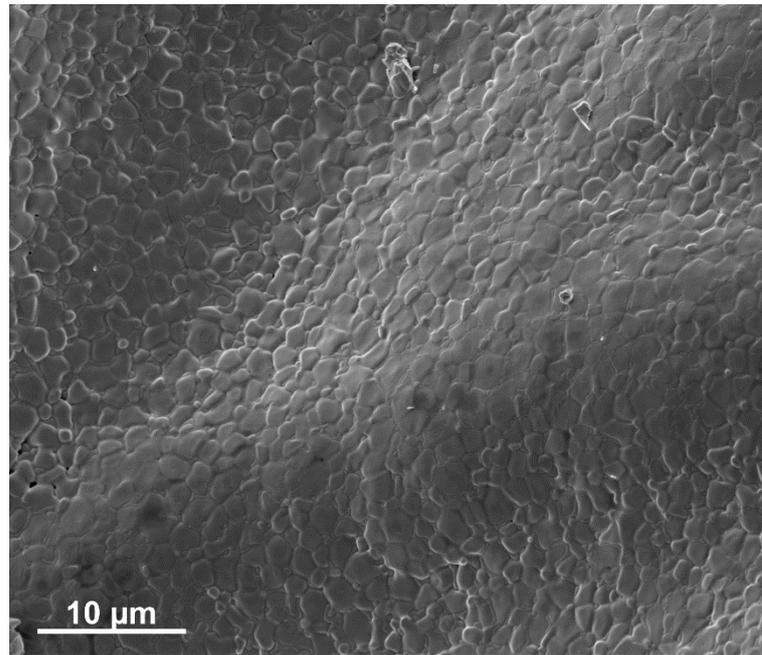
Unter der Annahme, dass in einer reagierenden Multilage kein thermischer Gradient in Stapelrichtung herrscht, erlauben es abgeschreckte Reaktionsfronten ternärer Multischichten, den lokalen Reaktionsumsatz der verschiedenen Komponenten direkt miteinander zu vergleichen. Die Ergebnisse werden mit denen der binären Ru/Al-Proben verglichen und ihre Bedeutung für die Reaktionsfrontgeschwindigkeit diskutiert. Alle Untersuchungen in diesem Abschnitt werden an Proben vom Typ S1P1 durchgeführt.

##### *Ru/Al/Pt*

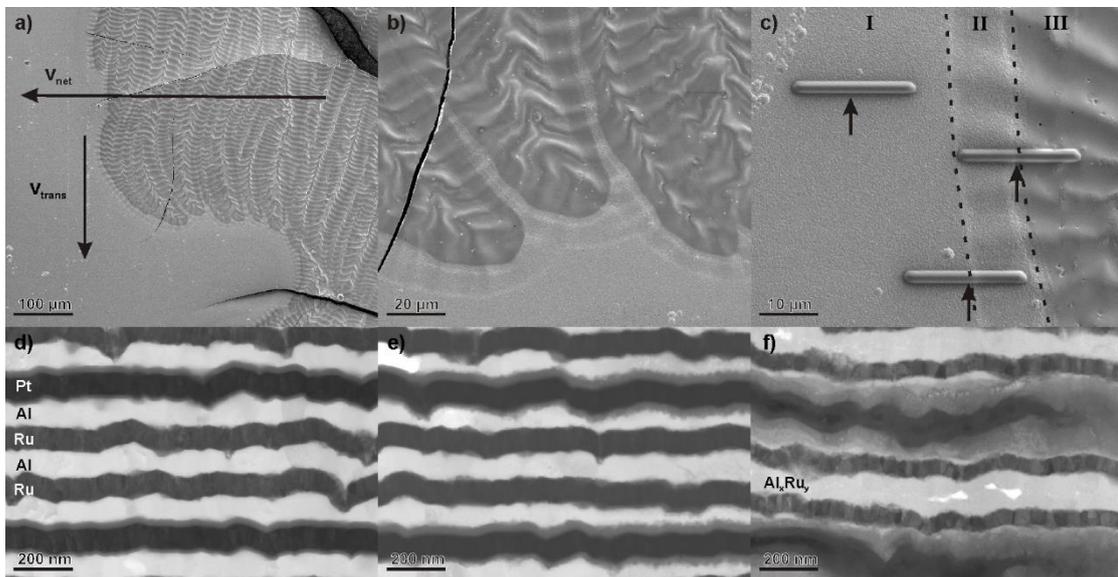
Die bei binären Proben angewendete Schraubklemme war nicht geeignet, die Reaktionsfront in Pt-S1P1 abzuschrecken. Abweichend davon wurde die Reaktivfolie zwischen zwei Siliziumplättchen geklemmt, wo die Reaktion nach einigen Millimetern zum Erliegen kam. Um die Morphologie weit entfernt vom Punkt des Abschreckens abzubilden wurde eine separate Probe freistehend unter Argon gezündet. Diese zeigt, im Gegensatz zu allen anderen binären und ternären Proben vergleichbaren Typs (S1P1 bzw. binär 178 nm) keine periodische Struktur (Abbildung 4-25).

Das Fehlen einer periodischen Struktur bei dieser Probe geht mit einer vergleichsweise hohen Reaktionsfrontgeschwindigkeit einher. Diese liegt noch über der einer binären Probe mit 89 nm Bilayerdicke (siehe Abbildung 4-15). Abbildung 4-26 zeigt REM- und STEM-Aufnahmen der zwischen Si-Plättchen abgeschreckten Reaktionsfront.

#### 4. SHS und Phasenbildung



**Abbildung 4-25:** REM-Aufnahme einer freistehend reagierten Probe Pt-S1P1 ohne periodische Struktur.



**Abbildung 4-26:** Abgeschrägte Reaktionsfront einer Probe Ru/Al/Pt-S1P1. In a) und b) ist deutlich zu erkennen, dass die Front sich nicht planar ausgebreitet hat, sondern senkrecht zur Netto-Ausbreitungsrichtung schmale, fingerartige Bereiche reagiert haben. c) zeigt die Bereiche vor der Reaktionsfront (I), am Übergang (II) und in der Front (III) sowie die Lage von TEM-Proben (bereits abgedeckt mit FIB-Platin), die zur weiteren Analyse präpariert wurden. d)-f) STEM-Hellfeld-Aufnahmen der in c) mit Pfeilen markierten Positionen zeigen die verschiedenen Stadien der Reaktion von Platin und Ruthenium mit Aluminium. Die abscheidebedingte Amorphisierung der Al-Pt-Grenzflächen ist in d) zu erkennen.

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

In Abbildung 4-26 a) und b) ist deutlich zu erkennen, dass die Ausbreitung der Front (von rechts nach links) in Anwesenheit einer Wärmesenke nicht planar abgelaufen ist. Vielmehr haben sich senkrecht zur Netto-Reaktionsrichtung fingerartige Bereiche von ca. 40-50  $\mu\text{m}$  Breite ausgebreitet (siehe Abbildung 4-26 b)). In den dunklen Bereichen ist die oberste Lage (Platin) vollständig aufgeschmolzen (Bereich III in Abbildung 4-26 c)). Daran anschließend liegen ca. 10  $\mu\text{m}$ , in denen die Oberfläche zwar noch fest ist, sich die Schicht jedoch durch das Aufschmelzen von Aluminium verformt hat (Bereich II). Diese Beobachtung ist vergleichbar mit der Situation für den Fall einer binären Probe, die in Abbildung 4-24 c) dargestellt ist. In Bereich I ist die Probe durch alleinige Betrachtung der Oberfläche nicht vom unreaktierten Zustand zu unterscheiden. Zur weiteren Charakterisierung der metallurgischen Prozesse in den Bereichen I-III wurden drei TEM-Proben präpariert (siehe Abbildung 4-26 c)). Die Pfeile in Abbildung 4-26 c) markieren die Positionen, die den STEM-Hellfeld-Aufnahmen d)-f) (von links nach rechts) entsprechen. In Bereich I (siehe Abbildung 4-26 d)) ist keine Reaktion erkennbar. Gut sichtbar ist die amorphe Phase an den Al/Pt-Grenzflächen, die sich während der Abscheidung gebildet hat. Am Übergang zwischen Bereich I und II (siehe Abbildung 4-26 e)) nehmen Dicke und Rauheit der Pt-Al-Grenzflächenphase erkennbar zu. Bei genauer Betrachtung ist auch das Einsetzen einer Reaktion zwischen Aluminium und Ruthenium zu erkennen.

Vergleichbar mit den Vorgängen für den binären Fall, markiert der Übergang zwischen I und II das Schmelzen von Aluminium und den damit einhergehenden Anstieg der Diffusivität. Der Übergang zwischen II und III (Abbildung 4-26 f)) markiert die vollständige Auflösung von Platin in Aluminium, während gleichzeitig noch der überwiegende Teil des Rutheniums elementar vorliegt. Lediglich ein geringer Teil ist in Aluminium in Lösung gegangen. Trotz der Ähnlichkeit mit der Al-Phase in den Abbildung 4-26 d) und e) liegt in Abbildung 4-26 f) kein elementares Aluminium mehr vor (Kontrast und Helligkeit wurden für die Bildaufnahme verändert). Der Vergleich belegt die deutlich höhere Reaktivität von Pt-Al im Vergleich zu Ru-Al.

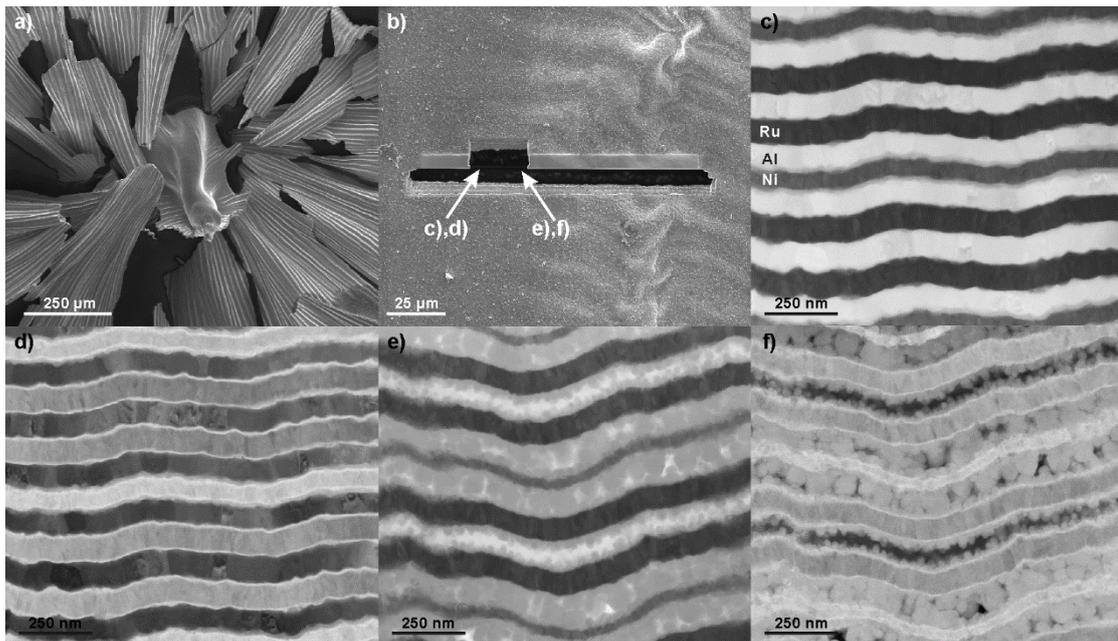
#### Ru/Al/Ni

Eine Reaktionsfront einer Ni-S1P1-Probe wurde, analog zur binären Ru/Al-Probe, unter Argon gezündet und an einer Schraubklemme abgeschreckt. Die Probe zeigt, ähnlich wie binäre Ru/Al-Proben (Abbildung 4-23), vom Punkt der Zündung radial ausgehende

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Oberflächenstrukturen (Abbildung 4-27 a)). Zum Abschreckpunkt hin entwickelt auch diese Probe eine Typ B-Struktur senkrecht zur ersten, was auf spin-like combustion in der Nähe der Wärmesenke hindeutet. Abbildung 4-27 b) zeigt die Position eines FIB-Querschnitts und der anschließenden Entnahme einer TEM-Probe aus dem Entstehungsbereich der Typ A-Struktur. Pfeile markieren die Positionen der STEM-Aufnahmen (Hell- und Dunkelfeld-Modus) in den Teilbildern c)-f).



**Abbildung 4-27:** Abgeschreckte, freistehend reagierte Ni-SiP1-Probe. a) Radial verlaufende Oberflächenstrukturen ausgehend vom Ort der Zündung (Bildmitte). Brüche der Probe sind durch das Andrücken auf den REM-Probenteller bedingt. b) Abschreckbereich der Reaktionsfront mit FIB-Querschnitt und anschließender Entnahme einer TEM-Lamelle aus dem vorderen Bereich (Nettoausbreitungsrichtung von rechts nach links). c), e) STEM-Hellfeld-Aufnahmen der in b) markierten Bereiche. d), f) Bildausschnitte von c) und e) im Dunkelfeld-Kontrast.

Im vordersten Bereich der Reaktionsfront (Abbildung 4-27 c) und d)) ist die Entstehung einer planaren Phase an den Al-Ni-Grenzflächen sichtbar. Die kolumnare Struktur der Al-Schichten im Dunkelfeld-Kontrast zeigt, dass diese Schichten nicht aufgeschmolzen waren. Die Phasenbildung mit Nickel erfolgt demnach entweder durch eine Festkörperreaktion oder durch eine lokal begrenzte Flüssigphase infolge Schmelzpunktniedrigung nahe der eutektischen Zusammensetzung bei 3 at.-% Ni ( $T_{eut}=639,9^{\circ}\text{C}$ , [63]). Bereits wenige Mikrometer weiter ist die Reaktion deutlich fortgeschritten (Abbildung 4-27 e) und f)). Sowohl Nickel als auch Ruthenium sind in die Aluminiumschichten eingedrungen, wobei die Durchmischung im Fall von Nickel ausgeprägter ist. Der höhere Reaktionsumsatz lässt sich gut an den

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Restschichtdicken der Nickel- und Rutheniumlagen erkennen. Sowohl die Gestalt der Probenoberfläche, als auch die der Al-Ru-Grenzfläche lassen nach Vergleich mit Abbildung 4-24 darauf schließen, dass an dieser Stelle der Schmelzpunkt von Aluminium überschritten wurde.

Während der Zusatz von Platin zu deutlich höheren Reaktionsfrontgeschwindigkeiten führt, ist dies bei Nickel nicht der Fall (Abbildung 4-15 a)). Vergleicht man die abgeschreckten Reaktionsfronten der S1P1-Proben von Nickel und Platin miteinander und nutzt die Reaktion zwischen Ruthenium und Aluminium als Referenz, so zeigt sich, dass sowohl Nickel, als auch Platin mit ähnlichen Raten mit Aluminium reagieren und in der Reaktionsfront der Ru-Al-Reaktion vorausseilen. Trotz dieser Ähnlichkeit sind Reaktionsfronten in Pt-S1P1 deutlich schneller, als solche in Ni-S1P1, welche keine Veränderung gegenüber binären Ru/Al-Proben zeigen. Damit bleiben zwei mögliche Erklärungen für den Geschwindigkeitsunterschied:

1. Höhere Temperatur der Reaktionsfront.
2. Höhere Wärmefreisetzung Al-Pt-Reaktion.

Zu 1: Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur ist bereits in den grundlegenden Arbeiten von Armstrong beschrieben, der folgenden analytischen Ausdruck entwickelt hat [35].

$$v^2 = 3 \frac{D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{RT_r}\right) \times \frac{RT_r}{Q} \times \alpha^2}{\delta^2 \times \frac{T_r - T_0}{T_r}} \quad (12)$$

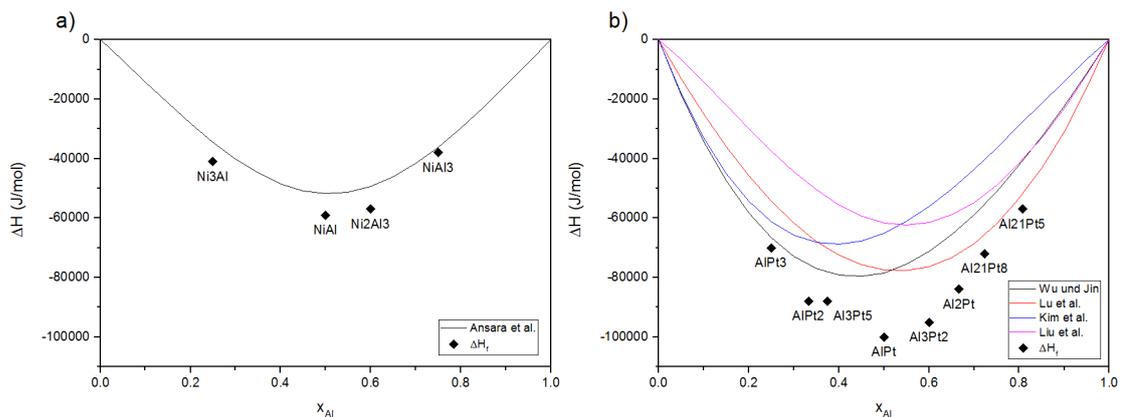
mit dem Arrheniusvorfaktor  $D_0$ , der Aktivierungsenergie  $Q$ , der Gaskonstante  $R$ , der thermischen Diffusivität  $\alpha$ , dem Viertel einer Bilayerdicke  $\delta$ , der Ausgangstemperatur  $T_0$  und der maximalen Reaktionstemperatur  $T_{max}$ .

Eine höhere Reaktionstemperatur hat zwei Effekte: Sie erhöht die Reaktionsrate durch thermische Aktivierung und sie beschleunigt den Transport von Wärme in Ausbreitungsrichtung der Reaktion durch einen steileren Temperaturgradienten. Die im Experiment gemessenen Unterschiede in der Temperatur der Reaktion (Abbildung 4-15 b)) sind demnach eine mögliche Erklärung für die beobachteten Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit. Über die Betrachtung der hier untersuchten ternären Proben hinaus können diese Überlegungen ebenfalls erklären, warum sich Reaktionsfronten in binären Ru/Al-

#### 4. SHS und Phasenbildung

Multilagen trotz deutlich höherer Reaktionstemperatur nicht schneller ausbreiten, als jene in Ni/Al-Multilagen: Dem beschleunigenden Effekt der höheren Reaktionstemperatur wirkt eine langsamere Reaktionskinetik entgegen.

Zu 2: Die Reaktion zwischen Aluminium und Nickel bzw. Aluminium und Platin kann einerseits durch die Bildung von intermetallischen Phasen geschehen. Andererseits wird bereits durch die Auflösung des höherschmelzenden Metalls im geschmolzenen Aluminium Mischungsenthalpie frei, deren Wert nahe an die Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase gleicher Konzentration heranreichen kann. Der Durchmischungsprozess muss jedoch keine Keimbildungsbarriere überwinden und erfordert auch keine Unterkühlung. Dieser Aspekt soll nun mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen betrachtet werden. Die Mischungsenthalpien der Flüssigphasen und die Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen für die Systeme Ni-Al und Pt-Al sind in Abbildung 4-28 aufgetragen. Die Kurven für die Flüssigphasen wurden aus thermodynamischen Funktionen berechnet. Details sind Anhang D zu entnehmen.

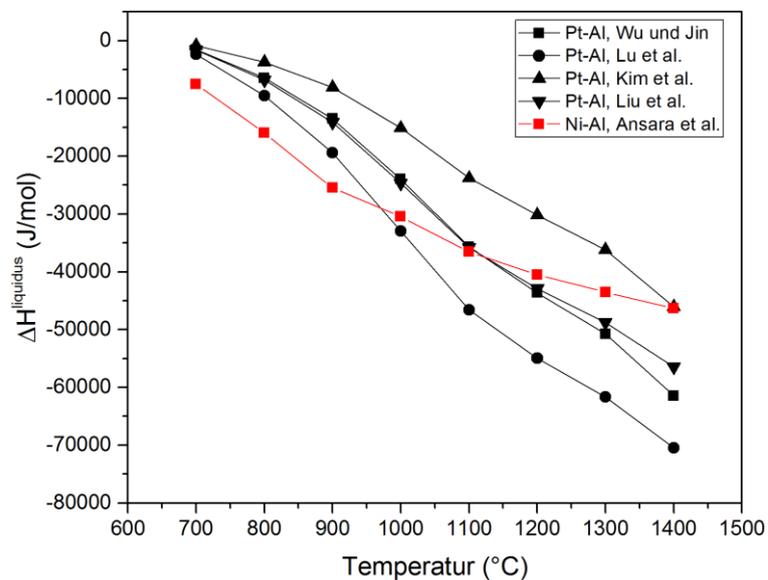


**Abbildung 4-28:** Mischungsenthalpien der Flüssigphase und Standardbildungsenthalpien der intermetallischen Phasen in den Systemen Ni-Al (a) und Pt-Al (b). Thermodynamische Funktionen für Ni-Al aus Ansara *et al.* [100], für Pt-Al aus Wu und Jin [180], Lu *et al.* [181], Kim *et al.* [130] und Liu *et al.* [131], Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen aus der Zusammenfassung von Pretorius [158].

Abbildung 4-28 zeigt, dass die Bildung einer durchmischten Flüssigphase bereits mit einer vergleichsweise hohen Wärmefreisetzung verbunden ist. Demnach kann angenommen werden, dass bereits der Auflösungsprozess in der Reaktionsfront einen Beitrag zur Reaktionswärme liefert. Die Bildungswärme der Flüssigphase liegt bei Pt-Al um den Faktor 1,5-2 höher, als bei Ni-Al. Die Kurven selbst berücksichtigen jedoch nicht den Existenzbereich der flüssigen Phase. Dieser kann an den Liquiduslinien der Gleichgewichtsphasendiagramme abgelesen werden.

#### 4. SHS und Phasenbildung

Trägt man die Mischungsenthalpie der Al-reichen Flüssigphase für verschiedene Liquiduskonzentrationen über der zugehörigen Temperatur auf, lässt sich ablesen, wieviel Mischungswärme durch Bildung einer Flüssigphase bei einer gegebenen Temperatur maximal freigesetzt werden kann. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-29 dargestellt. Die höheren Liquiduskonzentrationen im Ni-Al-System gleichen die höhere Mischungswärme von Pt-Al wieder weitgehend aus. Dies setzt allerdings voraus, dass die Durchmischung auch tatsächlich bis an die Liquiduskonzentration heranreicht. An dieser Stelle bestimmen die Kinetik der Auslösungsreaktion und die Diffusion in der Flüssigphase maßgeblich, wieviel Stoffmenge tatsächlich in Lösung geht und damit Wärme freisetzt. Zur endgültigen Beantwortung dieser Frage liegen nicht genügend experimentelle Ergebnisse vor. Auch in der Literatur sind kaum auf die vorliegende Situation übertragbare Studien zu finden. Lediglich eine neuere Untersuchung von Grapes und Weihs hat deutliche Indizien dafür gefunden, dass die Auflösung von Nickel in flüssigem Aluminium der bestimmende Schritt in der selbstfortschreitenden Reaktion in Ni/Al-Reaktivfolien ist [32]. Ähnliche Überlegungen wurden bereits von Rogachev *et al.* angestellt [29]. Diese Hinweise verdeutlichen, dass in selbstfortschreitenden Reaktionen nicht nur die Bildung der intermetallischen Phasen betrachtet werden muss, sondern auch der Fest-Flüssig-Reaktion eine große Bedeutung zukommt.



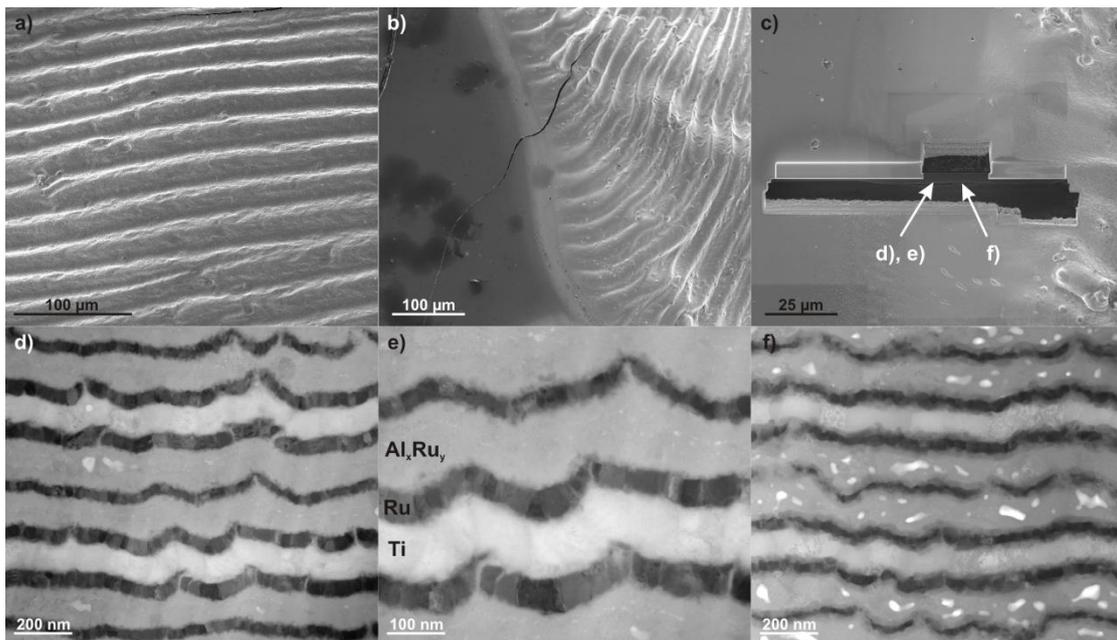
**Abbildung 4-29:** Berechnete Mischungsenthalpie der Flüssigphase für Al-Ni und Al-Pt entlang der Liquiduslinie auf der Al-reichen Seite der jeweiligen Phasendiagramme. Liquiduslinien wurden abgelesen aus Grushko *et al.* (Pt-Al, [182]) und Okamoto (Ni-Al, [63]), Mischungsenthalpien wurden aus thermodynamischen Funktionen berechnet (siehe auch Abbildung 4-28 und Anhang D).

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Ru/Al/Ti

Analog zur nickelhaltigen Probe wurde eine Ti-S1P1-Probe unter Argon gezündet und an einer Schraubklemme abgeschreckt. Abbildung 4-30 a) zeigt die Probenoberfläche einige Millimeter vom Abschreckpunkt entfernt. Die Reaktion verlief von rechts nach links. Wie bei der binären Ru/Al-Probe mit 178 nm Bilayerdicke hat sich eine Oberflächenstruktur vom Typ A (radial verlaufende Linien ausgehend vom Punkt der Zündung) entwickelt.



**Abbildung 4-30:** Abgeschreckte Reaktionsfront einer Ti-S1P1-Probe. a) Oberflächenmorphologie Typ A einige Millimeter vom Abschreckpunkt entfernt. Reaktionsrichtung von rechts nach links. b) Oberflächenmorphologie am Abschreckpunkt. Eine zweite Periodizität vom Typ B hat sich entwickelt. Reaktionsrichtung von rechts nach links. c) Position eines FIB-Querschnitts und anschließender Entnahme einer TEM-Probe. d)-f) STEM-Hellfeld-Aufnahmen der in c) markierten Bereiche.

In der Nähe des Abschreckpunkts (Abbildung 4-30 b)) hat sich, wie bei schon bei den anderen in diesem Abschnitt diskutierten Proben, eine zweite Struktur (Typ B) senkrecht zur ersten ausgebildet. Anhand eines FIB-Querschnitts wurde ein Bereich für die Entnahme einer TEM-Probe ausgewählt (Abbildung 4-30 c)). STEM-Hellfeldaufnahmen der markierten Bereiche sind in Abbildung 4-30 d)-f) gezeigt. Im vorderen Bereich (d) und e)) erkennt man am Kontrast, dass Aluminium vollständig mit einem Teil des Rutheniums reagiert hat, während das Titan noch unverändert vorliegt. Ein Vergleich der Ru-Lagendicken verdeutlicht dies. Die Temperatur an dieser Stelle lag demnach über dem Schmelzpunkt von Aluminium, was konsistent ist mit der Verformung der Probe in diesem Bereich. Im hinteren Bereich der Reaktionsfront (Abbildung

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

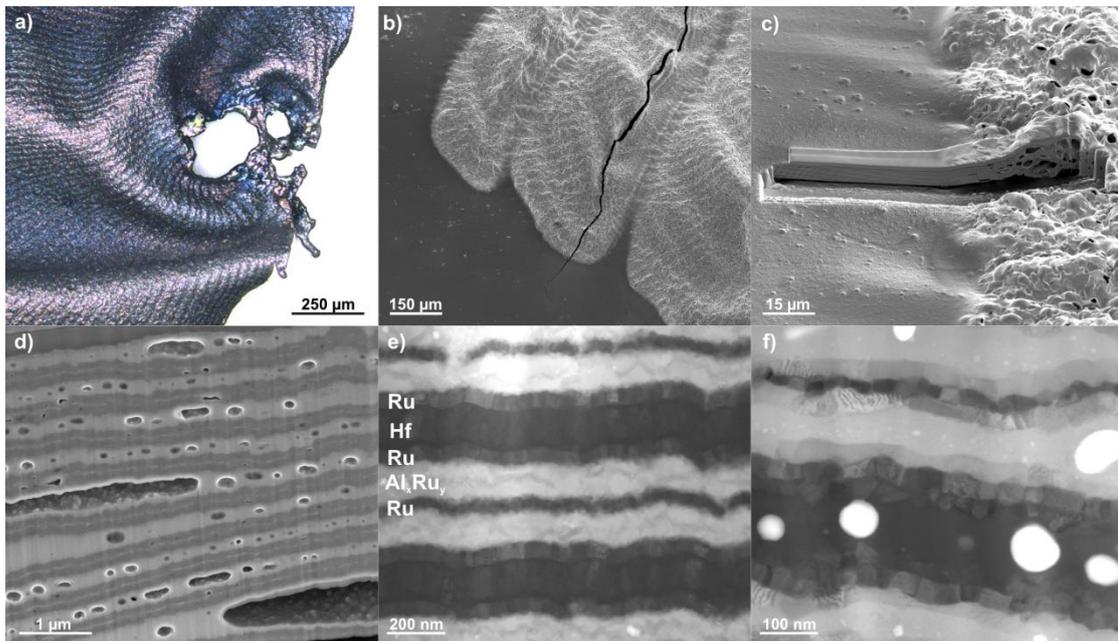
4-30 f)) ist die Reaktion zwischen Aluminium und Ruthenium weiter fortgeschritten. Die Ruthenium-Schicht zeigt vereinzelt Durchbrüche und in der Al-Ru-Phase sind Poren zu erkennen. Die Titanschicht zeigt vergrößerte Kristallite und Phasenbildung am Übergang zum Ruthenium.

Aus dem direkten Vergleich wird deutlich, dass die Ti-Al-Reaktion langsamer abläuft, als die Ru-Al-Reaktion. Die bisherigen Beobachtungen in diesem Abschnitt haben aufgezeigt, dass die Phasenbildung an den Grenzflächen mit dem Überschreiten des Schmelzpunktes von Aluminium ausgeprägter wird. Das Aufschmelzen einer Komponente befördert durch die ansteigende Diffusivität folglich die Reaktionsrate. Vor diesem Hintergrund ist es plausibel, dass die Ru-Ti-Reaktion langsamer abläuft weil der Schmelzpunkt von Titan (1670°C) bzw. die niedrigste Liquidustemperatur des binären Systems (ca. 1550°C, [68]) später erreicht wird, als der Schmelzpunkt von Aluminium (660°C).

##### Ru/Al/Hf

Eine unter Argon gezündete und an einer Schraubklemme abgeschreckte Hf-S1P1-Probe wurde ebenfalls mittels FIB untersucht. Am Punkt der Zündung (Abbildung 4-31 a)) ist eine Typ A-Struktur zu sehen. Im Bereich der abgeschreckten Front sind dagegen deutliche Linienstrukturen und senkrecht zur Nettoausbreitungsrichtung verlaufende, fingerartige Reaktionsbereiche zu sehen, die mit mehr als 100 µm deutlich breiter sind, als bei den anderen ternären Proben in diesem Abschnitt (Abbildung 4-31 b)). Ein FIB-Querschnitt zeigt, dass die Poren ihren Ursprung in den Hf-Lagen haben (Abbildung 4-31 c) und d)). Ähnlich wie Titan kann auch Hafnium große Mengen Sauerstoff (über 20 at.-%, [183]) in der metallischen hdp-Phase lösen und wirkt in Vakuumprozessen als Getter für Sauerstoff [184]. Eine ähnlich starke Porenbildung wurde auch in Vorversuchen mit titanhaltigen Proben beobachtet, konnte jedoch durch eine angepasste Prozessführung unterbunden werden. Eine Übertragung auf den Herstellungsprozess der hafniumhaltigen Proben brachte jedoch nur geringe Verbesserung.

#### 4. SHS und Phasenbildung



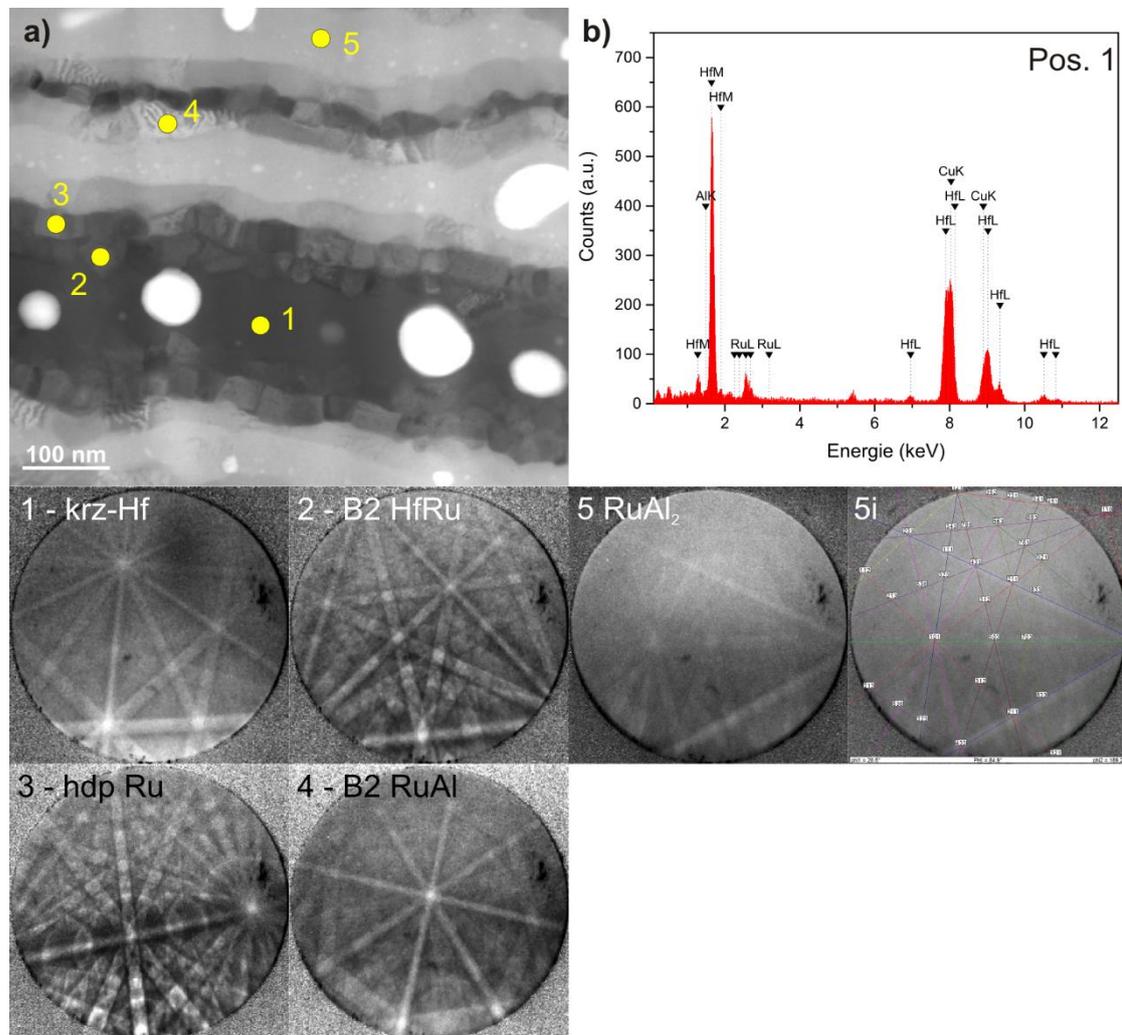
**Abbildung 4-31:** Abgeschreckte Reaktionsfront einer Hf-SiP1-Probe. a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberflächenmorphologie am Punkt der Zündung entfernt. b) REM-Bild der Oberflächenmorphologie im Abschreckbereich. Fingerartige Strukturen von einigen 100 µm Breite verlaufen senkrecht zur Nettoausbreitungsrichtung der Reaktionsfront. c) Ein FIB-Schnitt der abgeschreckten Front zeigt starke Porenbildung (Tilt 52°). d) Detailaufnahme von c) im SE-Kontrast zeigt, dass die Porenbildung von den Hf-Schichten ausgeht. e) STEM-Hellfeld-Aufnahme aus der abgeschreckten Front (Position nicht identisch, aber gleichwertig wie c)). Während Aluminium bereits vollständig mit Ruthenium zu einer Al-reichen Phase reagiert hat, ist die Hf-Ru-Grenzfläche noch scharf ausgeprägt. f) Weiter fortgeschrittener Bereich der Reaktionsfront. Zu beiden Seiten der Ru-Schichten ist deutlich die Bildung einer weiteren kristallinen Phase zu erkennen.

Abbildung 4-31 e) und f) zeigen STEM-Hellfeldaufnahmen aus verschiedenen Bereichen der Reaktionsfront. In Abbildung 4-31 e) hat das Aluminium vollständig mit einem Teil des Rutheniums zu einer Al-reichen Phase reagiert, während die Grenzflächen zwischen Ruthenium und Hafnium noch scharf sind. Im weiter reagierten Bereich der Front (Abbildung 4-31 f)) ist auf beiden Seiten der Ru-Schichten die Bildung einer kristallinen Phase zu erkennen. Die in e) noch zu erkennende Kornstruktur im Hafnium ist in f) verloren gegangen und Porenbildung hat eingesetzt. Unter Berücksichtigung des binären Phasendiagramms wird geschlossen, dass es sich bei der kristallinen Phase an den Hf-Ru-Grenzflächen um die einzige des System, B2-HfRu, handelt.

Zur Aufklärung der Struktur der Phasen in der abgeschreckten Reaktionsfront (Abbildung 4-31 f)) wurde die TKD-Technik (Transmission Kikuchi Diffraction) angewendet. Dabei handelt es sich um eine Abwandlung der Rückstreuungselektronenbeugung (Electron Backscatter Diffraction, EBSD), bei der nicht das zurückgestreute Signal einer (im Sinne der Strahleindringtiefe) dicken

#### 4. SHS und Phasenbildung

Probe ausgewertet wird, sondern das auf der Rückseite einer TEM-Probe austretende, transmittierte Signal genutzt wird. Vorteil der Methode ist die verbesserte Ortsauflösung, die es erlaubt, auch nanokristalline Proben zu analysieren [185].



**Abbildung 4-32:** a) Positionen der Aufnahme einzelner Kikuchi-Beugungsmuster nach der TKD-Methode. Die entsprechenden Muster konnten eindeutig indiziert werden gemäß ihrer Beschriftung (1-5). Das vor der Reaktion noch hexagonale Hafnium hat eine kubisch-raumzentrierte Modifikation angenommen. Ein im TEM an Position aufgenommenes EDX-Spektrum zeigt eine geringe Menge Ruthenium in diesem Bereich. Teilbild 5i zeigt das mit der Strukturdatei von  $\text{RuAl}_2$  indizierte Beugungsmuster von Position 5.

Abbildung 4-32 a) zeigt die STEM-Aufnahme von Abbildung 4-31 f) überlagert mit den Positionen, an denen Kikuchi-Beugungsmuster nach der TKD-Methode aufgenommen wurden. Das an Position 1 aufgenommene Beugungsmuster lässt sich mit der Strukturdatei von kubisch-raumzentriertem (krz) Hafnium indizieren. Das Phasendiagramm Hafnium-Ruthenium

(Abbildung A-7) zeigt, dass Ruthenium sowohl den Übergang zwischen der hexagonalen (hdp) Raumtemperaturphase und der kubischen Hochtemperaturphase reduziert, als auch den Schmelzpunkt von letzterer um mehr als 600°C bis zum eutektischen Punkt (20 at.-% Ru, 1610°C) absenken kann. Ein im TEM aufgenommenes EDX-Spektrum der gleichen Stelle belegt die Anwesenheit von Ruthenium (Abbildung 4-32 b)). Unter Berücksichtigung der Mikrostruktur an dieser Stelle wird angenommen, dass hier in der Reaktionsfront kurzzeitig eine flüssige Hf(Ru)-Phase vorgelegen hat und die Temperatur mindestens der des eutektischen Punkts (1610°C) entsprochen hat. Laut Phasendiagramm existiert die kubische Phase nicht unterhalb von 1310°C, muss also durch die hohe Abkühlrate metastabil eingefroren sein. In den Resten der Ruthenium-Schicht (Position 3) kann das Beugungsmuster eindeutig hexagonalem Ruthenium zugeordnet werden. Die kristalline Phase zwischen krz-Hafnium und hdp-Ruthenium kann mit der Strukturdatei der B2-Phase HfRu indiziert werden (Position 2), was mit dem Phasendiagramm konsistent ist. Zwischen Ruthenium und der Al-reichen Phase befindet sich ebenfalls eine kristalline Phase, die in Kornmorphologie, Dicke und Kontrast HfRu ähnelt. Das dort gewonnene Beugungsmuster (Position 4) lässt sich mit der Strukturdatei von B2-RuAl indizieren. Das Aluminium hat an dieser Stelle der abgeschreckten Reaktionsfront bereits vollständig mit einem Teil des Rutheniums reagiert und eine Al-reiche Phase gebildet. Das an Position 5 aufgenommene Beugungsmuster kann eindeutig mit der Strukturdatei der orthorhombischen Phase RuAl<sub>2</sub> indiziert werden.

Die Koexistenz der Phasen RuAl und RuAl<sub>2</sub> im Gleichgewicht ist laut Phasendiagramm (Abbildung 2-1) nur zwischen 1675°C und 1805°C möglich. Darunter liegt die Strichphase Ru<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> zwischen den genannten Phasen, die hier jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Obwohl die Probe Bedingungen weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht unterworfen war (hohe Heiz- und Abkühlraten, kleine Dimensionen), ist die Annahme einer Mindesttemperatur von 1675°C an dieser Stelle konsistent mit der Beobachtung der krz-Hf(Ru)-Phase.

#### 4.4 Zusammenfassung

Die Auswirkungen der zugesetzten Elemente auf die selbstfortschreitende Reaktion in Ru/Al/X-Multischichten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die **Zündtemperatur** wird durch Nickel stark und durch Platin sehr stark reduziert. Hafnium und Titan führen, wenn überhaupt, zu einem geringen Anstieg. Die Wirkung der verschiedenen Elemente kann durch einen Vergleich mit Kalorimeterkurven nachvollziehbar erklärt werden. Sie unterstützen die Ausgangshypothese, dass die Lage von Festkörperreaktionen entscheidend für die Zündtemperatur ist. Eine Untersuchung an einer binären Ru/Al-Probe hat eindeutig gezeigt, dass die Zündung im Heizplattenexperiment durch die exotherme Bildung einer Al-reichen intermetallischen Phase bestimmt wird. Daraus lässt sich ableiten, dass eine gezielte Veränderung der Festkörperreaktion an den Phasengrenzen von Multischichten die Zündtemperatur auch für eine gegebene Einzellagendicke beeinflusst werden könnte. Mögliche Faktoren sind u.a. Orientierungs- und Kohärenzbeziehungen an den Phasengrenzen, Eigenspannungen, Defektdichten, Korngrößen und die chemische Schärfe der Grenzfläche. Die Arbeit von Manukyan *et al.* zur Absenkung der Zündtemperatur von Ni/Al-Multilagungen um 30°C durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen stützt diese Schlussfolgerung [186]. Der Einfluss der Stapelfolge auf die Zündtemperatur kann durch die zusätzliche Betrachtung der Art und Dichte der verschiedenen Phasengrenzen und der an ihnen ablaufenden Reaktionen erklärt werden.

Die **Reaktionstemperatur** wird von der Bildungsenthalpie der Produktphasen bestimmt und damit von der Zusammensetzung. Abweichungen von der idealen Zusammensetzung führen dabei zu einer Abnahme der Reaktionstemperatur. Aufgrund der herstellungsbedingten Streuung der Zusammensetzung realer Proben ist davon auszugehen, dass alle hier betrachteten Proben eine gewisse Abweichung von der theoretisch erreichbaren Reaktionstemperatur aufweisen. Dem überlagert ist der Effekt der reduzierten Energiedichte aufgrund von Durchmischungsvorgängen während der Schichtabscheidung. Insbesondere an den Pt-Al-Grenzflächen ist dieser Effekt stark ausgeprägt, weshalb die Reaktionstemperatur trotz der hohen Bildungsenthalpie von PtAl nur geringfügig steigt. Über diesen Effekt nimmt die Stapelfolge indirekt Einfluss auf die maximal erreichbare Reaktionstemperatur. Es muss betont werden, dass die anteilige Mittelung der Bildungsenthalpien nur eine Näherung darstellt, da die Reaktion keine Mischung der betrachteten Produktphasen ergibt, sondern (überwiegend) eine einzelne intermetallische Mischphase, deren Bildungsenthalpie gesondert betrachtet werden muss. Auf die experimentelle Bestimmung der Bildungsenthalpien der ternären Phasen bei den hier gewählten Zusammensetzungen wurde mit Blick auf den hohen experimentellen Aufwand verzichtet. Stattdessen werden Tendenzen aus den erreichten Maximaltemperaturen der

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

Reaktionen abgeleitet. Unter Berücksichtigung der genannten Effekte lässt sich sagen, dass mit Ausnahme von Nickel, alle betrachteten Elemente eine leichte Steigerung der Reaktionstemperatur bewirken, was qualitativ mit den Standardbildungsenthalpien der jeweiligen binären Phase korreliert ist. Bei den hier untersuchten Ni-haltigen Proben wird die Reaktionstemperatur durch den zu geringen Al-Gehalt (bzw. Ru-Überschuss) zusätzlich reduziert. Inwiefern Schmelzprozesse die Maximaltemperatur begrenzen, kann an dieser Stelle nicht eindeutig beurteilt werden.

Die **Geschwindigkeit** der Reaktionsfronten wird durch den Zusatz von Nickel nicht verändert. Betrachtet man die ähnlichen Geschwindigkeiten von Reaktionsfronten in binären Ru/Al- und Ni/Al-Proben, ist dieses Ergebnis plausibel. Proben, die Platin enthalten, zeigen deutlich erhöhte Frontgeschwindigkeiten. Auch dies ist plausibel unter Beachtung der hohen Geschwindigkeiten in binären Pt/Al-Proben. Für Ru/Ti und Ru/Hf liegen keine Vergleichsdaten vor. Lediglich für Ti/Al, dessen Reaktionsfronten sich langsamer ausbreiten als die von Ru/Al, sind Experimente veröffentlicht. Die ternären Proben Ru/Al/Hf und Ru/Al/Ti zeigen im Vergleich zu Ru/Al langsamere Reaktionsfronten. Mikrostrukturaufnahmen abgeschreckter Reaktionsfronten zeigen, dass die Phasenbildung an Al-Pt- und Al-Ni-Grenzflächen der zwischen Ruthenium und Aluminium vorausgeht, während die Reaktionen an Ru-Hf- und Ru-Ti-Grenzflächen nachhängen. Der Vergleich zeigt, dass die Durchmischung maßgeblich beschleunigt wird, sobald der Schmelzpunkt von Aluminium überschritten wird. Für die Wärmefreisetzung in der Reaktionsfront sollte daher nicht nur die Bildung intermetallischer Phasen berücksichtigt werden, sondern auch die exotherme Auflösung der höherschmelzenden Komponente in flüssigem Aluminium. Mit Blick auf die Stapelfolge hat sich gezeigt, dass diese einen maßgeblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktionsfront hat. Proben der Sequenz 2 mit Platin, Hafnium und Titan zeigen durchweg geringere Geschwindigkeiten als solche der Sequenz 1, während bei Ni-haltigen Proben der Unterschied nur gering ist.

Die **Reaktionsprodukte** aller Proben bestehen zum überwiegenden Teil aus einer B2-Phase, die sich von RuAl ableitet. Im Fall von Ru/Al/Ni und Ru/Al/Pt wurden geringe Mengen einer zweiten Phase an Korngrenzen und Tripelpunkten gefunden. Das Ergebnis zeigt die Herausforderung der exakten Einstellung der Zusammensetzung in ternären Reaktivsystemen. Die Proben Ru/Al/Ti und Ru/Al/Hf zeigen einphasige Mikrostrukturen. Mit Ausnahme von Ru/Al/Ti haben alle Proben der größten Strukturperiode (S1P1) mehr oder weniger stark

#### 4. SHS und Phasenbildung

---

ausgeprägte Inhomogenitäten innerhalb der B2-Kristallite gezeigt. Ist ein homogenes Reaktionsprodukt gewünscht, muss die chemische Periodizität der Probe ebenso wie die Abkühlgeschwindigkeit nach der Reaktion berücksichtigt werden. Binäre Proben großer Bilayerdicke (89 nm und mehr) zeigen ein gewelltes Reaktionsprodukt mit Linienstrukturen, die sich vom Ort der Zündung radial ausbreiten (Typ A). Ihre Amplitude und Wellenlänge nimmt dabei mit der Bilayerdicke bis zum vollständigen Verschwinden ab. In der Nähe einer Wärmesenke entwickeln Proben mit großer Bilayerdicke eine zweite periodische Struktur, die senkrecht zur ersten verläuft (Typ B). Dies deutet auf eine instabile Ausbreitung der Reaktionsfront („spin-like combustion“) hin. Ternäre Proben mit großer Strukturperiode (S1P1) entwickeln ebenfalls ein Reaktionsprodukt mit Typ A-Struktur, welche in Anwesenheit einer Wärmesenke mit einer Typ B-Struktur überlagert wird. Eine Ausnahme stellt Pt-S1P1 dar. Hier zeigt sich erst in Anwesenheit einer Wärmesenke eine Überlagerung von Typ A- und Typ-B-Struktur, während eine freistehend reagierte Probe keine Struktur aufweist.

## 5 Simulation

### 5.1 Überblick

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Simulation selbstfortschreitender Reaktionsfronten in Multilagenn. Je nach zugrundeliegendem Modell und gewählter Methode sind sie geeignet, um Fragestellungen auf verschiedenen räumlichen und zeitlichen Skalen zu bearbeiten. Anhand ausgewählter Arbeiten soll an dieser Stelle der Stand der Technik wiedergegeben werden.

Eine Vielzahl von Simulationen basiert auf dem System gekoppelter Differentialgleichungen, das sich aus dem in Abschnitt 1.2.5, S.13, vorgestellten Ansatz aus Wärmeleitungsgleichung, Fickschem Gesetz und einer Gleichung zur konzentrationsabhängigen Wärmefreisetzung ergibt. Zur Lösung der Gleichungen werden die Methoden der Finiten Differenzen (FD) oder Finiten Elemente (FE) genutzt [31], [44]–[46], [52], [96], [187]–[198]. Unterschiede in den Ansätzen verschiedener Studien finden meist im Ausdruck zur Beschreibung der Wärmefreisetzung oder in Abweichungen vom Fickschen Gesetz. Die Validierung der Simulationen geschieht in der Regel anhand der experimentell zugänglichen Größen Geschwindigkeit und Maximaltemperatur der Reaktion. Das überwiegend genutzte Materialsystem ist Ni/Al, nur wenige Arbeiten befassen sich auch mit anderen Systemen wie CuO/Al ([199]) und Ru/Al [96]. Simulationen des Wärmeeintrags in angrenzende Bauteile oder Schichten von Lot können sowohl rein thermisch ([47]) oder unter Einbeziehung der Reaktion ausgelegt werden [52], [199], [200].

Simulationen auf atomarer Skala können mit der Methode der Molekulardynamik (MD) durchgeführt werden. Dabei werden für jedes einzelne Atom für jeden Zeitschritt die kinetische und die potentielle Energie in einem vorgegebenen Potential berechnet. Der damit verbundene hohe Berechnungsaufwand beschränkt diese Simulationen meist auf die Nanometer- und Submikrosekundenskala. Die Methode ist geeignet, um beispielsweise Nukleationsprozesse zu simulieren ([83], [201], [202]), Diffusivitäten aus der Bewegung der Atome abzuleiten ([36], [201], [203], [204]) oder den Einfluss nanoskaliger Defekte auf die Phasenbildung vorherzusagen [205]–[207].

Vereinzelt werden auch andere Methoden genutzt, wie die Dichtefunktionaltheorie zur Simulation des Einflusses von Leerstellen auf die Reaktivität von Ni/Al-Multilagen ([208]) oder die Phasenfeldmethode, mit der Aussagen über die Phasensequenz und Entwicklung der Mikrostruktur in reaktiven Ni/Al-Pulversystemen gemacht wurden [209]. Zusammenfassend lässt sich jedoch feststellen, dass der überwiegende Teil der Simulationsarbeiten mit der FD- oder MD-Methoden durchgeführt wird.

### 5.2 Simulation der SHS-Reaktion in Ru/Al-Multilagen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen von Reaktionsfronten in Ru/Al-Multilagen mit der FE-Methode beschrieben. Durch Variation der Parameter wurden die Simulationen an die gemessenen Geschwindigkeiten und Temperaturen der Reaktionsfronten (siehe Abbildung 4-13) für verschiedene Bilayerdicken angepasst. Aus den so angepassten Simulationen lassen sich dann experimentell nicht oder nur schwer zugängliche Daten wie Temperaturverlauf und Reaktionsumsatz in Ausbreitungsrichtung, die Breite der Reaktionsfront und die lokale Rate der Wärmefreisetzung extrahieren. Letzteres wird als Eingangsgröße für thermische Simulationen in Abschnitt 5.3 benutzt, mit denen der Effekt von Wärmesenken auf die Stabilität von SHS-Reaktionen in Fügesituationen abgeschätzt wird. Als Simulationsumgebung wurde „COMSOL Multiphysics“, Version 4.3 genutzt.

#### 5.2.1 Physikalische Eigenschaften und Homogenisierung

Zur Reduzierung des Berechnungsaufwands werden die thermophysikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe homogenisiert. Dieser Ansatz beruht auf der Annahme, dass in kompakten, sub- $\mu\text{m}$ -skaligen Multilagen der Wärmetransport deutlich schneller ist, als der Stofftransport. Ausgedrückt wird dies durch die Lewis-Zahl  $Le$ , die dem Verhältnis von thermischer zu chemischer Diffusivität entspricht und in kondensierter Materie typischerweise  $>1000$  ist [35].

Dichte und molare Masse der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 5-1 gegeben.

## 5. Simulation

**Tabelle 5-1:** Molare Masse und Dichte von Aluminium und Ruthenium. Werte für Aluminium aus [148]. Werte für Ruthenium aus [146].

	<b>Molare Masse M (g/mol)</b>	<b>Dichte ρ (kg/m<sup>3</sup>)</b>
Aluminium	26,981539	2700
Ruthenium	101,07	12370

Die molaren Wärmekapazitäten von Ruthenium und Aluminium als Funktion der Temperatur wurden dem Standardwerk von Kubaschewski entnommen ([210]) und entsprechend Tabelle 5-2 eingegeben.

**Tabelle 5-2:** Molare Wärmekapazitäten von Ruthenium und Aluminium als Funktion der Temperatur [210].

<b>Funktion</b>	<b>Temperaturbereich</b>
$C_p^{Al}(T) = [31,38 - 3,6 \times 10^{-5}T^{-2} - 1,64 \times 10^{-2}T + 3 \times 6,91667 \times 10^{-6}T^2] Jmol^{-1}K^{-1}$	$T \leq 933 \text{ K}$
$C_p^{Al}(T) = 31,76 Jmol^{-1}K^{-1}$	$T > 933 \text{ K}$
$C_p^{Ru}(T) = [18,58 + 9,29 \times 10^{-3}T + 2,8 \times 10^{-5}T^{-2}] Jmol^{-1}K^{-1}$	$300 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$

Um die für die Simulation benötigten spezifischen Wärmekapazitäten zu erhalten wurden die molaren Wärmekapazitäten anschließend durch die jeweiligen molaren Massen der Elemente geteilt.

$$c_p^i(T) = \frac{C_p^i}{M_i} \quad (13)$$

Zur Beschreibung der thermischen Leitfähigkeiten  $k(T)$  der Elemente werden Polynome an Referenzwerte aus der Literatur im relevanten Temperaturbereich von 250 bis 2500 K angepasst (Tabelle 5-3). Die Fit-Funktion für Aluminium auf Basis von Daten von Toloukien *et al.* ([211]) wurde [31] entnommen, für Ruthenium wurde ein Polynom an Daten für aus einer Veröffentlichung von Ho *et al.* ([212]) mit Hilfe von der Software Origin angepasst. Außerhalb des Temperaturbereichs von 250 K bis 2500 K wurde konstante Extrapolation angenommen.

## 5. Simulation

**Tabelle 5-3:** Fit-Polynome zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeiten von Ruthenium und Aluminium als Funktion der Temperatur [31], [212].

<b>Funktion</b>	<b>Temperaturbereich</b>
$k_{solid}^{Al}(T) = [1,0496 \times 10^{-14}T^6 - 3,7969 \times 10^{-11}T^5$ $+ 5,5101 \times 10^{-8}T^4 - 4,0679 \times 10^{-5}T^3$ $+ 0,015847T^2 - 3,0421T$ $+ 460,18] Wm^{-1}K^{-1}$	250 K < T ≤ 933 K
$k_{liquid}^{Al}(T) = [-1,0232 \times 10^{-13}T^4 + 2,4885 \times 10^{-9}T^3$ $- 2,287 \times 10^{-5}T^2 + 0,073068T$ $+ 40,785] Wm^{-1}K^{-1}$	933 K < T < 2500 K
$k_{solid}^{Ru}(T) = [-4,43124 \times 10^{-18}T^6 + 3,96415 \times 10^{-14}T^5$ $- 1,40011 \times 10^{-10}T^4 + 2,44841 \times 10^{-7}T^3$ $- 2,10628 \times 10^{-4}T^2 + 0,0546T$ $+ 113,52668] Wm^{-1}K^{-1}$	250 K < T < 2500 K

Die thermische Leitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität werden entsprechend der Volumenanteile von Aluminium und Ruthenium in der unreaktierten Multilage homogenisiert. Das Schichtdickenverhältnis  $\gamma$  von Aluminium zu Ruthenium ergibt sich gemäß Gleichung (9) mit den Werten aus Tabelle 5-1 zu 1,22307. Daraus folgt für die Volumenanteile:

$$v_{Al} = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \cong 0,55016 \quad (14)$$

und

$$v_{Ru} = \frac{1}{1 + \gamma} \quad (15)$$

Die mittlere Dichte der Multischicht entspricht dem volumetrischen Mittel der Dichten der Komponenten.

$$\bar{\rho} = v_{Al}\rho_{Al} + v_{Ru}\rho_{Ru} = 7048,9 \text{ kg/m}^3 \quad (16)$$

## 5. Simulation

---

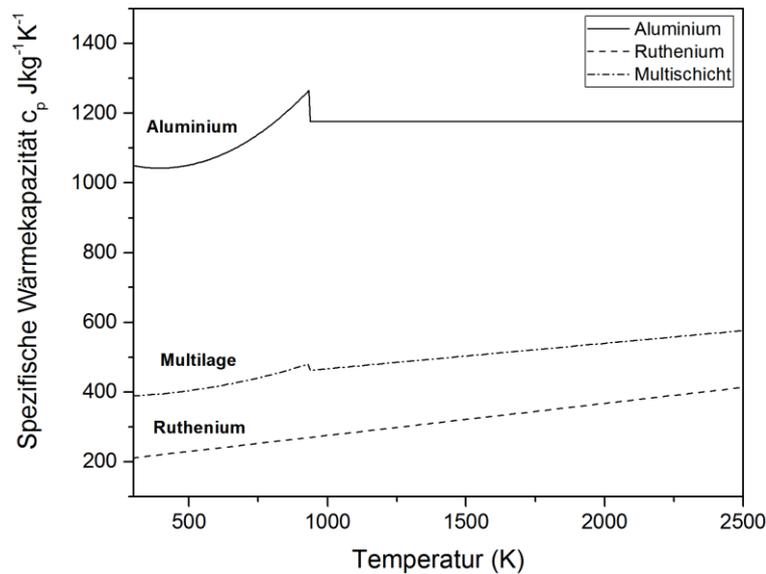
Die Homogenisierung der spezifischen Wärmekapazität geschieht über die Mittelung der Werte der Komponenten entsprechend ihrer Massenanteile:

$$c_p(T) = \mu_{Al} c_p^{Al}(T) + \mu_{Ru} c_p^{Ru}(T) \quad (17)$$

mit

$$\mu_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i V_i}{\rho V} = \frac{\rho_i}{\rho} v_i \quad (18)$$

Der temperaturabhängige Verlauf der spezifischen Wärmekapazitäten der Komponenten und der homogenisierten Multilage ist in Abbildung 5-1 gezeigt.



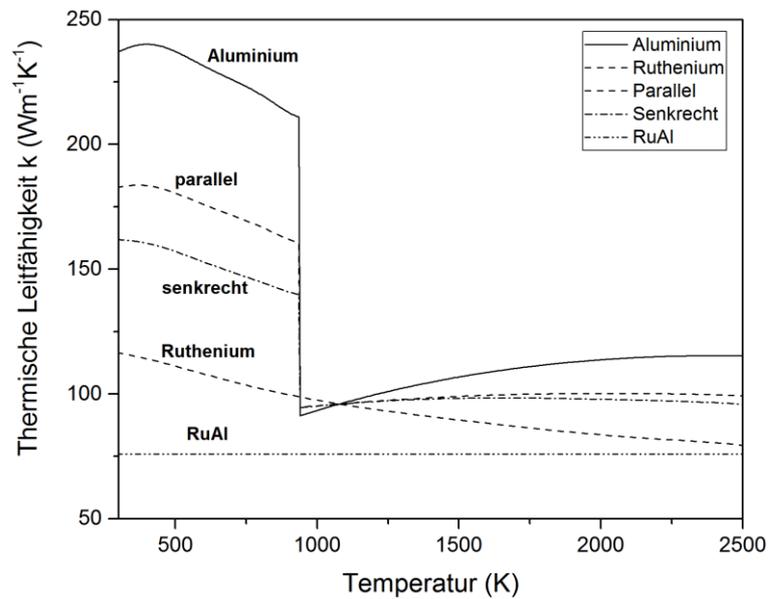
**Abbildung 5-1:** Verlauf der für die spezifischen Wärmekapazitäten von Aluminium, Ruthenium und der homogenisierten Multischicht als Funktion der Temperatur (entsprechend Funktionen in Tabelle 5-2 und Mittelung nach Gewichtsanteilen für die Multischicht).

Zur Homogenisierung der thermischen Leitfähigkeit muss die aus der Lagenstruktur resultierende Anisotropie durch Anwendung der Mischungsregeln für Kompositwerkstoffe berücksichtigt werden [213]. Für die Wärmeleitfähigkeit parallel und senkrecht zu den Lagen ergibt sich:

$$k_{\parallel}(T) = v_{Al} k_{Al}(T) + v_{Ru} k_{Ru}(T) \quad (19)$$

$$k_{\perp}(T) = \left( \frac{v_{Al}}{k_{al}} + \frac{v_{Ru}}{k_{Ru}} \right)^{-1} \quad (20)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit der Produktphase RuAl liegen temperaturabhängige Daten nur im Bereich von 300 K ( $73 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bis 723 K ( $78 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) vor [214]. Da sich an diese Werte keine aussagekräftige Funktion für den relevanten Temperaturbereich bis 2500 K anpassen lässt, wird ein konstanter Wert von  $76 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  über den gesamten Temperaturbereich angenommen. Abbildung 5-2 zeigt den Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten der reinen Phasen Aluminium, Ruthenium und RuAl sowie die richtungsabhängigen, homogenisierten Werte der Multischicht.



**Abbildung 5-2:** Verlauf der thermischen Leitfähigkeiten der Ausgangsstoffe (nach Tabelle 5-3), der Produktphase (angenommener Mittelwert nach [214]) sowie der richtungsabhängigen Mittelwerte für die Multischicht entsprechend den Mischungsregeln für Kompositwerkstoffe (Gleichungen (19) und (20)).

Durch Kopplung an den Reaktionsumsatz  $\eta$  wird zusätzlich eine Konzentrationsabhängigkeit von  $k$  berücksichtigt.

$$k_{\parallel/\perp}(\eta, T) = k_{\parallel/\perp}(T) + \eta \times (76 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} - k_{\parallel/\perp}(T)) \quad (21)$$

## 5. Simulation

---

In der Simulationsumgebung erfolgt die Zuordnung der Wärmeleitfähigkeit zu den Raumrichtungen durch eine Diagonalmatrix. Da alle Simulationen in dieser Arbeit zweidimensional ausgelegt sind, entfällt die dritte Raumrichtung.

$$k(\eta, T) = \begin{pmatrix} k_{\parallel}(\eta, T) & 0 \\ 0 & k_{\perp}(\eta, T) \end{pmatrix} \quad (22)$$

Zur Beschreibung der volumetrischen Wärmefreisetzung muss die volumenbezogene Enthalpieänderung  $\Delta h_f$  der SHS-Reaktion berechnet werden. Diese ergibt sich aus der Standardbildungsenthalpie der Produktphase RuAl in Gramm pro Mol Atome  $\Delta H_f$  (-62 kJ/mol Atome, [59]), der mittleren Dichte und der gemittelten molaren Masse zu

$$\Delta h_f = \frac{\Delta H_f}{0,5 \times (M_{Al} + M_{Ru})} \times \bar{\rho} = 6,826 \times 10^9 \frac{J}{m^3} \quad (23)$$

In ersten Simulationen wurde festgestellt, dass diese Energiedichte in Verbindung mit der oben berechneten Wärmekapazität zu hohe Temperaturen liefert. Um die Maximaltemperatur an die adiabatische Reaktionstemperatur anzupassen, wurde  $\Delta h_f$  daher auf einen Wert von  $6,545 \times 10^9 \text{ J/m}^3$  reduziert.

### 5.2.2 Modell

#### *Formulierung*

Die Simulation der SHS-Reaktion basiert auf der Lösung der Gleichungen für Wärmeleitung, Diffusion und Reaktionswärme, wie sie auch für die analytischen und empirischen Modelle zur Berechnung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 1.2.5, S.13) verwendet werden.

#### 1. Zeitabhängige Wärmeleitungsgleichung

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k \nabla T) = q(c_{Al}) \quad (24)$$

$\rho$ : Dichte,  $c_p$ : Isobare spezifische Wärmekapazität,  $T$ : Temperatur,  $k$ : Wärmeleitfähigkeit,  $q$ : Reaktionswärme,  $c_{Al}$ : Aluminiumkonzentration

## 5. Simulation

---

### 2. Zweites Ficksches Gesetz

$$\frac{\partial c_{Al}}{\partial t} - \nabla(D(T)\nabla c_{Al}) = 0 \quad (25)$$

$D(T)$ : Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient

### 3. Arrheniusgesetz der Diffusion

$$D(T) = D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (26)$$

$D_0$ : Vorfaktor,  $Q$ : Aktivierungsenergie,  $R$ : Allgemeine Gaskonstante

### 4. Reaktionswärme

$$q(C) = q(c_{Al}) = \Delta h_f \times \frac{\partial C(c_{Al})^2}{\partial t} \quad (27)$$

$C$ : normierte Konzentration,  $\Delta h_f$ : volumenbezogene Energiedichte

In der Literatur werden sowohl ein linearer, als auch ein quadratischer Zusammenhang zwischen Reaktionswärme  $q(C)$  und Konzentration  $C$  diskutiert [35], [45]. Mit Blick auf den konzentrationsabhängigen Verlauf von Mischungsenthalpie und der Bildungsenthalpie intermetallischer Phasen (siehe beispielsweise Abbildung 4-28), wird der quadratische Zusammenhang bevorzugt und hier angewandt. Zur Beschreibung der Konzentration wird die normierte Konzentrationsvariable  $C$  eingeführt:

$$C(c_{Al}) = 2c_{Al} - 1 \quad (28)$$

Sie hat den Wert 1 für reines Aluminium, -1 für reines Ruthenium und 0 für vollständige Durchmischung (Produktphase). Daraus ergibt sich der Reaktionsumsatz  $\eta$  als

$$\eta = 1 - |C| = 1 - |2c_{Al} - 1| \quad (29)$$

### *Simulationsdomäne*

Die Simulationsdomäne muss eine gewisse Mindestlänge  $L$  (Bereich I) haben, damit die Reaktionsfront nach der Zündung einen stationären Zustand mit konstanter Geschwindigkeit

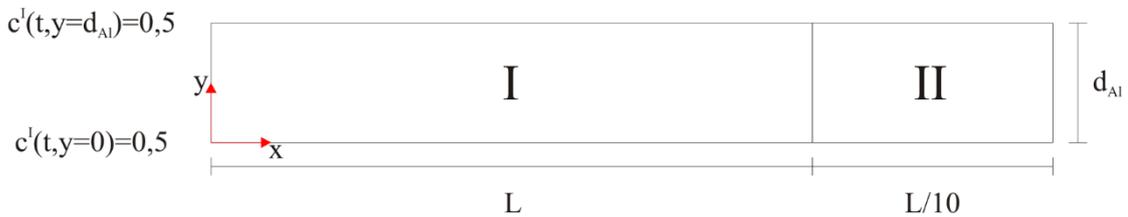
## 5. Simulation

erreichen kann. Je nach simulierter Bilayerdicke haben sich 150 bis 350  $\mu\text{m}$  als praktikabel herausgestellt. An den eigentlichen reaktiven Teil schließt sich ein nichtreaktiver Teil mit einer Länge von  $L/10$  und identischen physikalischen Eigenschaften an, der jedoch nicht an der Reaktion teilnimmt (Bereich II). Damit wird verhindert, dass die Reaktionsfront zum Ende hin mangels Wärmeableitung in Ausbreitungsrichtung überhitzt. Wärmeverluste an die Umgebung werden nicht berücksichtigt.

Die Elementgröße des FE-Netzes wird durch die Einzellagendicke (oder genauer: Das Konzentrationsprofil  $C(t=0\text{ s})$ ) bestimmt. Mit Dicken von ca. 10-100 nm sind diese drei bis vier Größenordnungen kleiner, als die Länge des simulierten Bereichs. Ein angemessen feines Netz einer Multilage würde zu sehr langen Berechnungszeiten führen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine Vereinfachung in Anlehnung an die Arbeit von Besnoin *et al.* gemacht [187]. Durch Ausnutzung der Symmetrie der Multilagen, kann die Simulationsdomäne in Dickenrichtung  $y$  auf eine einzelne Al-Lage der Dicke  $d_{Al}$  beschränkt werden unter Verwendung der Dirichlet-Randbedingung

$$c_{Al}^I(t, y = 0) = c_{Al}^I(t, y = d_{Al}) = 0,5 \quad \forall t \quad (30)$$

Abbildung 5-3 veranschaulicht die Geometrie und die Randbedingung (30).



**Abbildung 5-3:** Geometrie der Simulation (nicht maßstabgetreu).

Das Konzentrationsprofil zur Zeit  $t = 0\text{ s}$  wurde unter Berücksichtigung des herstellungsbedingten Intermixings  $\omega$  durch lineare Verläufe vorgegeben (Abbildung 5-4 a)).

$$c_{Al}^I(t = 0, y) = \begin{cases} (y + 0,5\omega)/\omega & 0 \leq y \leq 0,5\omega \\ 1 & 0,5\omega < y < d_{Al} - 0,5\omega \\ -(y - d_{Al} - 0,5\omega)/\omega & d_{Al} - 0,5\omega \leq y \leq d_{Al} \end{cases} \quad (31)$$

Durch das vorgegebene Konzentrationsprofil wird die gespeicherte Energie der Folie implizit reduziert. Eine weitere Anpassung der Energiedichte ist damit nicht erforderlich.

## 5. Simulation

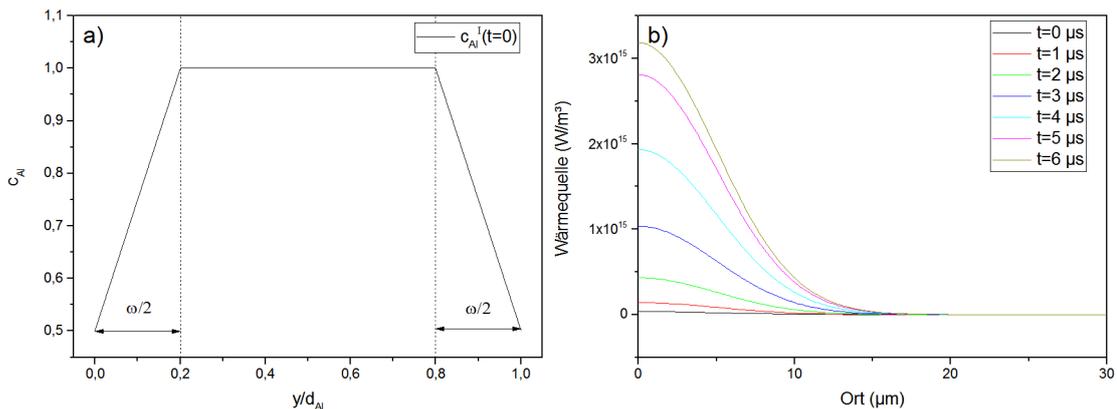
Da Bereich II nicht an der Reaktion teilnehmen soll, wird dort keine Konzentration vorgegeben und die Grenze zu Bereich I als undurchlässig („zero flux condition“) definiert. Dementsprechend entfällt die Konzentrationsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften dort. Alle Außenränder sind thermisch isoliert, die Ausgangstemperatur  $T(t=0s)$  für alle Bereiche beträgt 293,15 K.

Zur Zündung der selbstfortschreitenden Reaktion wird am linken Ende der Schicht ( $x=0$ ) eine räumlich und zeitlich gaußförmige Wärmequelle  $ignition(x,t)$  eingesetzt, die den Randbereich auf eine Temperatur in der Nähe der adiabatische Reaktionstemperatur aufheizt. Die zeitliche Verzögerung von  $6 \mu s$  wurde gewählt, um zu Beginn der Simulation einen sanften Anstieg der Temperatur zu erreichen, was numerische Vorteile mit sich bringt. Abbildung 5-4 b) zeigt die zeitliche Entwicklung der Zündfunktion bis zum Maximum.

$$ignition(x,t) = 2 \times 10^5 \text{ W/m}^3 \times f1(x) \times f2(t) \quad (32)$$

$$f1(x) = \frac{1}{5 \times 10^{-6} \sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left(\frac{x}{5 \mu m}\right)^2\right) \quad (33)$$

$$f2(t) = \frac{1}{2 \times 10^{-6} \sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left(\frac{t - 6 \mu s}{2 \mu s}\right)^2\right) \quad (34)$$

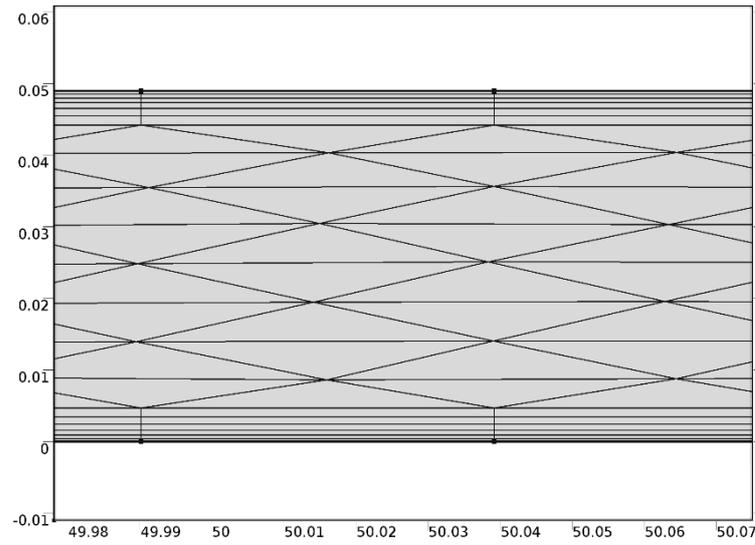


**Abbildung 5-4:** a) Schematischer Verlauf der Aluminiumkonzentration zu Beginn der Simulation unter Berücksichtigung des herstellungsbedingten Intermixings der Randzonen (exemplarisch für  $\omega=0,4d_{Al}$ ). b) Räumliche Entwicklung der zur Zündung eingesetzten gaußförmigen Wärmequelle für verschiedene Zeiten bis zum Maximum bei  $t=6 \mu s$ .

## 5. Simulation

---

Das vorgegebene Konzentrationsprofil erfordert am oberen und unteren Rand der Domäne ein feines Netz, um den steilen Gradienten hinreichend genau abbilden zu können. Mit Hilfe der Funktion „Boundary Layer“ im Mesh-Node von COMSOL Multiphysics wurde eine entsprechend feine Diskretisierung in diesen Bereichen realisiert (siehe Abbildung 5-5). Die verwendeten Parameter lauten: 6 Layer, Streckungsfaktor 1,25, Dicke der ersten Schicht  $\omega/10$ .

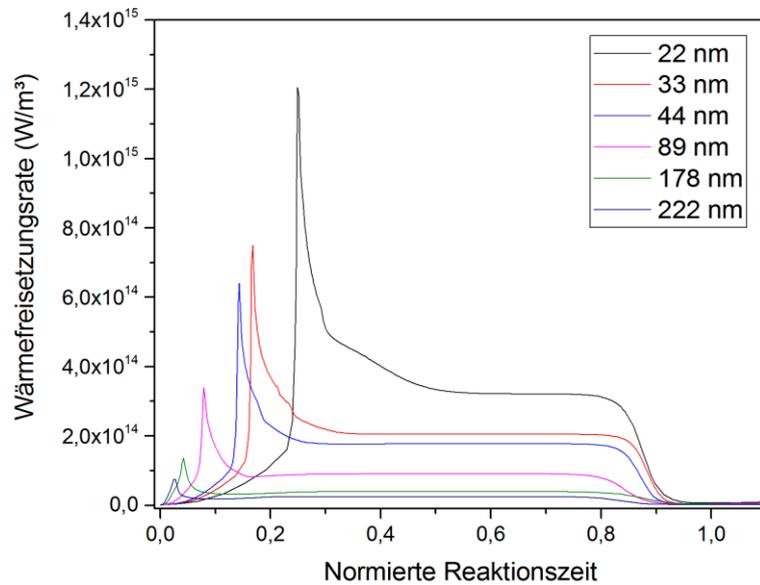


**Abbildung 5-5:** Ausschnitt des FE-Netzes für eine Al-Dicke  $d_{Al}$  von 48,964 nm (entsprechend einer Bilayerdicke  $\lambda$  von 89 nm) und eine Durchmischungszone  $\omega$  von 4,2 nm. Um das Konzentrationsprofil in vertikaler Richtung zum Zeitpunkt  $t=0$  s korrekt abzubilden, wurden die Randbereiche mit der Funktion „Boundary Layer“ verfeinert. Achsenbeschriftung in  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.3 Simulationsergebnisse

Die wesentlichen Parameter der Simulation sind Vorfaktor und Aktivierungsenergie der Diffusion ( $D_0$  und  $Q$ ), sowie das abscheidungsbedingte Intermixing  $\omega$ . Die Parameter wurden variiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit mit den experimentell beobachteten Werten (siehe Abbildung 4-13 a)) zu erzielen. Die beste Übereinstimmung wurde erreicht für  $Q=112$  kJ/mol,  $D_0=2 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s und  $\omega=4,5$  nm.

Ausgehend vom optimierten Parametersatz wurden dann die Maximaltemperatur der Reaktion sowie Breite und Wärmefreisetzungsrate der Reaktionsfront gewonnen. Die zeitliche Entwicklung der Wärmefreisetzung ist in Abbildung 5-6 aufgetragen. Die Zeitskala wurde aus Gründen der Darstellung normiert.

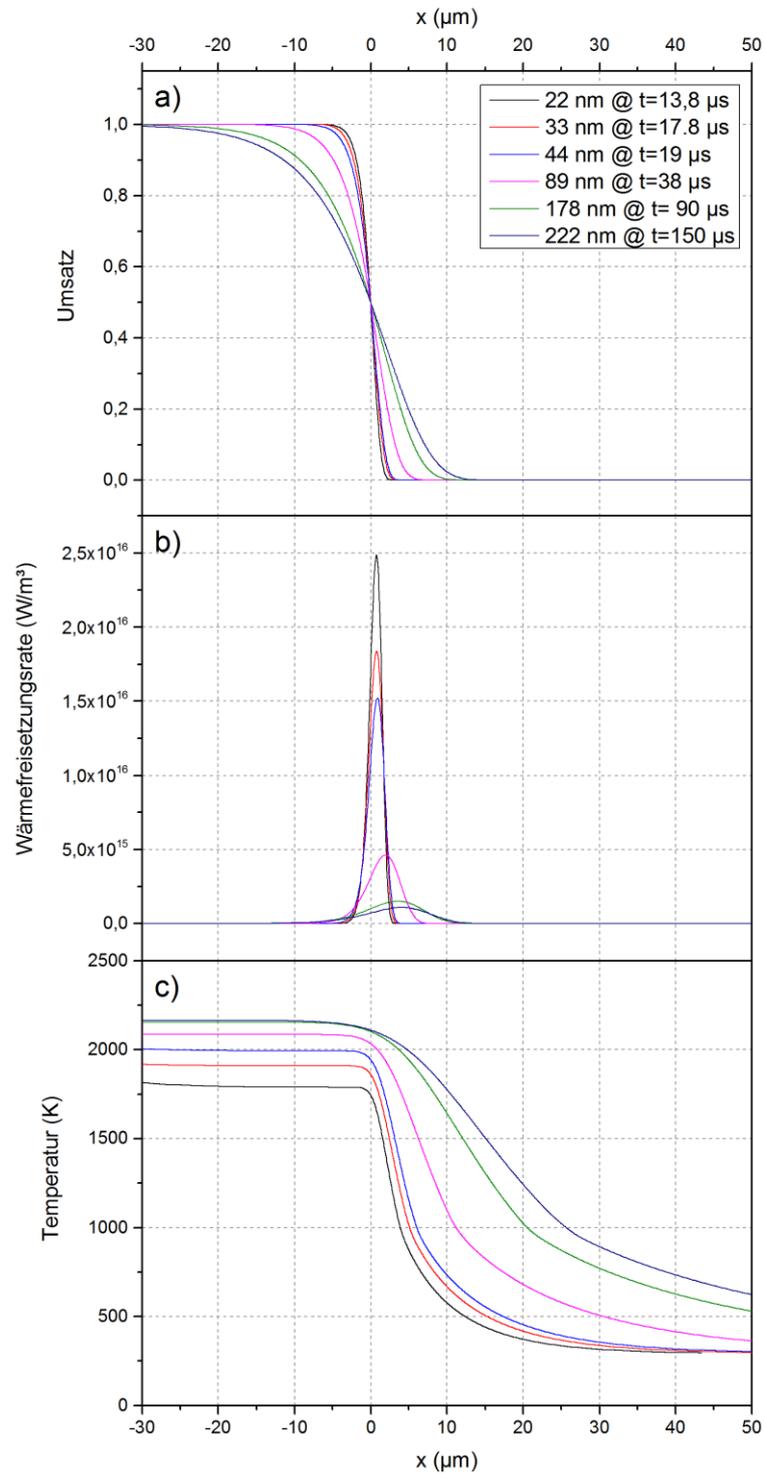


**Abbildung 5-6:** Simulierte Entwicklung der Wärmefreisetzung in der Reaktivschicht für verschiedene Bilayerdicken. Die Zeitskala wurde aus Gründen der Darstellung normiert. Der Verlauf kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Den Zündbereich mit einer Spitze in der Wärmefreisetzung, den SHS-Bereich konstanter Frontausbreitung mit einem Plateau der freigesetzten Reaktionswärme und den Auslaufbereich mit einem Abfall der Wärme aufgrund des vollständigen Reaktionsumsatzes im reaktiven Volumen.

Zu Beginn gibt es bedingt durch den Zündimpuls ein Maximum der Wärmefreisetzungsrates (Zündbereich). Hier ist zu beachten, dass die für die Zündung eingebrachte Wärme in die globale Wärmefreisetzung mit eingeflossen ist. Nach dem Abklingen des Zündpulses erreicht die globale Wärmefreisetzungsrates in der Reaktivschicht ein Plateau. Dieser Zustand kennzeichnet den selbstfortschreitenden Prozess mit konstanter Geschwindigkeit (SHS-Bereich) und wurde für die Bestimmung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit benutzt. Erreicht die Reaktionsfront schließlich das Ende des reaktiven Bereichs, nimmt die Wärmefreisetzungsrates ab und die Reaktion erlischt (Auslaufbereich). Der Anstieg der Wärmefreisetzungsrates mit abnehmender Bilayerdicken korreliert mit der zunehmenden Geschwindigkeit.

Abbildung 5-7 vergleicht wie Wärmefreisetzung, Temperaturprofil und Reaktionsumsatz in Ausbreitungsrichtung bei verschiedenen Bilayerdicken zusammenhängen. Die Kurven wurden so gegeneinander verschoben, dass bei  $x = 0 \mu\text{m}$  ein Umsatz von 50% vorliegt.

## 5. Simulation



**Abbildung 5-7:** Vergleich von a) Reaktionsumsatz, b) Wärmefreisetzungsrate und c) Temperaturverlauf der SHS-Reaktion für verschiedene Perioden zu jeweils identischen Zeitpunkten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Verläufe so verschoben, dass sich die Kurven in c) bei  $x=0 \mu\text{m}$  und 50 % Umsatz schneiden. Die Ausbreitungsrichtung der Reaktionsfront verläuft von links nach rechts.

Es lassen sich folgende Beobachtungen machen:

- Die Breite der Wärmefreisetzungskurve (Abbildung 5-7 b)) nimmt mit kleiner werdender Bilayerdicke ab bei gleichzeitiger Zunahme des Maximalwerts. Die erhöhte Reaktionsrate kann durch die mit der Bilayerdicke kürzer werdenden Diffusionswege erklärt werden.
- Die Temperatur hinter der Reaktionsfront (=maximale Reaktionstemperatur) nimmt mit kleiner werdender Periode ab. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem steigenden Anteil der Durchmischungszone  $\omega$ .
- Die Wärmeleitung eilt dem Reaktionsumsatz und der Wärmefreisetzungsrates deutlich voraus (Abbildung 5-7 c)). Während die thermische Diffusivität unabhängig von der Bilayerdicke  $\lambda$  ist, nimmt die Geschwindigkeit der Reaktionsfront mit kleiner werdendem  $\lambda$  zu. Infolgedessen wird das Temperaturprofil in Ausbreitungsrichtung gestaucht. Es folgt unmittelbar, dass die Bedeutung der Wärmedissipation mit abnehmender Geschwindigkeit zunimmt. Dies gilt nicht nur in Ausbreitungsrichtung, sondern, mit Blick auf angrenzende Wärmesenken (reaktives Fügen), auch senkrecht dazu. Eine hohe Frontgeschwindigkeit ist somit vorteilhaft für das reaktive Fügen, weil dadurch Wärmeverluste an die Umgebung auf der Zeitskala der SHS-Reaktion reduziert werden. Damit wirkt eine hohe Geschwindigkeit dem Erliegen der Reaktionsfront entgegen.
- Vor allem bei großen Bilayerdicken steigt die Temperatur schon weit vor der eigentlichen Reaktionsfront deutlich an. Dieses Ergebnis der Simulation ist konsistent mit der Morphologie abgeschreckter Reaktionsfronten. In Abbildung 4-24 a) ist zu sehen, dass sich die Gestalt der Probe ( $\lambda=178$  nm) schon mehrere  $100\ \mu\text{m}$  vor dem Abschreckpunkt verändert. In Anbetracht der Simulationsergebnisse kann diese Veränderung darauf zurückgeführt werden, dass die Wärmesenke auf die Reaktionsfront wirkt, auch wenn diese noch ein Vielfaches ihrer eigenen Breite entfernt ist.
- In Abbildung 5-7 a) ist zu erkennen, dass der Reaktionsumsatz mit zunehmender Bilayerdicke asymmetrischer wird. Sichtbare Durchmischung kann, je nach Bilayerdicke, in einem Bereich von ca.  $5\ \mu\text{m}$  bis  $30\ \mu\text{m}$  erwartet werden.

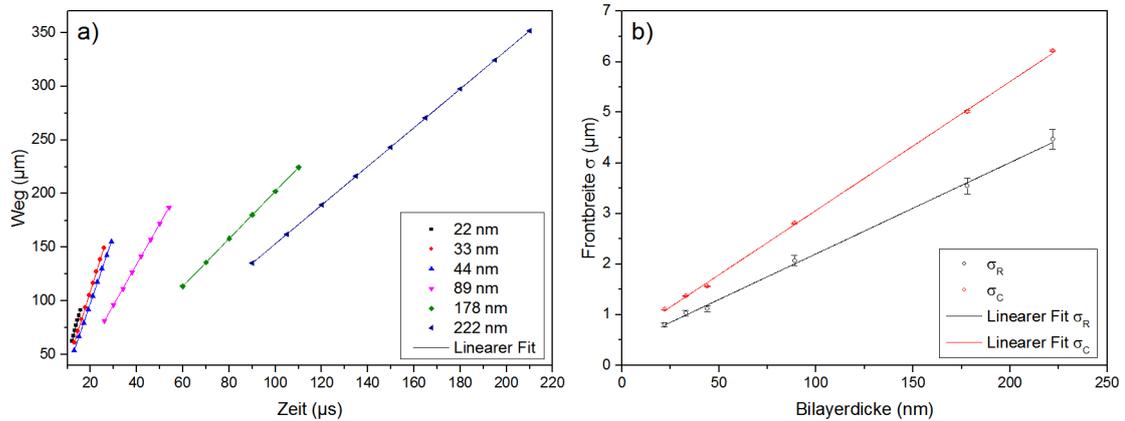
## 5. Simulation

---

Aus der Wärmefreisetzungsrates (Abbildung 5-7 b)) lassen sich zwei interessante Größen gewinnen:

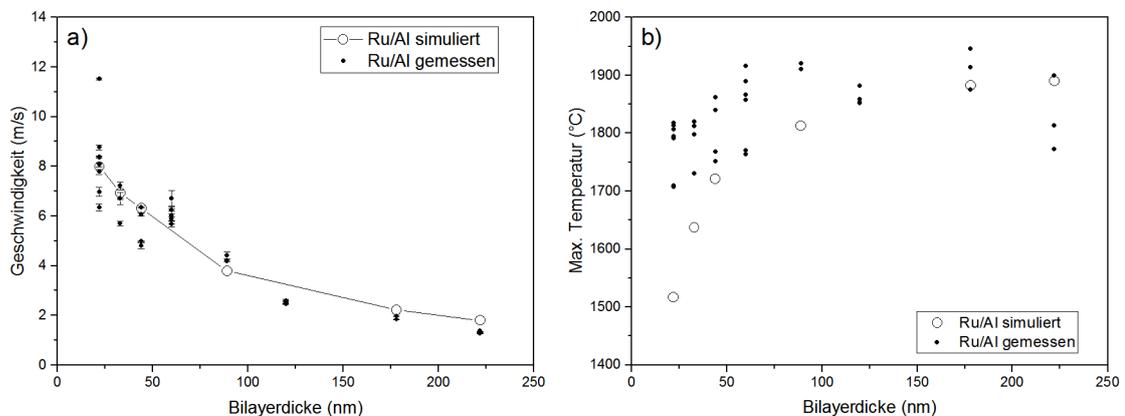
- Die Geschwindigkeit  $v$  der Reaktionsfront. Dazu wird die Wärmefreisetzungsrates zu äquidistanten Zeiten innerhalb des SHS-Bereichs (Plateaus in Abbildung 5-6) als Funktion des Ortes aufgetragen. An die resultierenden Verläufe (vgl. Abbildung 5-7 b)) können Gauß-Funktionen angepasst werden. Durch Auftrag von deren Peakposition als Funktion der Zeit und einen linearen Fit kann nun die Geschwindigkeit der Reaktionsfront bestimmt werden (siehe Abbildung 5-8 a)).
- Die Breite  $\sigma_R$  der Reaktionsfront. Sie ergibt sich aus den gemittelten Standardabweichungen der Gauß-Funktionen, die für die Ermittlung der Geschwindigkeiten genutzt wurden und beschreibt die Breite der Wärmefreisetzungszone. Mit Blick auf die mögliche Anwendung des reaktiven Fügens ist  $\sigma_R$  von großer Relevanz. Vom metallphysikalischen Standpunkt aus betrachtet ist es dagegen naheliegender, die Breite der Reaktionsfront über den Konzentrationsgradienten in Ausbreitungsrichtung zu definieren. Sie lässt sich analog zu  $\sigma_R$  durch Anpassung einer Gauß-Funktion an die Ableitung der Konzentration ermitteln und wird hier mit  $\sigma_C$  bezeichnet. Beide Größen sind in Abbildung 5-8 b) aufgetragen, wobei auffällt, dass die Werte von  $\sigma_C$  generell größer sind und beide Werte nahezu linear von der Bilayerdicke abhängen. Der lineare Zusammenhang steht in Übereinstimmung mit den für Ni/Al veröffentlichten Simulationsergebnissen von Alawieh *et al.* [31].

## 5. Simulation



**Abbildung 5-8:** a) Bestimmung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit. Jeder Punkt entspricht Ort und Zeit der maximalen Wärmefreisetzungsrate im SHS-Bereich der Reaktion. Aus linearen Fits lassen sich die Geschwindigkeiten bestimmen. b) Breite  $\sigma$  des Konzentrationsgradienten ( $\sigma_C$ ) und des Wärmefreisetzungsprofils ( $\sigma_R$ ). Jeder Punkt wurde aus Mittelwerten zu den in a) verwendeten Zeitpunkten gewonnen. Beide Frontbreiten hängen linear von der Periode ab.

Die nach Abbildung 5-8 a) bestimmten Geschwindigkeiten stimmen für die gewählten Parameter der Simulation ( $Q=112$  kJ/mol,  $D_0=2 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s und  $\omega=4,5$  nm) sehr gut mit den gemessenen Geschwindigkeiten überein. Der Vergleich ist in Abbildung 5-9 a) dargestellt.



**Abbildung 5-9:** Vergleich der simulierten Geschwindigkeiten (a) und Reaktionstemperaturen (b) für die gewählten Parameter ( $Q=112$  kJ/mol,  $D_0=2 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s und  $\omega=4,5$  nm).

Woll *et al.* verwendeten ein Modell basierend auf einem parabolischen Wachstum der Produktphase, um Reaktionsfrontgeschwindigkeiten in Ru/Al-Multilagen mit der Finite-Differenzen-Methode zu simulieren [96]. Die dort verwendeten Simulationsparameter ( $Q=105$  kJ/mol,  $D_0=1,91 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s und  $\omega=4$  nm) sind in guter Übereinstimmung mit denen aus der vorliegenden Arbeit.

Die in dieser Arbeit simulierten Reaktionstemperaturen stimmen für Bilayerdicken von 44 nm und mehr ebenfalls gut mit den gemessenen Werten überein (Abbildung 5-9 b)). Lediglich bei kleinen Bilayerdicken sind die simulierten Werte systematisch zu niedrig. Da die Simulation keine Wärmeverluste berücksichtigt, lässt sich die Abweichung auf das Intermixing  $\omega$  zurückführen. Kleinere Werte von  $\omega$  würden die in der Simulation erreichte Temperatur bei kleinen Bilayerdicken anheben, führen jedoch im Gegenzug zu überhöhten Frontgeschwindigkeiten.

An dieser Stelle stößt das Modell also an Grenzen. Größter Schwachpunkt ist die Annahme eines einzigen Fickschen Diffusionsprozesses über den gesamten Temperaturbereich. In einer realen Probe ist dagegen mit verschiedenen physikalischen Prozessen zu rechnen. Unterhalb des niedrigsten Schmelzpunktes (bzw. Eutektikums) dominiert eine Festkörperreaktion. Im System Ru-Al ist dies die korngrenzendominierte Bildung von  $\text{RuAl}_6$  mit einer Aktivierungsenergie von ca. 75 kJ/mol (Abbildung 4-2), wie in Kapitel 4 gezeigt wurde. Mit Überschreiten des Schmelzpunktes von Aluminium steigt die Diffusivität in der Al-Phase stark an und erreicht laut Literatur Werte von  $D_0=7,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  in der flüssigen Phase bei 980 K [215]. Mikrostrukturaufnahmen abgeschreckter Reaktionsfronten in Abschnitt 4.3.2 legen nahe, dass nun die Auflösung des hochschmelzenden Rutheniums in flüssigem Aluminium die Reaktion bestimmt, bis es zur Bildung einer intermetallischen Phase an der  $\text{Al}(\text{Ru})_1\text{-Ru}_s$ -Grenzfläche kommt, deren diffusionskontrolliertes Wachstum die Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert. Basierend auf der Kombination verschiedener experimenteller Ergebnisse und MD-Simulationen von Ni/Al-Multilagen wurde eine derartige Unterteilung der Diffusivität nach Temperaturbereichen von Alawieh *et al.* vorgeschlagen [36]. Die Rolle der Auflösungsreaktion für selbstfortschreitende Reaktionen wird in Arbeiten von Rogachev *et al.* ([29]) und Grapes *et al.* ([32]) ebenfalls hervorgehoben.

In Anbetracht der Diskrepanzen zwischen dem Modell und den zugrunde liegenden physikalischen Prozessen sind die für die Simulation verwendeten Parameter der Diffusion eher als „effektive“ Werte zu interpretieren, die eine mehr oder weniger gute Mittelung verschiedener Prozesse darstellen. Sie können keinem einzelnen Diffusionsprozess zugeordnet werden und sind insbesondere nicht geeignet, um Diffusionsprofile oder ähnliches zu berechnen. Die aus den Simulationen gewonnenen Profile der Wärmefreisetzung können jedoch verwendet werden, um eine Abschätzung für die Wärmeverteilung in Fügeprozessen zu

erlangen. Dazu werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse thermischer Simulationen vorgestellt.

### 5.3 Temperaturverteilung im Fügespalt

In diesem Abschnitt werden 2D-Simulationen der Temperaturverteilungen in Fügespalten unterschiedlicher Materialien für verschiedene Bilayer- und Stapeldicken binärer Ru/Al-Multilagendurchgeführt. Daraus soll auch eine Abschätzung getroffen werden, ob eine selbstfortschreitende Reaktionsfront unter den gegebenen Bedingungen stabil wäre, oder durch die Wärmeabfuhr zum Erliegen käme. Die dazu benötigten Größen wie Geschwindigkeit, Breite und Wärmefreisetzungsrate der Reaktionsfront werden aus den Simulationen des vorangegangenen Abschnitts bezogen.

#### 5.3.1 Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Reaktivfolie entsprechen jenen aus dem vorangegangenen Abschnitt, ohne jedoch Konzentrationsabhängigkeiten zu berücksichtigen. Die Eigenschaften der angrenzenden Komponenten wurden der Datenbank der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics 4.3 entnommen und sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Die Auswahl orientiert sich an einer möglichst großen Spannweite thermischer Leitfähigkeiten. Da die Unterschiede zwischen den Materialien groß sind und an dieser Stelle lediglich Trends abgeleitet werden sollen, wird auf eine temperaturabhängige Beschreibung der Eigenschaften verzichtet.

**Tabelle 5-4:** Dichte, thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und resultierende thermische Diffusivität der an die Reaktivfolie angrenzenden Komponenten, entnommen aus der Datenbank von COMSOL Multiphysics 4.3.

Material	$k$ (W/(K*m))	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$c_p$ (kJ/(kg*K))	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s)
Aluminium	160	2700	900	65,8
Silizium	130	2329	700	79,7
AISI 302	15	7800	500	3,85
Kieselglas (SiO <sub>2</sub> )	1,1	2200	480	1,04
Polypropylen	0,12	900	1900	0,07

### 5.3.2 Modell

#### *Formulierung*

Die Simulationen in diesem Abschnitt sind rein thermischer Natur und berücksichtigen keine Diffusionsprozesse. Sie basieren auf der Lösung der zeitabhängigen Wärmeleitungsgleichung.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k\nabla T) = q \quad (35)$$

$\rho$ : Dichte,  $c_p$ : Isobare spezifische Wärmekapazität,  $T$ : Temperatur,  $k$ : Wärmeleitfähigkeit,  $q$ : Reaktionswärme

Die Wärmequelle  $q$  in Gleichung (35) wird aus den Simulationen des vorangegangenen Abschnitts gewonnen. Dazu werden die Profile der Wärmefreisetzungsraten für verschiedene Bilayerdicken (siehe Abbildung 5-7 b)) extrahiert und durch gaußförmige Funktionen wie folgt beschrieben:

$$q(x) = \frac{a}{w \times \sqrt{\pi/2}} \times \exp\left(-2 \left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2\right) \quad (36)$$

$a$ ,  $w$ : Formparameter der Gaußkurve,  $x_c$ : Position des Kurvenmaximums

Die Verwendung einer Gauß-Funktion beruht an dieser Stelle nicht auf physikalischen Überlegungen, sondern lediglich auf ihrer praktischen Eignung zur Beschreibung der Verläufe. Die Anpassung war für alle Profile sehr gut (Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,975$ ).

Die Werte für  $A$  und  $w$  wurden für jeden der in Abbildung 5-8 a) verwendeten Zeitpunkt der jeweiligen Simulationen durch Kurvenanpassung bestimmt und gemittelt. Sie sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

Die Reaktionsfront wird als bewegliche Wärmequelle modelliert, indem die Maximumposition der Wärmequelle  $x_c$  in Gleichung (36) als Produkt von Reaktionsfrontgeschwindigkeit  $v$  und Zeit  $t$  ausgedrückt wird. Die Simulation berücksichtigt keine Schmelzübergänge oder Phasenumwandlungen in den an die Reaktivfolie angrenzenden Bereichen. Der thermische Kontaktwiderstand zwischen Reaktivbereich und den angrenzenden Komponenten wird in der Simulation vernachlässigt, um den Grenzfall maximaler Wärmeabfuhr abzubilden.

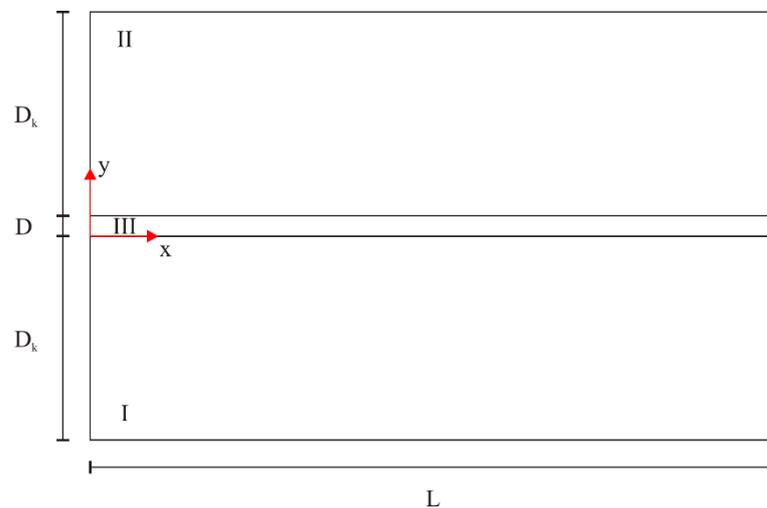
## 5. Simulation

**Tabelle 5-5:** Simulierte Geschwindigkeiten der Reaktionsfronten und Formparameter des Wärmefreisetzungsprofils, bestimmt durch Kurvenanpassung aus den Simulationen der SHS-Reaktion in Abschnitt 5.2.

Bilayerdicke (nm)	$a$ ( $10^9$ W/m <sup>3</sup> )	$w$ ( $10^{-6}$ m)	$v$ (m/s)
22	50,966	1,61071	7,98083
33	44,4512	2,06213	6,93271
44	40,488	2,2458	6,32309
89	24,1329	4,14472	3,78262
178	14,0322	7,09552	2,21328
222	11,4217	8,92947	1,80273

### Simulationsdomäne

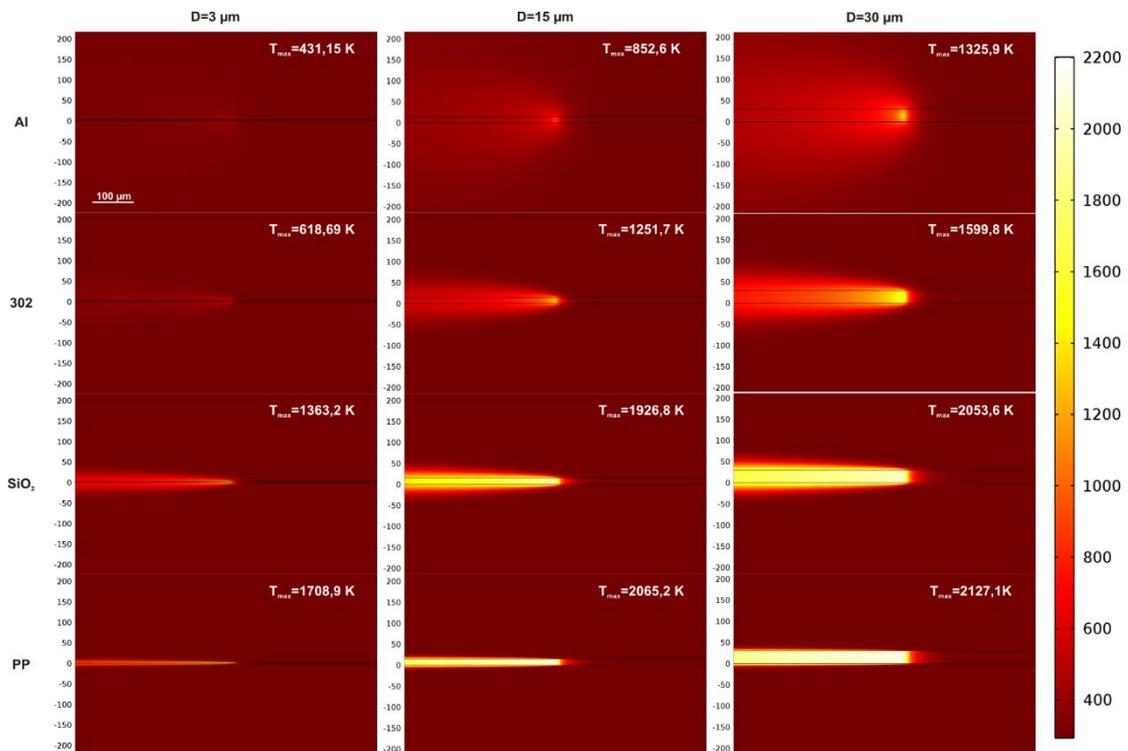
Die Simulationsdomäne besteht aus drei Bereichen: den Komponenten (I und II) aus jeweils identischen Materialien (siehe Tabelle 5-4) und der dazwischen liegenden Reaktivfolie (III), schematisch dargestellt in Abbildung 5-10. Alle Außenränder sind thermisch isoliert und die Ausgangstemperatur in allen Bereichen beträgt 293,15 K. Simulationen werden für Reaktivfolien der Dicken 3, 15 und 30  $\mu\text{m}$  durchgeführt, die Dicke der Komponenten  $D_k$  beträgt in allen Fällen 1000  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 5-10:** Schematische Darstellung der Simulationsdomäne (nicht maßstabsgetreu).  $L=1000$   $\mu\text{m}$ ,  $D_k=1000$   $\mu\text{m}$ . Bereiche I und II stellen die Komponenten dar, Bereich III die Reaktivfolie mit variabler Gesamtdicke  $D$ .

### 5.3.3 Simulationsergebnisse

2D-Darstellungen der Temperaturverteilung für  $\lambda=178$  nm für verschiedene Werte von  $D$  und unterschiedliche Materialkombinationen sind in Abbildung 5-11 gezeigt. Der Wärmeeintrag in die Bereiche I und II hängt stark von der thermischen Diffusivität der dort zugeordneten Materialien ab. Aus der Maximaltemperatur der Reaktivfolie lässt sich direkt darauf schließen, wie stark der Abfluss von Reaktionswärme auf die Reaktion rückwirken kann. Je geringer die Temperatur, desto wahrscheinlicher kommt die Reaktionsfront zum Erliegen. Die im Vergleich zu Abbildung 5-9 b) höheren Temperaturen ergeben sich dadurch, dass die Parameter der Wärmefreisetzungsfunktion in der Mitte der Al-Lage (Abbildung 5-3) ermittelt wurden und der vom Intermixing beeinflusste Rand vernachlässigt wurde.



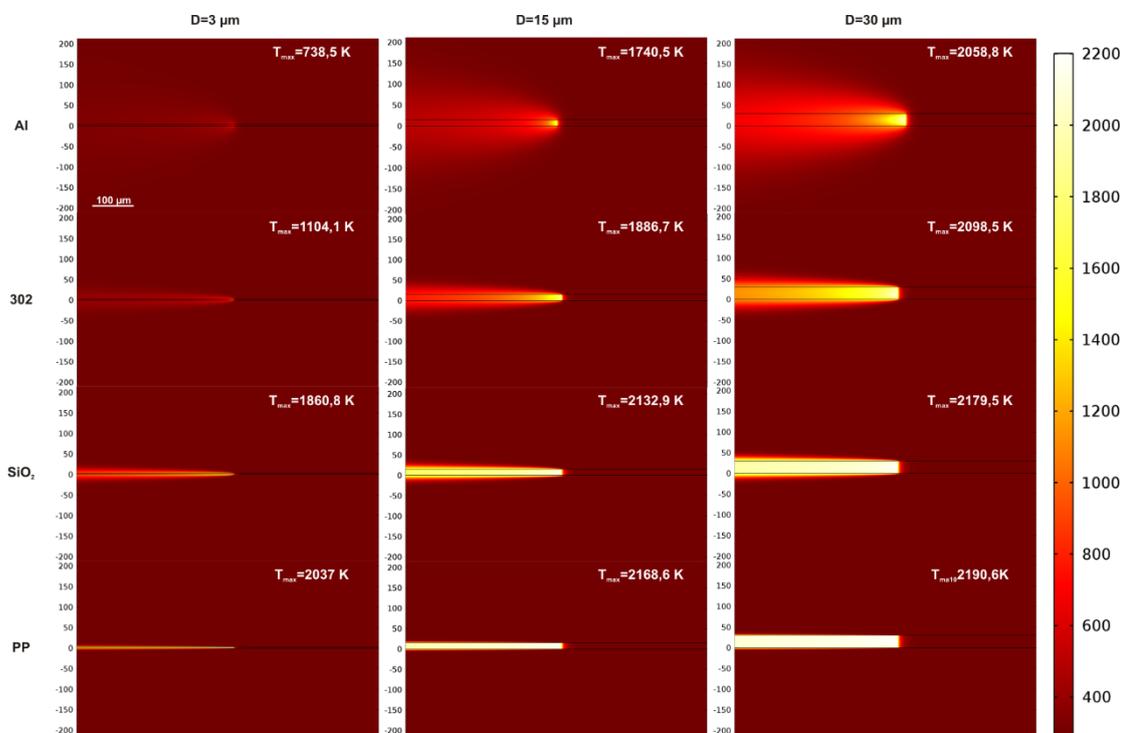
**Abbildung 5-11:** Temperaturverteilung für unterschiedliche Fügepartner und Gesamtdicken  $D$  einer reaktiven Multischicht mit 178 nm Bilayerdicke zu jeweils identischen Zeiten in der Mitte der Simulationsdomäne ( $x=500 \mu\text{m}$ ). Die jeweiligen Maximaltemperaturen sind angegeben.

Der Einfluss der thermischen Diffusivität der angrenzenden Komponenten wird in Abbildung 5-11 unmittelbar deutlich. Insbesondere bei Aluminium ist angesichts einer simulierten Maximaltemperatur von ca. 1325 K selbst bei  $D=30 \mu\text{m}$  nicht zu erwarten, dass sich eine stabile

## 5. Simulation

Reaktionsfront in einer Multilage mit 178 nm Bilayerdicke ausbilden kann. Unter der Annahme, dass die Maximaltemperatur in der Reaktionsfront in der Nähe der adiabatischen Temperatur einer freistehenden Folie liegen muss, kann für einer Multilage dieser Bilayerdicke nur eine Reaktion in Gegenwart schlecht wärmeleitender Materialien wie Glas oder Polymer erwartet werden.

Führt man vergleichbare Simulationen mit den Parametern einer geringeren Bilayerdicke von 22 nm durch, zeigt sich, dass die schmalere und schnellere Reaktionsfront zu deutlich geringeren Wärmeverlusten führt, wie in Abbildung 5-12 zu sehen ist.



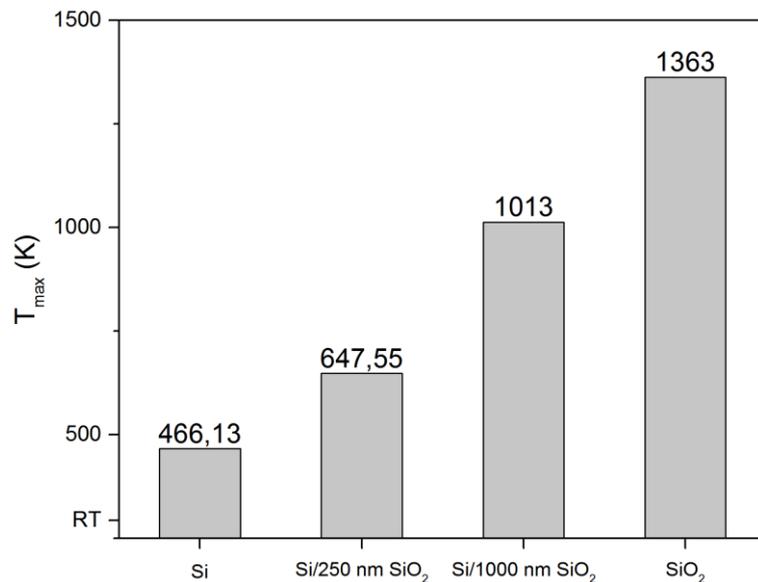
**Abbildung 5-12:** Temperaturverteilung für unterschiedliche Fügepartner und Gesamtdicken  $D$  einer reaktiven Multischicht mit 22 nm Bilayerdicke zu jeweils identischen Zeiten in der Mitte der Simulationsdomäne ( $x=500$  µm). Die jeweiligen Maximaltemperaturen sind angegeben.

Für diese geringe Bilayerdicke wäre eine SHS-Reaktion selbst in Anwesenheit einer starken Wärmesenke wie Aluminium zu erwarten, eine hinreichend große Gesamtdicke (30 µm) vorausgesetzt. Eine Probe mit geringer Gesamtdicke ( $D=3$  µm) wäre lediglich auf Glas oder Polymer in der Lage, eine stabile SHS-Reaktion auszubilden.

## 5. Simulation

---

Im Kontext des Fügens auf Waferebene, z.B. für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik, ist es interessant, wieviel Reaktionswärme in ein angrenzendes Siliziumsubstrat verloren geht und wie sich thermisch gewachsene Oxidschichten auswirken. Zu diesem Zweck wurden Simulationen analog zu jenen in Abbildung 5-11 mit den Parametern einer großen Bilayerdicke und geringer Gesamtstapeldicke ( $A=178$  nm,  $D=3$   $\mu\text{m}$ ) für beidseitig angrenzendes Si-Substrat mit Oxidschichtdicken von 0, 250 und 1000 nm sowie für reines  $\text{SiO}_2$  durchgeführt. Die Maximaltemperaturen in der Reaktivfolie bei Erreichen der Mitte der Simulationsdomäne sind in Abbildung 5-13 dargestellt. Oxidschichten mit technisch üblichen Dicken von bis zu einem Mikrometer reduzieren die Wärmeverluste der SHS-Reaktion bereits beträchtlich.



**Abbildung 5-13:** Simulierte Maximaltemperaturen in der Reaktivfolie ( $A=178$  nm,  $D=3$   $\mu\text{m}$ ) bei Erreichen der Mitte der Simulationsdomäne für  $\text{SiO}_2$ , Silizium und Silizium mit verschiedenen dicken Oxidschichten.

Aus den Ergebnissen der thermischen Simulationen (Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12) lässt sich ableiten, dass eine stabile Reaktionsfront in Anwesenheit einer Wärmesenke (z.B. reaktives Fügen) umso wahrscheinlicher wird, je schneller sie fortschreitet und je schmaler sie ist. Die Zeit, in der die Reaktion in der Multischicht abläuft, liegt in einer Größenordnung, in der Wärmeleitungsprozess in gängigen technischen Materialien stattfinden. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Studien von Bräuer *et al.* ([216]) für Pd/Al und Adams *et al.* ([26]) für Pt/Al, die gezeigt haben, dass Multilagenn mit schnellen Reaktionsfronten (40-90 m/s) auch bei geringen Gesamtdicken von weniger als 4  $\mu\text{m}$  auf Siliziumwafern mit thermisch gewachsenem Oxid zu SHS-Reaktionen fähig sind. Diese Ergebnisse decken sich mit den hier durchgeführten

Simulationen (Abbildung 5-13), die zeigen, dass Oxidschichtdicken im technisch relevanten Bereich bis 1  $\mu\text{m}$  Dicke die Wärmeverluste der SHS-Reaktionsfront an ein Si-Substrat stark reduzieren.

### 5.4 Zusammenfassung

Mit FE-Simulationen eines reaktionsbasierten Modells konnten die experimentell beobachteten Geschwindigkeiten und Maximaltemperaturen von SHS-Reaktionen in binären Ru/Al-Multilagern sehr gut abgebildet werden. Die dafür verwendeten Parameter der Diffusion lauten  $D_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q = 112 \text{ kJ/mol}$ . Das Grenzflächenintermixing wurde als  $\omega = 4,5 \text{ nm}$  angenommen. Diese Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Woll *et al.* für das gleiche Materialsystem und einen leicht unterschiedlichen Simulationsansatz [96]. Aus den Simulationen konnten experimentell unzugängliche Größen wie die Verläufe von Reaktionsumsatz, Temperatur und Wärmefreisetzung ermittelt werden. Letzteres lieferte einen linearen Zusammenhang zwischen der Breite der Reaktionsfront und der Bilayerdicke, was ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur steht [31]. Das Wärmefreisetzungsprofil lässt sich dabei gut durch einen gaußförmigen Verlauf beschreiben. Darauf aufbauend konnten thermische Simulationen der Temperaturverteilung in Anwesenheit von Wärmesenken durchgeführt werden, auf deren Grundlage abgeschätzt werden kann, ob eine SHS-Reaktion stabil wäre, oder nicht. Ergebnis dieser Simulationen ist, dass eine Reaktion umso stabiler ist, je schneller sie verläuft und je schmaler die Reaktionsfront ist. Interessant ist darüber hinaus, dass bereits dünne Schichten (bis 1  $\mu\text{m}$ ) mit schlechter Wärmeleitung geeignet sind, um Wärmeverluste an gut leitfähige Substrate wie Silizium signifikant zu reduzieren. Dieses Erkenntnis ist von großer Bedeutung für potentielle Anwendungen wie das reaktive Fügen.

## 6 Ausblick - SHS-Reaktionen in Wärmesenken

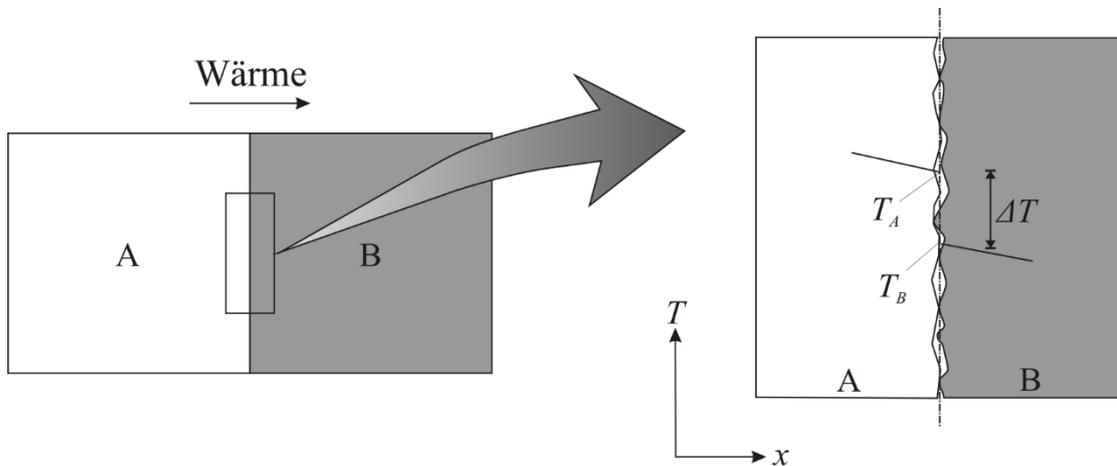
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch den Übergang von binären zu ternären reaktiven Multischichten den Parameterraum von selbstfortschreitenden Reaktionen zu erweitern, Einblick in grundlegenden Mechanismen zu erhalten und die Effekte verschiedener Elemente auf das Reaktionsverhalten (Zündung, Geschwindigkeit und Reaktionstemperatur) von Ru/Al-Multilagen zu untersuchen. Mit Hilfe von Simulationen konnte die Rolle der Ausbreitungsgeschwindigkeit für die Stabilität von Reaktionsfronten in Anwesenheit von Wärmesenken beleuchtet werden. In diesem letzten Kapitel soll anhand ausgewählter Experimente ein erster Blick auf Wechselwirkung zwischen Wärmesenke und Reaktivfolie geworfen werden.

### 6.1 Durchlaufversuche

Die Reaktionsfähigkeit freistehender Reaktivschichten verschiedener Bilayerdicke, Stapelsequenz und Zusammensetzung wird anhand von Durchlaufversuche verglichen. Dazu werden Folienstücke von ca. 5 x 10 mm<sup>2</sup> Fläche mit einer Federklemme (Anpresskraft 5,44 N) zwischen zwei Plättchen aus Kieselglas (ca. 10 x 15 mm<sup>2</sup>) geklemmt. Die Zündung erfolgt am freistehenden Ende mit einer elektrischen Funkenentladung von 20 V DC. Die Ergebnisse werden mittels Makrofotografie dokumentiert und danach unterschieden, ob (und wenn ja, wie weit) die selbstfortschreitende Reaktion zwischen den Glasplättchen läuft.

Der hier verwendete Aufbau unterscheidet sich in einem wichtigen Aspekt von den Simulationen in Abschnitt 5.3. Während dort von einem idealen Kontakt zwischen Reaktivfolie und Substrat ausgegangen wird (wie er durch direkte Abscheidung erreicht wird), ist der Kontakt zwischen den Reaktivfolien und den Glasplättchen nicht vollständig. Unebenheiten auf der Mikro- und Nanometerskala führen dazu, dass der tatsächliche Kontakt (reale Kontaktfläche) nur an wenigen Punkten besteht und es zu einem Temperatursprung an der Grenzfläche kommt (Abbildung 6-1). Infolge dessen sind Wärmeverluste der Reaktivfolie an das Glas geringer, als es bei direkter Deposition zu erwarten wäre. Man spricht in diesem Fall vom thermischen Kontaktwiderstand. Dieser hängt maßgeblich von der Materialpaarung, der Rauigkeit der Kontaktflächen, dem Medium im Kontaktpalt und dem applizierten Druck ab [217]. Ein direkter Vergleich der Simulationsergebnisse mit den hier durchgeführten

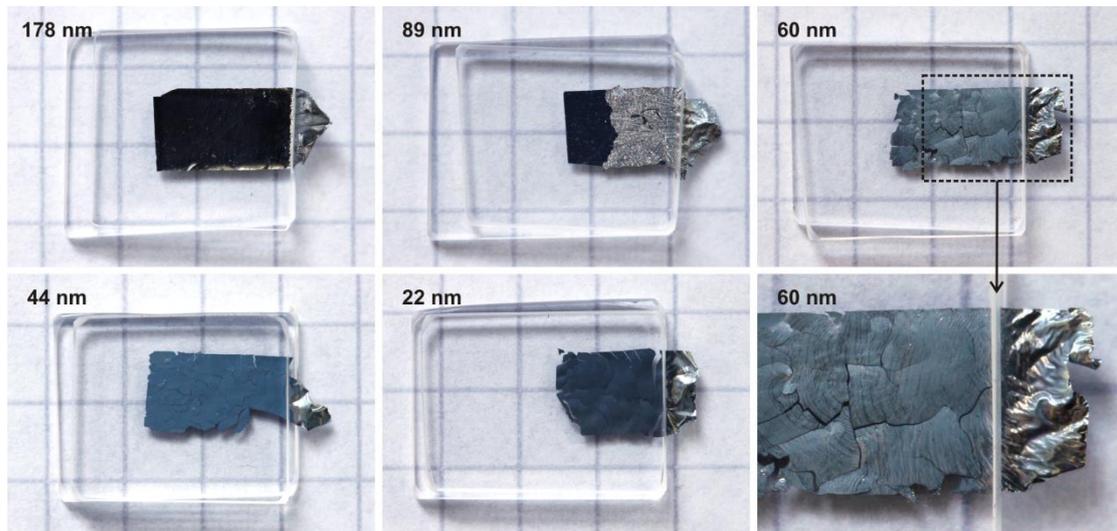
Experimenten ist demnach nicht möglich. Dennoch sind die Bedingungen in den Experimenten untereinander vergleichbar und genügen, um generelle Tendenzen zu identifizieren.



**Abbildung 6-1:** Schematische Darstellung des thermischen Kontaktwiderstands mit Temperatursprung an einer realen Grenzfläche. Wärmetransport erfolgt parallel über die wenigen Kontaktstellen und durch das Medium in den Zwischenräumen (nach [217]).

Abbildung 6-2 zeigt Makroaufnahmen von binären Ru/Al-Proben zwischen Glasplättchen nach der Zündung am freien Ende mit  $3\ \mu\text{m}$  Gesamtdicke und verschiedenen Bilayerdicken. Bei  $\lambda=89\ \text{nm}$  kommt die Reaktion zwischen den Glasplättchen zum Erliegen. Bei kleineren Bilayerdicken läuft die Reaktion dagegen durch. Die mit der Bilayerdicke abnehmende Maximaltemperatur der Reaktion (siehe Abbildung 4-13 b)) wird durch die schnellere Reaktionsfront (und damit geringeren Wärmeverluste) ausgeglichen.

Interessant ist die vergrößerte Aufnahme bei  $\lambda=60\ \text{nm}$ . Der freistehend reagierte Teil hat eine spiegelnde Oberfläche während der in der Wärmesenke reagierte Teil periodische Wellenmuster zeigt. Ähnliche Beobachtungen wurden in Abschnitt 4.3.2 an REM-Aufnahmen abgeschreckter Reaktionsfronten (Abbildung 4-24) gemacht. Die Beobachtung stützt den Schluss, dass eine stabile Reaktionsfront (spiegelndes Reaktionsprodukt) in Anwesenheit einer Wärmesenke in einen unstetigen Ausbreitungsmodus (spin-like) mit charakteristischen Oberflächenstrukturen übergeht. Der Übergang von stetiger zu unstetiger Reaktion mit abnehmender Reaktionstemperatur wurde für Pulversysteme bereits nachgewiesen [28].



**Abbildung 6-2:** Makroaufnahmen reaktiver Ru/Al-Schichten mit einer Gesamtdicke von 3 µm und verschiedenen Bilayerdicken nach Zündung am freistehenden Ende. Unterhalb einer Bilayerdicke von 89 nm läuft die SHS-Reaktion zwischen den Plättchen durch. Die vergrößerte Aufnahme für  $\lambda=60$  nm zeigt die Entstehung von periodischen Linienstrukturen nach dem Übergang der Reaktion zwischen die Plättchen. Das Gitter im Hintergrund hat ein 5 mm-Raster.

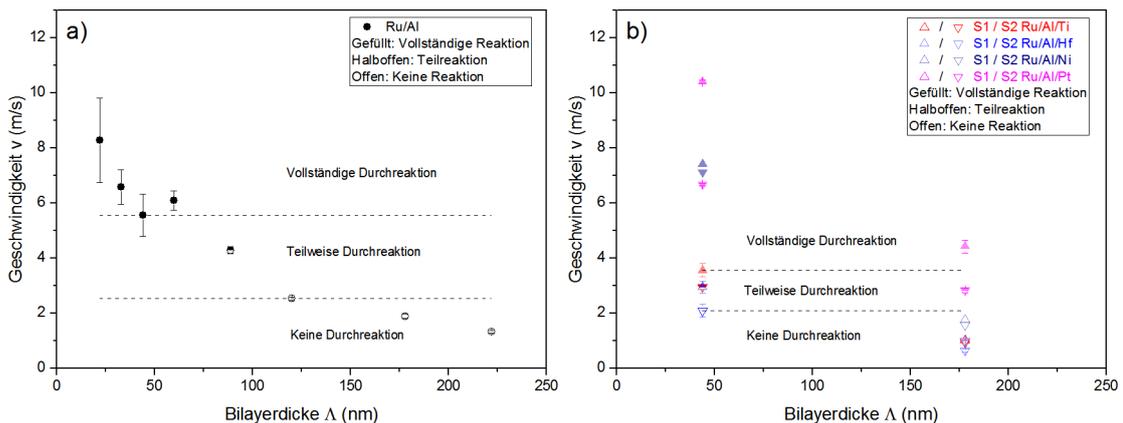
Das Reaktionsverhalten der ternären Proben wird mit der gleichen Methodik untersucht. Der Unterschied besteht in der Probendicke, die mit ca. 4,5 µm größer ist, als die der binären Proben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Die Vergleichsgrundlage bilden binäre Proben mit Bilayerdicken von 178 nm (P1) und 44 nm (P2). Für letztere wurde bereits bei 3 µm Gesamtdicke festgestellt, dass die Reaktion zwischen Glas durchläuft (siehe Abbildung 6-2), weshalb auf einen neuen Versuch mit 4,5 µm Probendicke verzichtet wird. Ternäre Proben mit Platin zeigen ein gegenüber binären Proben verbessertes Reaktionsverhalten, während Titan und Hafnium den gegenteiligen Effekt haben. Der Zusatz von Nickel hat trotz geringerer Zündtemperatur (siehe Abbildung 4-5) keine Veränderung im Vergleich zu binären Proben zur Folge. Bei gegebener Periode zeigt Sequenz S1 eine stabilere Reaktion als S2.

## 6. Ausblick - SHS-Reaktionen in Wärmesenken

**Tabelle 6-1:** Ergebnisse der Durchlaufversuche ternärer Reaktivschichten und binärer Proben mit vergleichbarer Bilayerdicke. + : vollständige Reaktion; o : teilweise Reaktion; - : keine Reaktion zwischen Glas. Eine binäre Probe mit  $\Lambda=44$  nm (entspricht P2) hat bereits bei  $3\ \mu\text{m}$  Gesamtdicke reagiert (siehe Abbildung 6-2). Probenmaterial von Ni-S2P2 lag nur mit  $3\ \mu\text{m}$  Gesamtdicke vor.

	S1P1	S2P1	S1P2	S2P2
<b>Ru/Al</b>	-	-	-	+
<b>+ Pt</b>	+	o	+	+
<b>+ Ni</b>	-	-	+	+
<b>+ Ti</b>	-	-	+	-
<b>+ Hf</b>	-	-	o	-

Ein Vergleich zeigt, dass das Reaktionsverhalten in Anwesenheit einer Wärmesenke mit den gemessenen Reaktionsfrontgeschwindigkeiten aus Kapitel 4 korreliert. Binäre Ru/Al-Proben mit einer Dicke von  $3\ \mu\text{m}$  zeigen eine vollständige SHS-Reaktion zwischen Glasplättchen, wenn ihre Bilayerdicke  $60\ \text{nm}$  oder weniger beträgt. Dies entspricht einer Geschwindigkeit der freistehenden Folie von  $5,56\ \text{m/s}$  oder mehr. Bei ternären Proben, die Dicken von ca.  $4,5\ \mu\text{m}$  haben (siehe auch Tabelle 3-2), beträgt die entsprechende Geschwindigkeit  $3,55\ \text{m/s}$ . Der Unterschied in der kritischen Geschwindigkeit kann durch die unterschiedliche Probendicke erklärt werden (vgl. dazu auch Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12). Die Ergebnisse der Durchlaufversuche unter Berücksichtigung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit sind in Abbildung 6-3 grafisch dargestellt.



**Abbildung 6-3:** Reaktionsfrontgeschwindigkeiten freistehender binärer (a) und ternärer (b) Proben. Gefüllte Symbole stehen für eine vollständige SHS-Reaktion, halboffene Symbole für teilweise Reaktion und offene Symbole für das Ausbleiben einer SHS-Reaktion zwischen Glasplättchen. Binäre Proben haben eine Dicke von  $3\ \mu\text{m}$ , ternäre ca.  $4,5 - 5\ \mu\text{m}$  (nominelle Werte).

Die Korrelation der Durchlaufversuche mit der Reaktionsfrontgeschwindigkeit ist eindeutig. Entgegen den Erwartungen ist die Korrelation mit der Zündtemperatur schwächer ausgeprägt. So zeigt die Probe Ti-S1P2 mit einer Zündtemperatur von 466°C eine vollständige Durchreaktion, während sie bei Pt-S2P1 ( $T_{ig}=485^{\circ}\text{C}$ ) nur teilweise und bei Ni-S2P1 ( $T_{ig}=429^{\circ}\text{C}$ ) und Ni-S1P1 ( $T_{ig}=451^{\circ}\text{C}$ ) gar nicht erfolgt.

Die thermischen Simulationen in Kapitel 5 haben gezeigt, dass mit zunehmender Reaktionsfrontgeschwindigkeit die Wärmeverluste in angrenzende Komponenten an Gewicht verlieren. Diese Vorhersage wird durch die experimentellen Ergebnisse in diesem Abschnitt bestätigt und demonstriert die Bedeutung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit für die Stabilität von SHS-Reaktionen in Anwesenheit von Wärmesenken (z.B. reaktives Fügen).

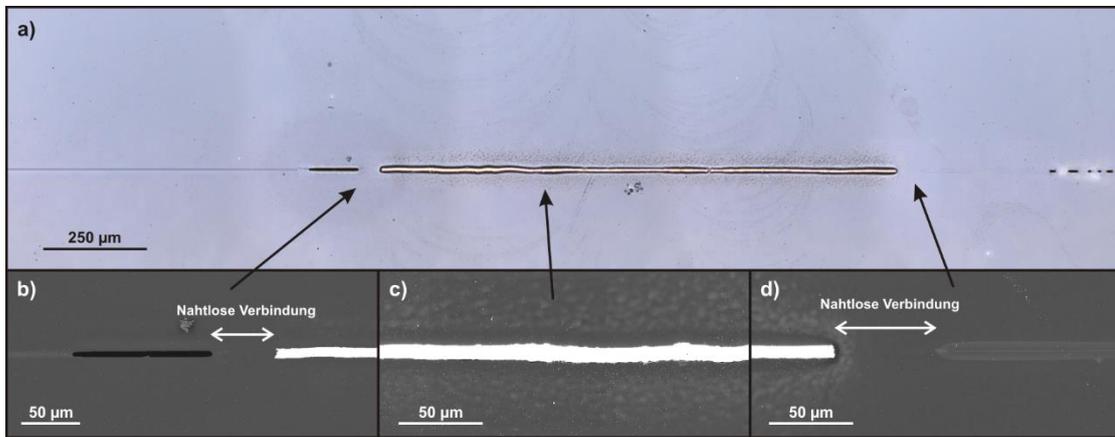
### 6.2 Reaktives Fügen von Polymer

In diesem Abschnitt wird das Ergebnis eines Fügeversuchs mit Polystyrol, einem thermoplastischen Kunststoff, gezeigt. Grundlage für die Auswahl war, dass die relativ dünnen ( $D < 10\ \mu\text{m}$ ) Reaktivfolien in dieser Arbeit einen Fügepartner mit schlechter Wärmeleitfähigkeit erfordern. Ein Thermoplast wurde ausgewählt, weil diese im Gegensatz zu vernetzten, duroplastischen Polymeren, unter Erwärmung verformbar werden. Die thermische Leitfähigkeit von Polystyrol beträgt 0,09-0,13 W/mK, seine Glas temperatur liegt bei 85-105°C [146]. Der Versuch wurde analog zu denen im vorigen Abschnitt mit zwei Polystyrol-Plättchen von 10 x 15 mm<sup>2</sup> Fläche und einer Anpresskraft von ca. 5,44 N durchgeführt. Die Reaktivfolie hatte 100 Bilayer mit einer Dicke  $\lambda$  von 89 nm. Nach der Reaktion waren die Plättchen fest miteinander verbunden. Ein Querschliff der Fügestelle ist in Abbildung 6-4 dargestellt. Nach der Reaktion war ein leichter Geruch von verbranntem Kunststoff wahrnehmbar, ein Indiz dafür, dass die hohe Reaktionstemperatur zu einer Zersetzung des Polymers geführt hat. Zusammen mit eingeschlossener Luft kann daher angenommen werden, dass heiße Gase im Fügespalt entstanden sind.

Die Detailaufnahmen in Abbildung 6-4 b)-d) zeigen nicht nur eine Verbindung zwischen Reaktivfolie und Polymer, sondern seitlich daran angrenzend auch einen ca. 50  $\mu\text{m}$  breiten Bereich, in dem die Polymerplättchen ohne sichtbare Naht miteinander verbunden sind. Auf Grundlage dieser Beobachtung wird die Hypothese aufgestellt, dass heiße Gase im Fügespalt

## 6. Ausblick - SHS-Reaktionen in Wärmesenken

das Polymer auch neben der Reaktivfolie erwärmt haben. Unter dem applizierten Druck sind die erweichten Polymerflächen dann miteinander verschweißt.

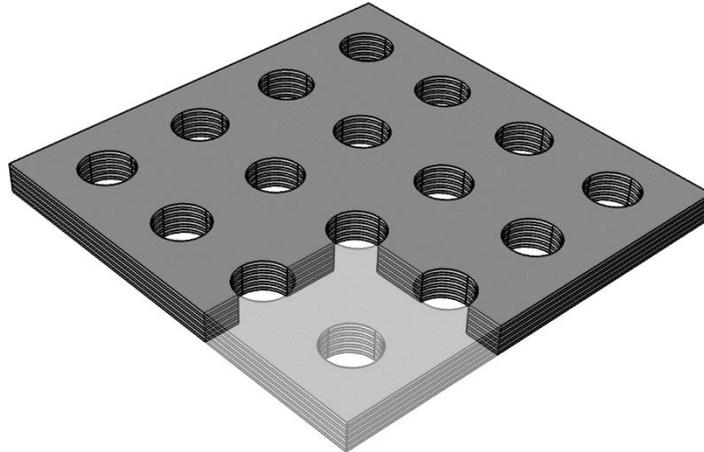


**Abbildung 6-4:** Querschliff der Fügung von zwei Polystyrol-Plättchen mit einer Ru/Al-Reaktivfolie (100 Bilayer,  $\lambda=89$  nm) a) im Lichtmikroskop und b)-d) im REM im. Die REM-Bilder zeigen, dass nicht nur die Reaktivfolie an ihren Längsseiten mit dem Polymer verbunden ist, sondern zu beiden Seiten auf einer Länge von ca. 50 µm die Polystyrol-Plättchen ohne sichtbare Nahtstelle zusammengefügt wurden. Die Flecken ober- und unterhalb der Reaktivfolie deuten auf eine Veränderung des Polymers hin.

Es ist festzuhalten, dass die Fügung hier, im Gegensatz zu vielen Arbeiten zum Fügen von metallischen Proben ([55], [188], [218], [219]), lotfrei durchgeführt werden konnte. Eine Ausnahme ist die Arbeit von Swiston *et al.* zum Fügen von metallischem Massivglas, in der ebenfalls eine unmittelbare Verbindung der Fügepartner in Lücken der Reaktivfolie beobachtet wurde [57]. Die Tatsache, dass eine Verbindung nicht nur an, sondern auch neben der Reaktivfolie erreicht wurde, öffnet neue Möglichkeiten für eine formschlüssige Verbindung. Dies könnte durch eine gezielte Strukturierung der Reaktivfolie erreicht werden, beispielsweise durch lithographische Methoden ([216]) oder durch Ablation mittels eines Femtosekundenlasers [220], [221]. Abbildung 6-5 zeigt schematisch, wie eine solche Reaktivfolie mit periodischen Löchern aussehen könnte. Eine derart perforierte Folie kann auch für das Fügen von Metall unter Zuhilfenahme von Lot genutzt werden. In diesem Fall würde das Lot idealerweise durch die Löcher hindurchfließen und beide Fügepartner direkt verbinden.

Es bleibt zu klären, welche Auswirkung die Erwärmung, die eventuelle Zersetzung und die schnelle Erstarrung des Polymers dessen mechanische Eigenschaften und den Spannungszustand im Bereich der Fügestelle haben. Eine Bearbeitung dieser Fragestellungen, auch unter Verwendung anderer Thermoplaste, geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus,

bietet jedoch zahlreiche Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten auf dem Gebiet des reaktiven Fügens.



**Abbildung 6-5:** Schematische Darstellung einer mit Löchern periodisch strukturierten Reaktivfolie für das formschlüssige Fügen thermoplastischer Kunststoffe.

### 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden erste Experimente zum Verhalten selbstfortschreitender Reaktionen binärer und ternärer Ru/Al/X-Multischichten in Anwesenheit von Wärmesenken durchgeführt. In vergleichbaren Wärmesenken wurde sowohl für binäre als auch für ternäre Proben festgestellt, dass das Reaktionsverhalten mit der Geschwindigkeit von Reaktionsfronten in freistehenden Proben korreliert ist. Der Zusammenhang mit der Zündtemperatur ist dagegen weniger eindeutig. Es wird geschlossen, dass der Reaktionsfrontgeschwindigkeit eine maßgebliche Bedeutung für die Stabilität einer Reaktionsfront in Anwesenheit einer Wärmesenke zukommt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen in Abschnitt 5.3.

Eine erfolgreiche Fügung von Polystyrol-Plättchen wurde mit einer Ru/Al-Reaktivfolie (100 Bilayer,  $\lambda=89$  nm) realisiert. Das Entstehen heißer Gase im Fügespalt hat zu einer Erweichung des Polymers auch neben der Reaktivfolie geführt und in deren unmittelbarer Umgebung eine nahtlose Polymer-Polymer-Verbindung erzeugt. Darauf aufbauend wurde ein Ansatz für das formschlüssige Fügen von Polymeren mit strukturierten Reaktivfolien vorgeschlagen.

## 7 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich die Charakteristika der selbstfortschreitenden Reaktion in Ru/Al-Multischichten durch den Zusatz eines dritten Elements verändern lassen. Dabei wurde sowohl der Effekt des Elements (Nickel, Platin, Titan oder Hafnium) bestimmt, als auch die Rolle der Stapelfolge als zusätzlicher Designparameter beschrieben. Der Einfluss auf den Zündprozess konnte erfolgreich durch die Betrachtung der Festkörperreaktionen und der Dichte der reaktiven Grenzflächen beschrieben werden. Durch Mikrostrukturuntersuchungen abgeschreckter Reaktionsfronten binärer und ternärer Proben wurde ein Beitrag zum Verständnis der Mechanismen, insbesondere der Rolle einer fest-flüssig-Reaktion, in der Front geliefert. Im Einklang mit theoretischen Überlegungen und der Literatur wurde in allen Proben eine RuAl-basierte B2-Phase als wesentliches oder alleiniges Reaktionsprodukt gefunden.

Anhand von FE-Simulationen wurden Breite und Wärmefreisetzungsprofil der Reaktion in binären Ru/Al-Multischichten als Funktion der Bilayerdicke bestimmt. Diese bilden die Grundlage für thermische Simulationen zum Wärmeeintrag im Kontext des reaktiven Fügens. Aus diesen Simulationen wurde die Bedeutung der Geschwindigkeit für die Stabilität einer Reaktionsfront in Anwesenheit einer Wärmesenke abgeleitet. Experimente zum Reaktionsverhalten binärer und ternärer Reaktivfolien in Wärmesenken unterstützen die Schlussfolgerungen aus den Simulationen. Schließlich wurde eine lotfreie reaktive Fügung eines thermoplastischen Polymers (Polystyrol) mit einer Ru/Al-Reaktivfolie realisiert. Basierend auf den Ergebnissen wurde eine Strategie für das formschlüssige Fügen mit strukturierten Reaktivfolien vorgeschlagen.

---

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1-1:</b> Mögliche Anordnungen reaktiver Metall/Metall-Systeme in Form von a) loser Pulvermischung, b) lamellarer Partikel durch Kugelmahlen, c) Kern-Schale-Partikel und d) Multilagen. ....	4
<b>Abbildung 1-2:</b> Schematische Darstellung zur Ermittlung der adiabatischen Temperatur einer selbstfortschreitenden Reaktion nach [1]. ....	9
<b>Abbildung 1-3:</b> Schematischer Aufbau einer SHS-Reaktionsfront (adaptiert von [11]). ....	11
<b>Abbildung 1-4:</b> Schema einer A/B-Multilage mit SHS-Reaktionsfront. ....	12
<b>Abbildung 1-5:</b> Verlauf der Reaktionsfrontgeschwindigkeit $v$ in verschiedenen reaktiven metallischen Multischichten als Funktion der Bilayerdicke, aus [9]. ....	13
<b>Abbildung 2-1:</b> Phasendiagramm Ru-Al aus [77]. Die in der Legende verwendeten Referenzen stammen aus der Originalquelle. ....	22
<b>Abbildung 2-2:</b> Wiederholeinheiten ternärer Reaktivschichten am Beispiel von Ru/Al/Pt. Sequenz S1 besteht aus äquimolaren Einzellagen, in Sequenz S2 gilt $n_{Ru}/n_{Al}=2/3$ und $n_{Pt}/n_{Al}=1/3$ . Abmessungen sind nicht maßstabsgetreu. ....	31
<b>Abbildung 3-1:</b> Simulierte Tiefenverteilung der emittierten Röntgenstrahlung von Aluminium (K-Linie) und Ruthenium (L-Linie) für Bilayerdicke von 22 und 178 nm bei gleicher Zusammensetzung. Mit zunehmender Bilayerdicke verschiebt sich die insgesamt emittierte Intensität von Ruthenium zu größeren, von Aluminium zu kleineren Werten. Die Einzellagendicke ist bei einer Periode von 178 nm nicht mehr klein gegenüber der Informationstiefe. ....	37
<b>Abbildung 3-2:</b> Diffraktogramme verschiedener binärer Ru/Al-Multilagen nach der Abscheidung (Intensität logarithmiert). Alle Reflexe können den reinen Phasen kfz-Al und hdp-Ru zugeordnet werden (ICDD PDF 4+ 2016, #00-004-0787 und #00-006-0663). ....	39
<b>Abbildung 3-3:</b> Röntgendiffraktogramme der unreaktierten ternären Ru/Al/X-Proben, aufgetragen mit logarithmierter Intensität. Die Proben mit Nickel und Titan zeigen nur die kristallinen Phasen der einzelnen Komponenten. Pfeile markieren zusätzliche Reflexe in Proben mit Hafnium und Platin. ICDD-Einträge der elementaren Phasen (PDF4+ 2016): #00-004-0787 (Al), #00-006-0663 (Ru), #00-004-0850 (Ni), #00-004-0802 (Pt), #00-044-1294 (Ti), #00-038-1478 (Hf). ....	41

**Abbildung 3-4:** STEM-in-SEM Hellfeld-Aufnahmen von Proben des Typs S1P1 mit a) Hafnium und b) Platin. Trotz der nicht zu den reinen Komponenten gehörenden Reflexe im Diffraktogramm (Abbildung 3-3 b)) erscheinen die Grenzflächen in a) scharf und ohne erkennbare Phasenbildung. An den Pt-Al-Grenzflächen in b) ist dagegen deutlich die Bildung einer Mischphase von bis zu 20 nm Dicke zu erkennen. .... 41

**Abbildung 4-1:** DSC-Kurven (exo-down, 20°C/min) binärer Ru/Al-Multischichten verschiedener Bilayerdicken. Die Zündtemperaturen der jeweiligen Bilayerdicken sind als offene Kreise eingetragen und liegen konsistent bei höheren Temperaturen, als die erste exotherme Reaktion. .... 46

**Abbildung 4-2:** Auftrag der Zündtemperaturen für verschiedene Bilayerdicken nach Gleichung (11). Aus den Steigungen ergibt sich eine mittlere Aktivierungsenergie von 72,514 kJ/mol.. 48

**Abbildung 4-3:** STEM-Dunkelfeld-Aufnahmen unreaktierter (a) und teilreaktierter (b) Proben sowie die korrespondierenden TEM-Beugungsbilder (c) und (d) (invertierte Darstellung). Ru-Schichten erscheinen im STEM-Dunkelfeld hell, Al-Schichten dunkel. Die Bildung einer intermetallischen Phase in b) und d) ist eindeutig zu erkennen [60]..... 49

**Abbildung 4-4:** Schematische Darstellung der Wiederholeinheiten der ternären Ru/Al/X-Multilagen. .... 52

**Abbildung 4-5:** Zündtemperaturen der binären und ternären Systeme. Die binären Proben zeigen zu kleineren Bilayerdicken hin einen verstärkten Abfall der Zündtemperatur. Der Zusatz von Titan hat keinen wesentlichen Effekt, während Hafnium die Zündtemperatur leicht erhöht. Das teilweise Ersetzen von Ruthenium durch Platin verschiebt die Zündtemperatur dagegen zu deutlich niedrigeren Werten. Messunsicherheit +/- 5°C. .... 52

**Abbildung 4-6:** DSC-Messungen (5°C/min, exo-down) der ternären Systeme im Vergleich mit denen der entsprechenden binären Proben (Basislinie abgezogen). Jedes Diagramm entspricht einer Kombination von Stapelfolge und Lagendicke. Durch den Zusatz von Platin und Nickel tauchen zusätzliche exotherme Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen auf, während Hafnium und Titan diesen Effekt nicht zeigen. Die Lage der exothermen Reaktionen korreliert qualitativ mit den Zündtemperaturen (siehe Abbildung 4-5). .... 54

**Abbildung 4-7:** Diffraktogramme von Pt-S2P1 as deposited und nach Glühung auf 223°C und 300°C mit 5°C/min. Die Intensität wurde auf den stärksten Ru-Reflex normiert. Nach 223°C ist eine Zunahme des amorphen Signals im Bereich zwischen 22° und 27° zu erkennen bei

deutlicher Abnahme der Signale von Aluminium und Platin. Nach 300°C sind Reflexe von $\text{Al}_3\text{Pt}_2$ (ICDD PDF4+ 2016, #04-001-1353) deutlich erkennbar. ....	58
<b>Abbildung 4-8:</b> Pt-S2P1 nach Glühung auf 223°C (a und c) und 300°C (b und d) mit 5°C/min und anschließendem Abschrecken. Mit zunehmender Temperatur diffundiert Aluminium und hinterlässt dabei Poren (Kirkendall-Effekt, a und b). c) Die STEM-Hellfeld-Aufnahme zeigt nach 223°C noch vereinzelte Reste von Platin, während an der Al-Ru-Grenzfläche keine Reaktion zu beobachten ist. Die amorphe Al-Pt-Schicht, die nach der Abscheidung bereits vorhanden war, ist größer geworden. d) Bei 300°C sind keine Reste von Platin mehr zu erkennen. An der Grenze zwischen Ruthenium und der amorphen Al-Pt-Phase ist eine weitere Phase entstanden. ....	60
<b>Abbildung 4-9:</b> Vergleich der nominellen Dichte reaktiver Grenzflächen (Anzahl pro Mikrometer) der binären Ru/Al-Proben mit 178 nm Bilayerdicke und der davon abgeleiteten ternären Proben unter Berücksichtigung der Zündtemperaturen. Balken beziehen sich auf die linke Achse, Symbole auf die rechte. ....	63
<b>Abbildung 4-10:</b> Aufbau zur gleichzeitigen Messung von Geschwindigkeit und Temperatur der Reaktionsfront. a) Nahaufnahme der Glasfaserhalterung. Die Fasern sind in fünf Nuten mit einem Abstand von jeweils 2 mm eingelegt. Ein Deckglas schützt die Fasern vor Verschmutzung und eventuell emittierten Reaktionsprodukten. b) Der Aufbau mit eingelegter Probe nach der Reaktion. Als Halterung für die Reaktivfolie dient ein Messschieber. Seine Öffnung kann exakt auf jede einzelne Probe angepasst werden. Zur Fixierung dient ein dünner Streifen doppelseitiges Klebeband. Dessen niedrige Wärmeleitfähigkeit hält den Einfluss auf die Frontausbreitung so gering wie möglich. Der rote Punkt ist der Pilotlaser des Pyrometers. ....	65
<b>Abbildung 4-11:</b> a) Detektorsignal vor (schwarz) und nach (rot) Glättung mittels gleitendem Durchschnitt. Jeder Anstieg entspricht dem Passieren einer Glasfaser. b) Ableitung des geglätteten Detektorsignals (schwarz). Hochfrequente Rauschanteile wurden durch einen Fourierfilter entfernt (rot) und die Zeitpunkte der Maxima durch eine Peaksuche bestimmt. Da jedes Maximum einer Faserposition (blau) zugeordnet werden kann, lässt sich durch einen linearen Fit die Geschwindigkeit der Reaktionsfront ermitteln. ....	66
<b>Abbildung 4-12:</b> Temperatur-Zeit-Verlauf einer selbstfortschreitenden Reaktion in einer Ru/Al-Multilage ( $\lambda=178$ nm, $D=3$ $\mu\text{m}$ ). Der Abkühlvorgang nach der Reaktion ist wesentlich langsamer als der Anstieg durch die Reaktionsfront. ....	68

- Abbildung 4-13:** Reaktionsfrontgeschwindigkeiten (a) und Reaktionstemperaturen binärer Ru/Al-Proben als Funktion der Bilayerdicke. Mit abnehmender Bilayerdicke sind ein Anstieg der Geschwindigkeit und eine Abnahme der Temperatur zu beobachten. Die Streuung der gemessenen Geschwindigkeiten nimmt ebenfalls zu. .... 68
- Abbildung 4-14:** FIB-Querschnitte von zwei verschiedenen Ru/Al-Proben mit 22 nm Bilayerdicke ohne (a) und mit (b) Poren im abgeschiedenen Zustand. Das Ausmaß an innerer Porosität überträgt sich ins Reaktionsprodukt (c) und (d). Maßstab in allen Bildern 5  $\mu\text{m}$ , Betrachtungswinkel 52°. Die Lagenstruktur der unreaktierten Proben ist aufgrund der Vergrößerung nicht aufgelöst. .... 69
- Abbildung 4-15:** Reaktionsfrontgeschwindigkeiten (a) und Reaktionstemperaturen (b) der ternären Ru/Al/X-Proben im Vergleich mit denen der binären Ru/Al-Proben. .... 71
- Abbildung 4-16:** Diffraktogramme der unter Argon entstandenen SHS-Reaktionsprodukte binärer Ru/Al-Multischichten mit 22 und 178 nm Bilayerdicke. In beiden Fällen ist das Reaktionsprodukt einphasig mit B2-Struktur. .... 73
- Abbildung 4-17:** Diffraktogramme der unter Argon entstandenen SHS-Reaktionsprodukte der ternären Multischichten. Zur besseren Darstellbarkeit wurden die Signale auf den jeweils höchsten Peak normiert. .... 74
- Abbildung 4-18:** a) STEM-Hellfeld-Abbildung einer reagierte Probe Hf-S1P1. Die ehemaligen Hf-Lagen sind als dunkle Bereiche zu erkennen. Die Lage der Korngrenzen scheint von der chemischen Variation nicht beeinflusst zu sein. Helle Bereiche sind Poren, die durch bei der Reaktion frei werdenden, im Hafnium gebundenen Sauerstoff entstehen. b) EDX-Line-Scan Daten entlang des Pfeils in a). Die HfM-Intensität variiert mit dem Grauwert im STEM-Bild. Die Profile wurden mit einem gleitenden Durchschnitt geglättet (drei Punkte). .... 76
- Abbildung 4-19:** a) STEM-Hellfeld-Abbildung einer reagierte Probe Ti-S1P1. Es sind keine Hinweise auf die ursprüngliche Lagenstruktur zu erkennen. Große Poren deuten auf Schrumpfung einer erstarrenden Flüssigphase hin. b) Die Intensität der TiK-Linie zeigt ebenfalls keine Hinweise auf Reste einer Lagenstruktur. Die Profile wurden mit einem gleitenden Durchschnitt geglättet (drei Punkte). .... 77
- Abbildung 4-20:** a), b) STEM-Hellfeld-Aufnahmen einer reagierte Probe Ni-S1P1. Neben äquiaxialen B2-Körnern sind Poren und geringe Anteile einer weiteren Phase auf Korngrenzen und Tripelpunkten zu erkennen. Innerhalb der Körner sind Bereiche mit Kontraständerungen zu erkennen. c) EDX-Spektren der in b) markierten rechteckigen Bereiche. Das Kupfersignal

stammt vom TEM-Grid, Silizium vom STEM-Detektor. d) EDX Line Scan innerhalb eines Korns entlang des Pfeils in b) zeigt, dass die Kontraständerung mit einer Änderung des Ni-Ru-Verhältnisses korreliert. Die Profile wurden mit gleitendem Durchschnitt (drei Punkte) geglättet..... 78

**Abbildung 4-21:** a) Die STEM-Hellfeld-Aufnahme einer unter Argon reagierten Probe Pt-S1P1 zeigt äquiaxiale Körner und Poren. b) Im Dunkelfeld-Kontrast sind eine dunkle Korngrenzphase und helle Bereiche innerhalb der Körner zu erkennen. Pfeile markieren die Verläufe von EDX-Line-Scans. c) und d) EDX Line-Scans der in b) markierten Bereiche zeigen einen Abfall des Platingehalts in den hellen Bereichen und einen Anstieg auf der Korngrenze. Die Profile wurden mit gleitendem Durchschnitt (drei Punkte) geglättet..... 80

**Abbildung 4-22:** REM-Aufnahmen von an Luft reagierten, freistehenden Ru/Al-Multischichten mit Bilayerdicken von (a) 178 nm, (b) 89 nm, (c) 44 nm und (d) 22 nm. Die Reaktionsrichtung ist von oben nach unten. Die Bildung von Oxid ist auf allen Oberflächen deutlich erkennbar..... 81

**Abbildung 4-23:** Ort der Zündung der Probe mit  $\lambda=89$  nm. Die strahlenförmig verlaufenden Wellen sind deutlich zu erkennen. .... 82

**Abbildung 4-24:** a)-c) Abgeschreckte Reaktionsfront einer freistehenden Ru/Al-Multilage mit 178 nm Bilayerdicke (17 Bilayer). Reaktionsrichtung von rechts nach links. Mit Annäherung an den Abschreckpunkt erfolgt ein Übergang der Oberflächenmorphologie von Typ A zu Typ B. d) zeigt eine STEM-Aufnahme an der in c) markierten Position (horizontale Schnittlage). .... 84

**Abbildung 4-25:** REM-Aufnahme einer freistehend reagierten Probe Pt-S1P1 ohne periodische Struktur..... 86

**Abbildung 4-26:** Abgeschreckte Reaktionsfront einer Probe Ru/Al/Pt-S1P1. In a) und b) ist deutlich zu erkennen, dass die Front sich nicht planar ausgebreitet hat, sondern senkrecht zur Netto-Ausbreitungsrichtung schmale, fingerartige Bereiche reagiert haben. c) zeigt die Bereiche vor der Reaktionsfront (I), am Übergang (II) und in der Front (III) sowie die Lage von TEM-Proben (bereits abgedeckt mit FIB-Platin), die zur weiteren Analyse präpariert wurden. d)-f) STEM-Hellfeld-Aufnahmen der in c) mit Pfeilen markierten Positionen zeigen die verschiedenen Stadien der Reaktion von Platin und Ruthenium mit Aluminium. Die abscheidebedingte Amorphisierung der Al-Pt-Grenzflächen ist in d) zu erkennen..... 86

**Abbildung 4-27:** Abgeschreckte, freistehend reagierte Ni-S1P1-Probe. a) Radial verlaufende Oberflächenstrukturen ausgehend vom Ort der Zündung (Bildmitte). Brüche der Probe sind durch das Andrücken auf den REM-Probenteller bedingt. b) Abschreckbereich der Reaktionsfront mit FIB-Querschnitt und anschließender Entnahme einer TEM-Lamelle aus dem vorderen Bereich (Nettoausbreitungsrichtung von rechts nach links). c), e) STEM-Hellfeld-Aufnahmen der in b) markierten Bereiche. d), f) Bildausschnitte von c) und e) im Dunkelfeld-Kontrast..... 88

**Abbildung 4-28:** Mischungsenthalpien der Flüssigphase und Standardbildungsenthalpien der intermetallischen Phasen in den Systemen Ni-Al (a) und Pt-Al (b). Thermodynamische Funktionen für Ni-Al aus Ansara *et al.* [100], für Pt-Al aus Wu und Jin [180], Lu *et al.* [181], Kim *et al.* [130] und Liu *et al.* [131], Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen aus der Zusammenfassung von Pretorius [158]..... 90

**Abbildung 4-29:** Berechnete Mischungsenthalpie der Flüssigphase für Al-Ni und Al-Pt entlang der Liquiduslinie auf der Al-reichen Seite der jeweiligen Phasendiagramme. Liquiduslinien wurden abgelesen aus Grushko *et al.* (Pt-Al, [182]) und Okamoto (Ni-Al, [63]), Mischungsenthalpien wurden aus thermodynamischen Funktionen berechnet (siehe auch Abbildung 4-28 und Anhang D). ..... 91

**Abbildung 4-30:** Abgeschreckte Reaktionsfront einer Ti-S1P1-Probe. a) Oberflächenmorphologie Typ A einige Millimeter vom Abschreckpunkt entfernt. Reaktionsrichtung von rechts nach links. b) Oberflächenmorphologie am Abschreckpunkt. Eine zweite Periodizität vom Typ B hat sich entwickelt. Reaktionsrichtung von rechts nach links. c) Position eines FIB-Querschnitts und anschließender Entnahme einer TEM-Probe. d)-f) STEM-Hellfeld-Aufnahmen der in c) markierten Bereiche..... 92

**Abbildung 4-31:** Abgeschreckte Reaktionsfront einer Hf-S1P1-Probe. a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberflächenmorphologie am Punkt der Zündung entfernt. b) REM-Bild der Oberflächenmorphologie im Abschreckbereich. Fingerartige Strukturen von einigen 100 µm Breite verlaufen senkrecht zur Nettoausbreitungsrichtung der Reaktionsfront. c) Ein FIB-Schnitt der abgeschreckten Front zeigt starke Porenbildung (Tilt 52°). d) Detailaufnahme von c) im SE-Kontrast zeigt, dass die Porenbildung von den Hf-Schichten ausgeht. e) STEM-Hellfeld-Aufnahme aus der abgeschreckten Front (Position nicht identisch, aber gleichwertig wie c)). Während Aluminium bereits vollständig mit Ruthenium zu einer Al-reichen Phase reagiert hat, ist die Hf-Ru-Grenzfläche noch scharf ausgeprägt. f) Weiter fortgeschrittener

Bereich der Reaktionsfront. Zu beiden Seiten der Ru-Schichten ist deutlich die Bildung einer weiteren kristallinen Phase zu erkennen. .... 94

**Abbildung 4-32:** a) Positionen der Aufnahme einzelner Kikuchi-Beugungsmuster nach der TKD-Methode. Die entsprechenden Muster konnten eindeutig indiziert werden gemäß ihrer Beschriftung (1-5). Das vor der Reaktion noch hexagonale Hafnium hat eine kubisch-raumzentrierte Modifikation angenommen. Ein im TEM an Position aufgenommenes EDX-Spektrum zeigt eine geringe Menge Ruthenium in diesem Bereich. Teilbild 5i zeigt das mit der Strukturdatei von  $\text{RuAl}_2$  indizierte Beugungsmuster von Position 5. .... 95

**Abbildung 5-1:** Verlauf der für die spezifischen Wärmekapazitäten von Aluminium, Ruthenium und der homogenisierten Multischicht als Funktion der Temperatur (entsprechend Funktionen in Tabelle 5-2 und Mittelung nach Gewichtsanteilen für die Multischicht). ..... 104

**Abbildung 5-2:** Verlauf der thermischen Leitfähigkeiten der Ausgangsstoffe (nach Tabelle 5-3), der Produktphase (angenommener Mittelwert nach [214]) sowie der richtungsabhängigen Mittelwerte für die Multischicht entsprechend den Mischungsregeln für Kompositwerkstoffe (Gleichungen (19) und (20)). ..... 105

**Abbildung 5-3:** Geometrie der Simulation (nicht maßstabsgetreu). ..... 108

**Abbildung 5-4:** a) Schematischer Verlauf der Aluminiumkonzentration zu Beginn der Simulation unter Berücksichtigung des herstellungsbedingten Intermixings der Randzonen (exemplarisch für  $\omega=0,4d_{Al}$ ). b) Räumliche Entwicklung der zur Zündung eingesetzten gaußförmigen Wärmequelle für verschiedene Zeiten bis zum Maximum bei  $t=6 \mu\text{s}$ . ..... 109

**Abbildung 5-5:** Ausschnitt des FE-Netzes für eine Al-Dicke  $d_{Al}$  von 48,964 nm (entsprechend einer Bilayerdicke  $\lambda$  von 89 nm) und eine Durchmischungszone  $\omega$  von 4,2 nm. Um das Konzentrationsprofil in vertikaler Richtung zum Zeitpunkt  $t=0$  s korrekt abzubilden, wurden die Randbereiche mit der Funktion „Boundary Layer“ verfeinert. Achsenbeschriftung in  $\mu\text{m}$ . ..... 110

**Abbildung 5-6:** Simulierte Entwicklung der Wärmefreisetzung in der Reaktivschicht für verschiedene Bilayerdicken. Die Zeitskala wurde aus Gründen der Darstellung normiert. Der Verlauf kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Den Zündbereich mit einer Spitze in der Wärmefreisetzung, den SHS-Bereich konstanter Frontausbreitung mit einem Plateau der freigesetzten Reaktionswärme und den Auslaufbereich mit einem Abfall der Wärme aufgrund des vollständigen Reaktionsumsatzes im reaktiven Volumen. .... 111

**Abbildung 5-7:** Vergleich von a) Reaktionsumsatz, b) Wärmefreisetzungsrate und c) Temperaturverlauf der SHS-Reaktion für verschiedene Perioden zu jeweils identischen Zeitpunkten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Verläufe so verschoben, dass sich die Kurven in c) bei  $x=0 \mu\text{m}$  und 50% Umsatz schneiden. Die Ausbreitungsrichtung der Reaktionsfront verläuft von links nach rechts..... 112

**Abbildung 5-8:** a) Bestimmung der Reaktionsfrontgeschwindigkeit. Jeder Punkt entspricht Ort und Zeit der maximalen Wärmefreisetzungsrate im SHS-Bereich der Reaktion. Aus linearen Fits lassen sich die Geschwindigkeiten bestimmen. b) Breite  $\sigma$  des Konzentrationsgradienten ( $\sigma_C$ ) und des Wärmefreisetzungsprofils ( $\sigma_R$ ). Jeder Punkt wurde aus Mittelwerten zu den in a) verwendeten Zeitpunkten gewonnen. Beide Frontbreiten hängen linear von der Periode ab. 115

**Abbildung 5-9:** Vergleich der simulierten Geschwindigkeiten (a) und Reaktionstemperaturen (b) für die gewählten Parameter ( $Q=112 \text{ kJ/mol}$ ,  $D_0 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $\omega=4,5 \text{ nm}$ ). ..... 115

**Abbildung 5-10:** Schematische Darstellung der Simulationsdomäne (nicht maßstabsgetreu).  $L=1000 \mu\text{m}$ ,  $D_k=1000 \mu\text{m}$ . Bereiche I und II stellen die Komponenten dar, Bereich III die Reaktivfolie mit variabler Gesamtdicke  $D$ . ..... 119

**Abbildung 5-11:** Temperaturverteilung für unterschiedliche Fügepartner und Gesamtdicken  $D$  einer reaktiven Multischicht mit 178 nm Bilayerdicke zu jeweils identischen Zeiten in der Mitte der Simulationsdomäne ( $x=500 \mu\text{m}$ ). Die jeweiligen Maximaltemperaturen sind angegeben. .... 120

**Abbildung 5-12:** Temperaturverteilung für unterschiedliche Fügepartner und Gesamtdicken  $D$  einer reaktiven Multischicht mit 22 nm Bilayerdicke zu jeweils identischen Zeiten in der Mitte der Simulationsdomäne ( $x=500 \mu\text{m}$ ). Die jeweiligen Maximaltemperaturen sind angegeben. .... 121

**Abbildung 5-13:** Simulierte Maximaltemperaturen in der Reaktivfolie ( $A=178 \text{ nm}$ ,  $D=3 \mu\text{m}$ ) bei Erreichen der Mitte der Simulationsdomäne für  $\text{SiO}_2$ , Silizium und Silizium mit verschiedenen dicken Oxidschichten. .... 122

**Abbildung 6-1:** Schematische Darstellung des thermischen Kontaktwiderstands an einer realen Grenzfläche. Wärmetransport erfolgt parallel über die wenigen Kontaktstellen und durch das Medium in den Zwischenräumen (nach [217]). ..... 125

**Abbildung 6-2:** Makroaufnahmen reaktiver Ru/Al-Schichten mit einer Gesamtdicke von  $3 \mu\text{m}$  und verschiedenen Bilayerdicken nach Zündung am freistehenden Ende. Unterhalb einer Bilayerdicke von 89 nm läuft die SHS-Reaktion zwischen den Plättchen durch. Die vergrößerte

Aufnahme für $\lambda=60$ nm zeigt die Entstehung von periodischen Linienstrukturen nach dem Übergang der Reaktion zwischen die Plättchen. Das Gitter im Hintergrund hat ein 5 nm-Raster. .....	126
<b>Abbildung 6-3:</b> Reaktionsfrontgeschwindigkeiten freistehender binärer (a) und ternärer (b) Proben. Gefüllte Symbole stehen für eine vollständige SHS-Reaktion, halboffene Symbole für teilweise Reaktion und offene Symbole für das Ausbleiben einer SHS-Reaktion zwischen Glasplättchen. Binäre Proben haben eine Dicke von 3 $\mu\text{m}$ , ternäre ca. 4,5 - 5 $\mu\text{m}$ (nominelle Werte).....	127
<b>Abbildung 6-4:</b> Querschliff der Fügung von zwei Polystyrol-Plättchen mit einer Ru/Al-Reaktivfolie (100 Bilayer, $\lambda=89$ nm) a) im Lichtmikroskop und b)-d) im REM im. Die REM-Bilder zeigen, dass nicht nur die Reaktivfolie an ihren Längsseiten mit dem Polymer verbunden ist, sondern zu beiden Seiten auf einer Länge von ca. 50 $\mu\text{m}$ die Polystyrol-Plättchen ohne sichtbare Nahtstelle zusammengefügt wurden. Die Flecken ober- und unterhalb der Reaktivfolie deuten auf eine Veränderung des Polymers hin. ....	129
<b>Abbildung 6-5:</b> Schematische Darstellung einer mit Löchern periodisch strukturierten Reaktivfolie für das formschlüssige Fügen thermoplastischer Kunststoffe. ....	130
<b>Abbildung A-1:</b> Phasendiagramm Platin-Ruthenium [129]. ....	143
<b>Abbildung A-2:</b> Phasendiagramm Aluminium-Nickel [63]. Referenzen in der Abbildung stammen aus der Originalquelle. ....	144
<b>Abbildung A-3:</b> Phasendiagramm Nickel-Ruthenium [222]. Referenzen in der Abbildung stammen aus der Originalquelle. ....	144
<b>Abbildung A-4:</b> Phasendiagramm Aluminium-Platin [62]. Referenzen in der Abbildung stammen aus der Originalpublikation. ....	145
<b>Abbildung A-5:</b> Phasendiagramm Titan-Ruthenium [68]. ....	145
<b>Abbildung A-6:</b> Phasendiagramm Titan-Aluminium [64]. ....	146
<b>Abbildung A-7:</b> Phasendiagramm Hafnium-Ruthenium [70]. Referenz in der Abbildung stammt aus der Originalpublikation. ....	146
<b>Abbildung A-8:</b> Phasendiagramm Hafnium-Aluminium [223]. Referenzen in der Abbildung stammen aus Originalpublikation. ....	147

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1-1:</b> Thermodynamische Daten für ausgewählte Reaktion, die nachgewiesenermaßen oder wahrscheinlich SHS-fähig sind, entnommen aus [22].	7
<b>Tabelle 2-1:</b> Eigenschaften einiger AlX- und RuX-Phasen, die über eine B2-Struktur verfügen und/oder als binäres Reaktivsystem bekannt sind. Für letztere sind Literaturwerte für die Zündtemperaturen gesputterter Reaktivschichten angegeben, sofern verfügbar. Die für die vorliegende Arbeit ausgewählten Systeme sind unterstrichen.	21
<b>Tabelle 2-2:</b> Übersicht über experimentelle und theoretische Arbeiten, die sich mit der Existenz einer Mischungslücke zwischen NiAl und RuAl befassen.	25
<b>Tabelle 2-3:</b> Sequenzdicken und Dichten reaktiver Grenzflächen der ternären Proben und ihrer binären Entsprechungen. Auf Grundlage der jeweiligen Phasendiagramme werden Ru-Ni- und Ru-Pt-Grenzflächen als nicht reaktiv betrachtet.	32
<b>Tabelle 3-1:</b> Parameter für die Abscheidung mittels Magnetronspütern.	35
<b>Tabelle 3-2:</b> Vergleich der Soll- und Ist-Gesamtschichtdicke der ternären Ru/Al/X-Proben, bestimmt mittels FIB-Schnitten und/oder STEM-in-SEM.	40
<b>Tabelle 4-1:</b> Zündtemperaturen binärer Ru/Al-Multilagen als Funktion der Bilayerdicke. Methodisch bedingt ist die Unsicherheit der Messungen $\pm 5^\circ\text{C}$ .	45
<b>Tabelle 4-2:</b> Vergleich von Zündtemperaturen und Bildungsenthalpien metallischer PVD-Multilagen.	45
<b>Tabelle 4-3:</b> Netzebenenabstände der intermetallische Phase, bestimmt aus dem inneren Bereich von Abbildung 4-3 d) und verglichen mit den Literaturwerten der beiden aluminiumreichsten Phasen des Ru-Al-Systems ( $\text{RuAl}_6$ und $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ ). (ICDD PDF+4 2016, #00-030-0036 und #00-018-0056).	50
<b>Tabelle 4-4:</b> Gitterkonstanten der resultierenden B2-Phase der ternären Proben. Die Daten von zwei binären Proben dienen zu Vergleichszwecken. Berechnete Werte stellen das arithmetische Mittel der betreffenden binären Phasen gemäß der Vegardschen Regel dar. PDF-Dateien wurden der ICDD-Datenbank PDF4+ 2016 entnommen. Die Halbwertsbreiten der jeweiligen 220-Peaks wurden durch Anpassung einer Pseudo-Voigt-Funktion ermittelt.	75
<b>Tabelle 5-1:</b> Molare Masse und Dichte von Aluminium und Ruthenium. Werte für Aluminium aus [148]. Werte für Ruthenium aus [146].	102

<b>Tabelle 5-2:</b> Molare Wärmekapazitäten von Ruthenium und Aluminium als Funktion der Temperatur [210]. .....	102
<b>Tabelle 5-3:</b> Fit-Polynome zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeiten von Ruthenium und Aluminium als Funktion der Temperatur [31], [212]. .....	103
<b>Tabelle 5-4:</b> Dichte, thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und resultierende thermische Diffusivität der an die Reaktivfolie angrenzenden Komponenten, entnommen aus der Datenbank von COMSOL Multiphysics 4.3. ....	117
<b>Tabelle 5-5:</b> Simulierte Geschwindigkeiten der Reaktionsfronten und Formparameter des Wärmefreisetzungsprofils, bestimmt durch Kurvenanpassung aus den Simulationen der SHS-Reaktion in Abschnitt 5.2. ....	119
<b>Tabelle 6-1:</b> Ergebnisse der Durchlaufversuche ternärer Reaktivschichten und binärer Proben mit vergleichbarer Bilayerdicke. + : vollständige Reaktion; o : teilweise Reaktion; - : keine Reaktion zwischen Glas. Eine binäre Probe mit $\lambda=44$ nm (entspricht P2) hat bereits bei $3 \mu\text{m}$ Gesamtdicke reagiert (siehe Abbildung 6-2). Probenmaterial von Ni-S2P2 lag nur mit $3 \mu\text{m}$ Gesamtdicke vor. ....	127
<b>Tabelle C-1:</b> Formelzeichen dieses Abschnitts und ihre Bedeutung. ....	150
<b>Tabelle D-1:</b> Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter für die Berechnung der Freien Enthalpie flüssiger Mischphasen Al-Pt und Al-Ni. ....	153

## Anhang A - Phasendiagramme

In diesem Anhang sind die relevanten binären Phasendiagramme von Kombinationen der Elemente Ruthenium, Aluminium, Hafnium, Titan, Platin und Nickel zusammengefasst. Sie werden an verschiedenen Stellen bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse zitiert und sollen dem Leser als Interpretationshilfe zur Verfügung stehen.

### Platin-Ruthenium

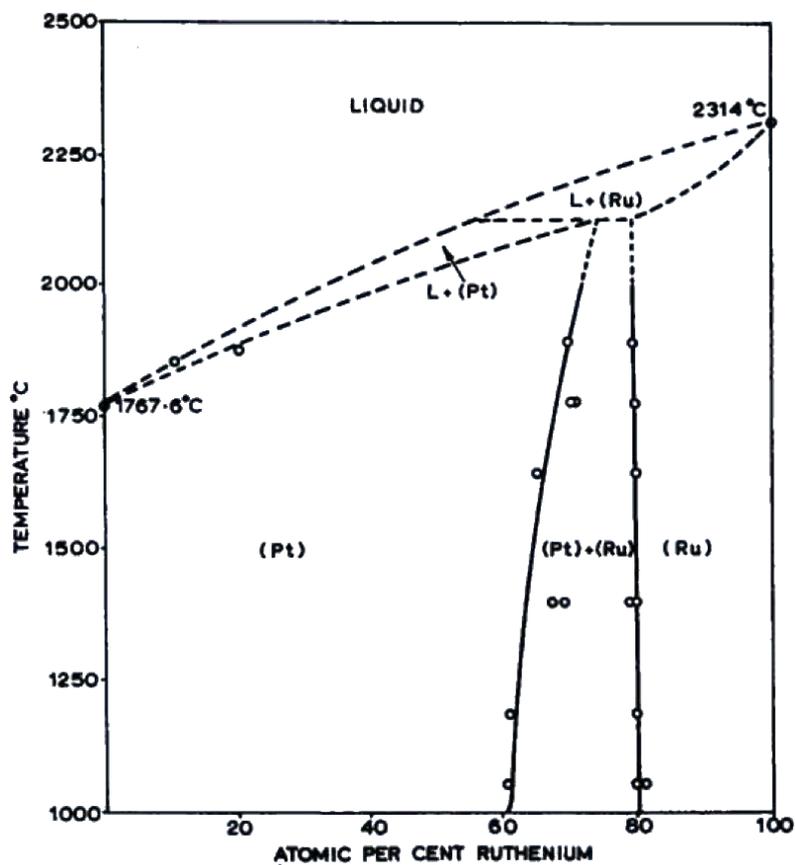


Abbildung A-1: Phasendiagramm Platin-Ruthenium [129].

## Aluminium-Nickel

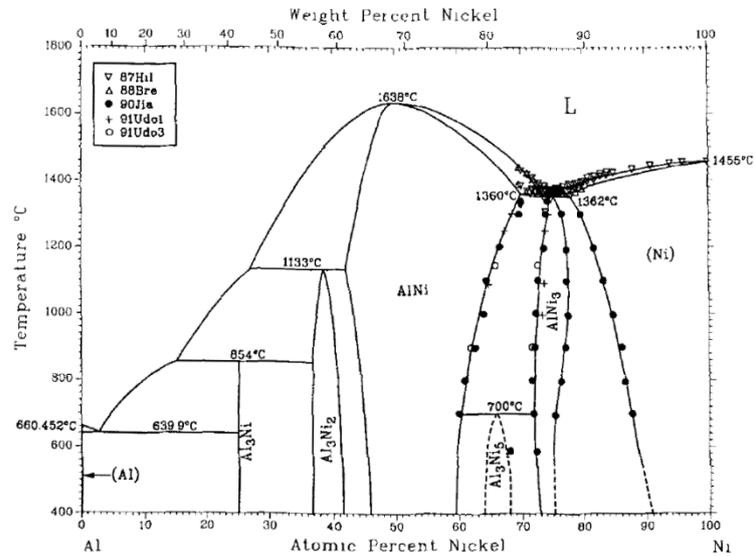


Abbildung A-2: Phasendiagramm Aluminium-Nickel [63]. Referenzen in der Abbildung stammen aus der Originalquelle.

## Nickel-Ruthenium

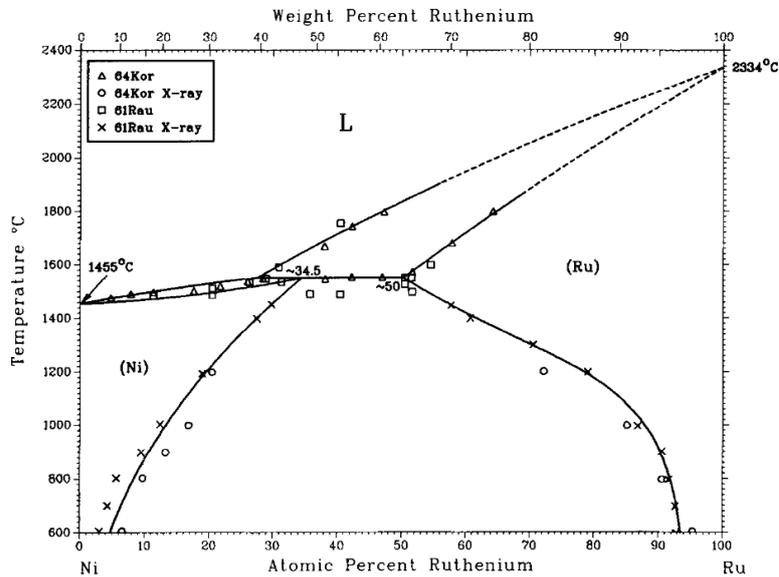


Abbildung A-3: Phasendiagramm Nickel-Ruthenium [98]. Referenzen in der Abbildung stammen aus der Originalquelle.

## Aluminium-Platin

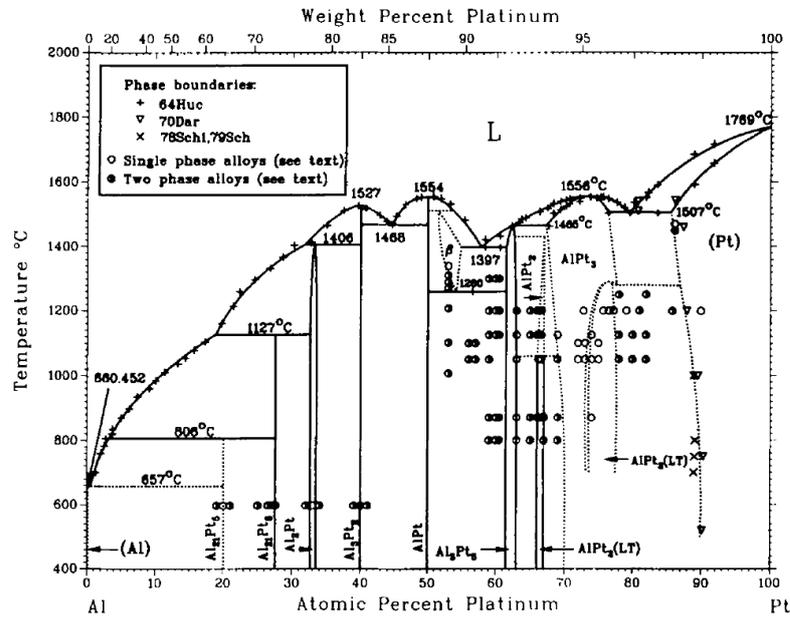


Abbildung A-4: Phasendiagramm Aluminium-Platin [62]. Referenzen in der Abbildung stammen aus der Originalpublikation.

## Titan-Ruthenium

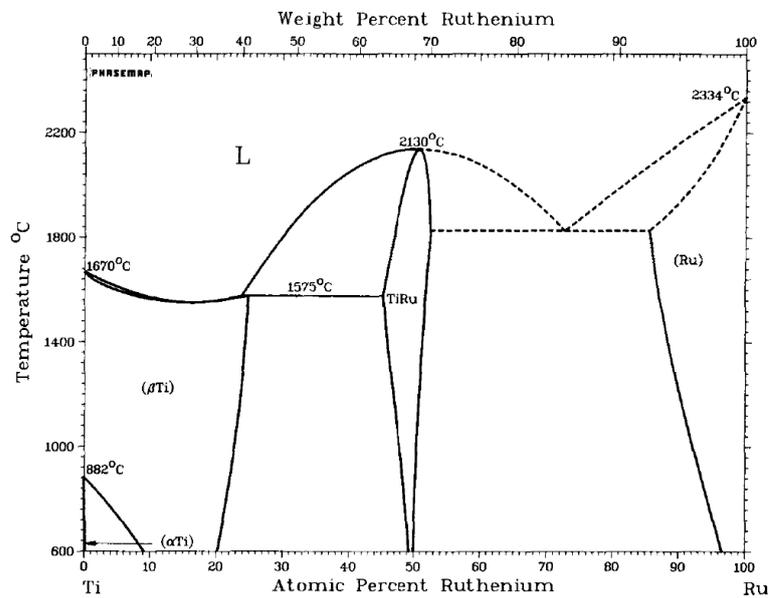


Abbildung A-5: Phasendiagramm Titan-Ruthenium [68].



## Hafnium-Aluminium

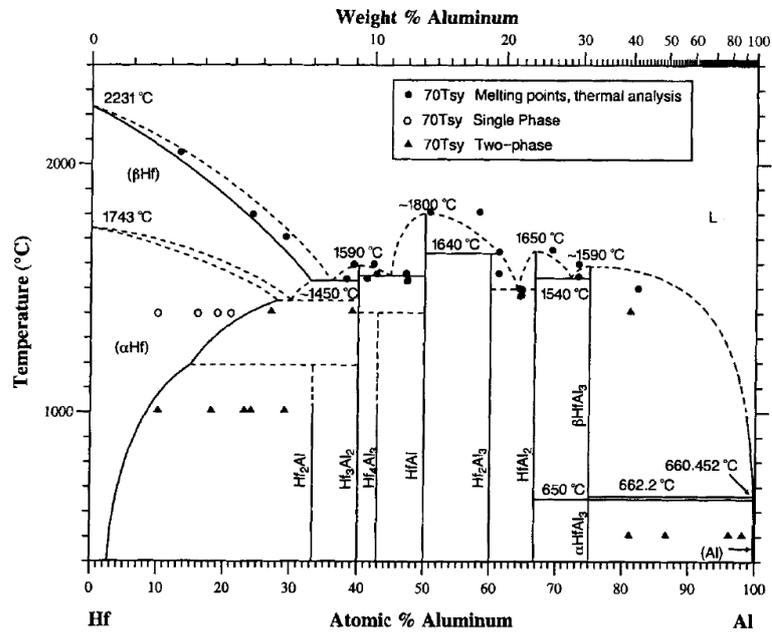


Abbildung A-8: Phasendiagramm Hafnium-Aluminium [222]. Referenzen in der Abbildung stammen aus Originalpublikation.

## Anhang B - Charakterisierungsmethoden

Alle REM-Aufnahmen und FIB-Arbeiten der vorliegenden Arbeit wurden an einer FEI Helios NanoLab 600 REM/FIB-Anlage durchgeführt, ausgestattet mit einer hochauflösenden Elektronenoptik (Schottky-Feldemissionsquelle) und Ga-Ionenstrahl.

EDX-Analysen der Zusammensetzung wurden (wenn nicht anders angegeben) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem stickstofffreien Detektor (EDAX Apollo XV) durchgeführt. Die Auswertung und Quantifizierung nach der ZAF-Methode erfolgt mit der Software EDAX Genesis 6.1.

Für Phasenanalysen mit Transmission Kikuchi Diffraction (TKD), einer Variante von Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD), wurden ein Hochgeschwindigkeitsdetektor (EDAX Hikari) und die Software EDAX OIM Data Collection 7.2.1 eingesetzt. Die Kippung der Probe betrug  $45^\circ$  um die Ausleuchtung des Detektors zu verbessern. Die Aufnahme der Kikuchi-Pattern erfolgte mit 30 kV Beschleunigungsspannung und einem Strahlstrom von 5,5 nA.

Aufnahmen im STEM-Modus (Scanning Transmission Electron Microscopy) erfolgten bei 30 kV Beschleunigungsspannung mit einem Halbleiterdetektor. Die Detektorfläche ist segmentiert in ein zentrales Feld (Bright Field/Hellfeld), ein ringförmiges (Annular Dark Field/Dunkelfeld) und zwölf darum ebenfalls ringförmig angeordnete Segmente, die hier zusammenschaltet wurden (High Angle Annular Dark Field). EDX-Messungen im STEM-Modus erfolgten mit 30 kV Beschleunigungsspannung.

TEM-Analysen wurden mit einem JEOL 2010 Transmissionselektronenmikroskop mit  $\text{LaB}_6$ -Kathode bei 200 kV durchgeführt. Die Blendengröße für lokale Elektronenbeugung (Selected Area Diffraction) lag bei mindestens 180 nm. Die Proben wurden im REM/FIB mittels Zielpräparation hergestellt und gedünnt. Die Bedienung des TEM erfolgte durch Dr.-Ing. Benjamin Bax und Dr.-Ing. Sebastian Suarez vom Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe.

Qualitative Phasenanalyse mit Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction) erfolgte an einem PANalytical X'Pert MRD mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie. Mit programmierbaren Schlitzen und fester Maske wurde eine konstante beleuchtete Fläche, angepasst an die Abmessungen der jeweiligen Probe, eingestellt. Messungen wurden an

freistehenden Proben (as deposited) oder an zerkleinertem Pulver (nach der SHS-Reaktion) auf einem speziell orientierten, schräg geschnittenen Si-Wafer für reduzierten Untergrund („zero diffraction plate“), durchgeführt. Für die Auswertung wurden die Software PANalytical HighScore Plus 4.5 sowie die Datenbanken PDF-2 (Release 2011) und PDF-4+ 2016 der ICDD verwendet.

Thermische Analyse wurde mit dynamischen Differenzkalorimetern (Differential Scanning Calorimetry, DSC) der Modelle Perkin Elmer DSC 8000 und 8500 in Kupferpfannen und unter fließendem Argon (Reinheit > 99,99990 Vol.-%) durchgeführt. Temperatur und Wärmestrom wurden für jede Heizrate separat anhand des Schmelzübergangs von Indium und Zinn und der Phasenumwandlung von  $K_2SO_4$  kalibriert. Die Durchführung der Messungen erfolgte durch Isabella Gallino, Ph.D., vom Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe, Universität des Saarlandes. Für jede Messung wurden 5-10 mg freistehender Reaktivfolie in Kupferpfännchen verwendet.

## Anhang C - Ratenbestimmung

Aus der Zusammensetzung (bestimmt mit EDX) und der Gesamtschichtdicke (bestimmt mit FIB) einer binären Ru/Al-Multischicht können die Dicken der Einzelschichten  $d_i$  und damit die Abscheideraten der Elemente  $\dot{d}_i$  bei der Herstellung berechnet werden.

**Tabelle C-1:** Formelzeichen dieses Abschnitts und ihre Bedeutung.

Formelzeichen	Bedeutung	Berechnung
$N$	Anzahl Bilayer	
$D$	Gesamtdicke	$D = N \times (d_{Al} + d_{Ru})$
$d_i$	Einzelschichtdicke von Element i	$d_i = \dot{d}_i t_i$
$t_i$	Abscheidedauer von Element i je Lage	
$\dot{d}_i$	Abscheiderate von Element i	
$c_i$	Konzentration von Element i in at.-%	
$M_i$	Molare Masse von Element i	
$n_i$	Stoffmenge von Element i	
$\rho_i$	Dichte von Element i	
$A$	Fläche	
$V_i$	Volumen von Element i	
$a_1$	Faktor zur vereinfachten Darstellung	$a_1 = c_{Al}/(1 - c_{Al})$
$a_2$	Faktor zur vereinfachten Darstellung	$a_2 = (\rho_{Ru} M_{Al})/(\rho_{Al} M_{Ru})$

Aus 
$$c_{Al} = n_{Al}/(n_{Al} + n_{Ru})$$

folgt 
$$n_{Al} = c_{Al}/(1 - c_{Al}) \times n_{Ru} = a_1 n_{Ru}$$
  
und 
$$n_{Ru} = n_{Al}/a_1$$

Mit 
$$n_i = V_i \times \rho_i/M_i = A \times d_i \times \rho_i/M_i$$

ergibt sich 
$$d_{Al} \times \rho_{Al}/M_{Al} = a_1 d_{Ru} \times \rho_{Ru}/M_{Ru}$$
  
oder 
$$d_{Al} = a_1 d_{Ru} \times (\rho_{Ru} M_{Al})/(\rho_{Al} M_{Ru}) = a_1 a_2 d_{Ru}$$

Es folgt 
$$D/N = d_{Ru} + d_{Al} = d_{Ru}(1 + a_1 a_2) = \dot{d}_{Ru} t_{Ru} (1 + a_1 a_2)$$

somit 
$$\dot{d}_{Ru} = D / (N \times t_{Ru} (1 + a_1 a_2))$$

und analog 
$$\dot{d}_{Al} = D / (N \times t_{Al} (1 + a_1^{-1} a_2^{-1}))$$

## Anhang D - Berechnung der Mischungsenthalpie

Die Berechnung der Mischungsenthalpien der Flüssigphasen beruht auf der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, die die Enthalpie mit der Freien Enthalpie in Verbindung setzt:

$$H = -T^2 \times \frac{d}{dt} \left( \frac{G}{T} \right) \quad (37)$$

Die Beschreibung der Freien Enthalpie der Flüssigphase folgt nach Beispielen aus der Literatur:

$$G_{mix}^l = G_{ref}^l + G_{ideal}^l + G_{ex}^l \quad (38)$$

Der erste Summand entspricht der anteiligen Mischung der Flüssigphasen der reinen Komponenten. Der zweite Summand stellt die Änderung der Freien Enthalpie aufgrund der Entropieerhöhung nach dem Modell der idealen Lösung dar:

$$G_{ideal}^l = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (39)$$

Der dritte Summand drückt die Exzess-Enthalpie der Mischung aus und beschreibt die Änderung der Freien Enthalpie durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen der verschiedenen Phasen A und B. Zur Beschreibung von flüssigen Mischphasen wird in der Literatur häufig ein Redlich-Kister-Ansatz verwendet [100], [130], [131], [180], [181].

$$G_{ex}^l = x_A x_B L^l \quad (40)$$

mit den Wechselwirkungsparametern  $L^l$

$$L^l = \sum_{i=0}^n (x_A - x_B)^i L_i^l \quad (41)$$

und

$$L_i^l = a_i + b_i T \quad (42)$$

Werte für die Parameter  $a_i$  und  $b_i$  sind in der Literatur zu finden. Das System Ni-Al ist sehr gut erforscht und die thermodynamischen Funktionen von Ansara *et al.* sind allgemein etabliert [100]. Das Pt-Al-System ist weniger gut bekannt und es existieren verschiedene Parametersätze. Sie sind für beide Systeme in Tabelle D-1 zusammengefasst.

**Tabelle D-1:** Redlich-Kister-Wechselwirkungsparameter für die Berechnung der Freien Enthalpie flüssiger Mischphasen Al-Pt und Al-Ni.

Phase	Wechselwirkungsparameter (J/mol)	Quelle
Al-Pt (liquid)	$L_0 = -313474,36 + 21,32T$ $L_1 = 83303,878 - 6,27T$	[180]
	$L_0 = -310000 + 10T$ $L_1 = -40000 - 15T$	[181]
	$L_0 = -260235 - 22,574T$ $L_1 = 132295 - 98,847T$	[130]
	$L_0 = -246324 - 0,506T$ $L_1 = -61241 + 32,061T$ $L_2 = 63347$	[131]
	$L_0 = -207109,28 + 41,31501T$ $L_1 = -10185,79 + 5,8714T$ $L_2 = 81204,81 - 31,95713T$ $L_3 = 4365,35 - 2,51632T$ $L_4 = -22101,64 + 13,16341T$	[100]

Für die Berechnung der Enthalpieänderung des Mischens ergibt sich nach Formel (37)

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{mix}^l &= H_{mixed}^l - H_{unmixed}^l \\
 &= -T^2 \left( \frac{d}{dT} \left( \frac{G_{mixed}^l}{T} \right) - \frac{d}{dT} \left( \frac{G_{unmixed}^l}{T} \right) \right) \\
 &= -T^2 \left( \frac{d}{dT} \left( \frac{G_{ref}^l}{T} + \frac{G_{ideal}^l}{T} + \frac{G_{ex}^l}{T} \right) - \frac{d}{dT} \left( \frac{G_{ref}^l}{T} \right) \right)
 \end{aligned} \tag{43}$$

Der Beitrag der idealen Lösung (Gleichung (39)) verschwindet beim Ableiten, da er nach Division durch die Temperatur nicht mehr von derselben abhängt. Damit reduziert sich die Gleichung auf

$$\begin{aligned}\Delta H_{mix}^l &= -T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{G_{ex}^l}{T} \right) = -T^2 \left( \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{T} \left( x_A x_B \sum_{i=0}^n (x_A - x_B)^i L_i^l \right) \right) \right) \\ &= -T^2 \left( x_A x_B \sum_{i=0}^n (x_A - x_B)^i \frac{d}{dT} \left( \frac{L_i^l}{T} \right) \right)\end{aligned}\quad (44)$$

Die Wechselwirkungsparameter sind lineare Funktionen, so dass gilt:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{L_i^l}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{a_i}{T} + b_i \right) = -\frac{a_i}{T^2}\quad (45)$$

und damit

$$\Delta H_{mix}^l = x_A x_B \sum_{i=0}^n (x_A - x_B)^i a_i\quad (46)$$

## Literaturverzeichnis

- [1] Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion," *Mater. Sci. Reports*, vol. 3, pp. 277–365, 1989.
- [2] A. G. Merzhanov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings," in *First International Symposium on Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, 1988, pp. 9–116.
- [3] R. W. Rice, "Microstructural aspects of fabricating bodies by self-propagating synthesis," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 24, pp. 6533–6541, 1991.
- [4] J. B. Holt and S. D. Dunmead, "Self-heating synthesis of materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 305–334, 1991.
- [5] J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, "Self-propagating high-temperature synthesis," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 23, pp. 6249–6273, 1992.
- [6] J. J. Moore and H. J. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 4–5, pp. 243–273, 1995.
- [7] A. S. Rogachev, "Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 77, no. 1, pp. 21–37, 2008.
- [8] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and S. T. Aruna, "Combustion synthesis in nanostructured reactive systems," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 3, pp. 954–976, May 2015.
- [9] D. P. Adams, "Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 576, pp. 98–128, 2015.
- [10] C. Rossi, K. Zhang, D. Estève, P. Alphonse, P. Tailhades, and C. Vahlas, "Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 16, no. 4, pp. 919–931, 2007.
- [11] A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, "Historical retrospective of SHS: An autoreview," *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.*, vol. 17, no. 4, pp. 242–265, 2008.
- [12] A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, and S. Hwang, "Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications," *Adv. Chem. Eng.*, vol. 24, pp. 79–226, 1998.

- [13] I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, N. P. Novikov, and A. K. Filonenko, "Gasless Combustion of Mixtures of Powdered Transition Metals with Boron," *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 10, no. 1, pp. 2–10, 1974.
- [14] J. J. Moore and H. J. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 4–5, pp. 275–316, 1995.
- [15] E. Ma, C. V. Thompson, L. A. Clevenger, and K. N. Tu, "Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 12, pp. 1262–1264, 1990.
- [16] A. Hadjiafxenti, I. E. Gunduz, C. C. Domanidis, and C. Rebholz, "Spark ignitable ball milled powders of Al and Ni at NiAl composition," *Vacuum*, vol. 101, pp. 275–278, 2014.
- [17] J. D. E. White, R. V. Reeves, S. F. Son, and A. S. Mukasyan, "Thermal Explosion in Al-Ni System: Influence of Mechanical Activation.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 48, pp. 13541–13547, 2009.
- [18] F. Bordeaux and A. R. Yavari, "Ultra rapid heating by spontaneous mixing reactions in metal-metal multilayer composites," *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 8, pp. 1656–1661, 1990.
- [19] A. K. Stover, N. M. Krywopusk, G. M. Fritz, S. C. Barron, J. D. Gibbins, and T. P. Weihs, "An analysis of the microstructure and properties of cold-rolled Ni:Al laminate foils," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 17, pp. 5917–5929, 2013.
- [20] X. Qiu, R. Liu, S. Guo, J. H. Graeter, L. Kecskes, and J. Wang, "Combustion Synthesis Reactions in Cold-Rolled Ni/Al and Ti/Al Multilayers," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 40, no. 7, pp. 1541–1546, 2009.
- [21] J. Ohser and F. Mücklich, "Definition of the basic characteristics," in *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000, pp. 61–62.
- [22] T. P. Weihs, "Self-Propagating Reactions in Multilayer Materials," in *Handbook of Thin Film Process Technology*, D. I. Glocker and S. I. Shah, Eds. IOP Publishig Ltd., 1997.
- [23] J. B. Holt and Z. A. Munir, "Combustion synthesis of titanium carbide: theory and experiment," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 251–259, 1986.
- [24] A. Hadjiafxenti, I. E. Gunduz, T. Kyratsi, C. C. Domanidis, and C. Rebholz, "Exothermic reaction characteristics of continuously ball-milled Al/Ni powder compacts," *Vacuum*, vol. 96, pp. 73–78, 2013.
- [25] J. D. R. Buchanan, T. P. A. Hase, B. K. Tanner, P. J. Chen, L. Gan, C. J. Powell, and W. F. Egelhoff, "Anomalously large intermixing in aluminum-transition-metal bilayers,"

- Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 10, p. 104427, 2002.
- [26] D. P. Adams, M. A. Rodriguez, C. P. Tigges, and P. G. Kotula, "Self-propagating, high-temperature combustion synthesis of rhombohedral AlPt thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 12, pp. 3168–3179, 2006.
- [27] A. J. Gavens, D. Van Heerden, A. B. Mann, M. E. Reiss, and T. P. Weihs, "Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1255–1263, 2000.
- [28] H. C. Yi and J. J. Moore, "Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 1159–1168, 1990.
- [29] A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, and A. S. Mukasyan, "Self-sustained waves of exothermic dissolution in reactive multilayer nano-foils," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 6, p. 063119, 2012.
- [30] J. C. Trenkle, L. J. Koerner, M. W. Tate, S. M. Gruner, T. P. Weihs, and T. C. Hufnagel, "Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 8, pp. 081903–1 – 081903–3, 2008.
- [31] L. Alawieh, O. M. Knio, and T. P. Weihs, "Effect of thermal properties on self-propagating fronts in reactive nanolaminates," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 1, pp. 013509–1 – 013509–14, 2011.
- [32] M. D. Grapes and T. P. Weihs, "Exploring the reaction mechanism in self-propagating Al/Ni multilayers by adding inert material," *Combust. Flame*, vol. 172, pp. 105–115, 2016.
- [33] J. P. McDonald, R. V. Reeves, E. D. Jones, K. A. Chinn, and D. P. Adams, "Effects of oxidation on reaction front instabilities and average propagation speed in Ni/Ti multilayer foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 10, p. 103505, 2013.
- [34] A. S. Rogachev and F. Baras, "Models of SHS: An Overview," *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.*, vol. 16, no. 3, pp. 141–153, 2007.
- [35] R. Armstrong, "Models for Gasless Combustion in Layered Materials and Random Media," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 4, pp. 155–174, 1990.
- [36] L. Alawieh, T. P. Weihs, and O. M. Knio, "A generalized reduced model of uniform and self-propagating reactions in reactive nanolaminates," *Combust. Flame*, vol. 160, no. 9, pp. 1857–1869, 2013.
- [37] A. B. Mann, A. J. Gavens, M. E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, and T. P. Weihs, "Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in

- multilayer foils,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 1178–1188, 1997.
- [38] J. C. Trenkle, J. Wang, T. P. Weihs, and T. C. Hufnagel, “Microstructural study of an oscillatory formation reaction in nanostructured reactive multilayer foils,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 15, p. 153108, 2005.
- [39] J.-C. Gachon, A. S. Rogachev, H. E. Grigoryan, E. V. Illarionova, J.-J. Kuntz, D. Y. Kovalev, A. N. Nosyrev, N. V. Sachkova, and P. A. Tsygankov, “On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 1225–1231, 2005.
- [40] R. V. Reeves and D. P. Adams, “Reaction instabilities in Co/Al nanolaminates due to chemical kinetics variation over micron-scales,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 4, p. 044911, 2014.
- [41] J. P. McDonald, V. C. Hodges, E. D. Jones, and D. P. Adams, “Direct observation of spinlike reaction fronts in planar energetic multilayer foils,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 3, p. 034102, 2009.
- [42] J. P. McDonald, M. A. Rodriguez, E. D. Jones, and D. P. Adams, “Rare-earth transition-metal intermetallic compounds produced via self-propagating, high-temperature synthesis,” *J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 4, pp. 718–727, 2010.
- [43] S. C. Barron, S. T. Kelly, J. Kirchhoff, R. Knepper, K. Fisher, K. J. T. Livi, E. M. Dufresne, K. Fezzaa, T. W. Barbee, T. C. Hufnagel, and T. P. Weihs, “Self-propagating reactions in Al/Zr multilayers: Anomalous dependence of reaction velocity on bilayer thickness,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 22, p. 223517, 2013.
- [44] S. Jayaraman, A. B. Mann, O. M. Knio, D. Van Heerden, G. Bao, and T. P. Weihs, “Modeling Self-Propagating Exothermic Reactions in Multilayer Systems,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 481, pp. 563–568, 1998.
- [45] S. Jayaraman, O. M. Knio, A. B. Mann, and T. P. Weihs, “Numerical predictions of oscillatory combustion in reactive multilayers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 2, p. 800, 1999.
- [46] S. Jayaraman, A. B. Mann, M. Reiss, T. P. Weihs, and O. M. Knio, “Numerical Study of the Effect of Heat Losses on Self-Propagating Reactions in Multilayer Foils,” *Combust. Flame*, vol. 124, no. 1–2, pp. 178–194, Jan. 2001.
- [47] R. J. Hooper, C. G. Davis, P. M. Johns, D. P. Adams, D. Hirschfeld, J. C. Nino, and M. V. Manuel, “Prediction and characterization of heat-affected zone formation in tin-bismuth alloys due to nickel-aluminum multilayer foil reaction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 24, p. 245104, 2015.

- [48] G. M. Fritz, S. J. Spey, M. D. Grapes, and T. P. Weihs, "Thresholds for igniting exothermic reactions in Al/Ni multilayers using pulses of electrical, mechanical, and thermal energy," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, p. 014901, 2013.
- [49] Y. N. Picard, J. P. McDonald, T. A. Friedmann, S. M. Yalisove, and D. P. Adams, "Nanosecond laser induced ignition thresholds and reaction velocities of energetic bimetallic nanolaminates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 10, p. 104104, 2008.
- [50] K. R. Overdeep, K. J. T. Livi, D. J. Allen, N. G. Glumac, and T. P. Weihs, "Using magnesium to maximize heat generated by reactive Al/Zr nanolaminates," *Combust. Flame*, vol. 162, no. 7, pp. 2855–2864, 2015.
- [51] M. E. Reiss, C. M. Esber, D. Van Heerden, A. J. Gavens, M. E. Williams, and T. P. Weihs, "Self-propagating formation reactions in Nb/Si multilayers," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 261, no. 1–2, pp. 217–222, 1999.
- [52] R. Masser, J. Braeuer, and T. Gessner, "Modelling the reaction behavior in reactive multilayer systems on substrates used for wafer bonding," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 24, p. 244311, 2014.
- [53] M. R. Harrison, J. H. Vincent, and H. A. H. Steen, "Lead-free reflow soldering for electronics assembly," *Solder. Surf. Mt. Technol.*, vol. 13, no. 3, pp. 21–38, 2001.
- [54] M. D. Wiemer, J. Braeuer, D. Wünsch, and T. Gessner, "Reactive Bonding and Low Temperature Bonding of Heterogeneous Materials," *ECS Trans.*, vol. 33, no. 4, pp. 307–318, 2010.
- [55] R. Longtin, E. Hack, J. Neuenschwander, and J. Janczak-Rusch, "Benign Joining of Ultrafine Grained Aerospace Aluminum Alloys Using Nanotechnology," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 48, pp. 5812–5816, 2011.
- [56] J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S. J. Spey, M. E. Reiss, O. M. Knio, and T. P. Weihs, "Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 1, pp. 248–256, 2004.
- [57] A. J. Swiston, T. C. Hufnagel, and T. P. Weihs, "Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils," *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 1575–1580, 2003.
- [58] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, Eds., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. ed. ASM International, 1990.
- [59] W.-G. Jung and O. J. Kleppa, "Standard Molar Enthalpies of Formation of MeAl (Me = Ru, Rh, Os, Ir)," *Metall. Trans. B*, vol. 23, no. 1, pp. 53–56, 1992.
- [60] C. Pauly, K. Woll, B. Bax, and F. Mücklich, "The role of transitional phase formation during ignition of reactive multilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 11, p. 113104,

- 2015.
- [61] H. Okamoto, "Al-Pd (Aluminum-Palladium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 24, no. 2, p. 196, 2003.
- [62] A. J. McAlister and D. J. Kahan, "The Al-Pt (Aluminum-Platinum) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, no. 1, pp. 47–51, 1986.
- [63] H. Okamoto, "Al-Ni (Aluminum-Nickel)," *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 2, pp. 257–259, 1993.
- [64] J. C. Schuster and M. Palm, "Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 27, no. 3, pp. 255–277, 2006.
- [65] A. S. Rogachev, A. É. Grigoryan, E. V. Illarionova, I. G. Kanel, A. G. Merzhanov, A. N. Nosyrev, N. V. Sachkova, V. I. Khvesyuk, and P. A. Tsygankov, "Gasless Combustion of Ti–Al Bimetallic Multilayer Nanofolios," *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 40, no. 2, pp. 166–171, 2004.
- [66] F. Stein, C. He, and N. Dupin, "Melting behaviour and homogeneity range of B2 CoAl and updated thermodynamic description of the Al-Co system," *Intermetallics*, vol. 39, pp. 58–68, 2013.
- [67] D. P. Adams, V. C. Hodges, M. M. Bai, E. Jones, M. A. Rodriguez, T. Buchheit, and J. J. Moore, "Exothermic reactions in Co/Al nanolaminates," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 4, p. 043502, 2008.
- [68] J. L. Murray, "The Ru-Ti (Ruthenium-Titanium) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 2, pp. 216–221, 1982.
- [69] L. Topor and O. J. Kleppa, "Thermochemistry of the Intermetallic Compounds RuTi, RuZr, and RuHf," *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 4, pp. 1061–1066, 1988.
- [70] H. Okamoto, "Comment on Hf-Ru (Hafnium-Ruthenium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 15, no. 3, pp. 366–367, 1994.
- [71] N. Novaković, N. Ivanović, V. Koteski, I. Radisavljević, J. Belošević-Čavor, and B. Cekić, "Structural stability of some CsCl structure HfTM (TM = Co, Rh, Ru, Fe) compounds," *Intermetallics*, vol. 14, no. 12, pp. 1403–1410, 2006.
- [72] M. Jahnátek, O. Levy, G. L. W. Hart, L. J. Nelson, R. V. Chepulskii, J. Xue, and S. Curtarolo, "Ordered phases in ruthenium binary alloys from high-throughput first-principles calculations," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 21, p. 214110, 2011.
- [73] J. Wu, S. Liu, Y. Zhan, and M. Yu, "Ternary addition and site substitution effect on B2

- RuHf-based intermetallics: A first-principles study,” *Mater. Des.*, vol. 108, pp. 230–239, 2016.
- [74] H. Okamoto, “The Ru-Zr System (Ruthenium - Zirconium),” *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 2, pp. 225–227, 1993.
- [75] V. N. Eremenko, V. G. Khorujaya, P. S. Martsenyuk, and K. Y. Korniyenko, “The scandium-ruthenium phase diagram,” *J. Alloys Compd.*, vol. 217, no. 2, pp. 213–217, 1995.
- [76] N. Selhaoui and O. J. Kleppa, “Standard enthalpies of formation of scandium alloys, Sc+Me (Me: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), by high-temperature calorimetry,” *J. Alloys Compd.*, vol. 191, no. 1, pp. 145–149, 1993.
- [77] F. Mücklich and N. Ilić, “RuAl and its alloys. Part I. Structure, physical properties, microstructure and processing,” *Intermetallics*, vol. 13, no. 1, pp. 5–21, 2005.
- [78] F. Mücklich, N. Ilić, and K. Woll, “RuAl and its alloys, Part II: Mechanical properties, environmental resistance and applications,” *Intermetallics*, vol. 16, no. 5, pp. 593–608, 2008.
- [79] R. L. Fleischer and R. J. Zabala, “Mechanical Properties of Diverse Binary High-Temperature Intermetallic Compounds,” *Metall. Trans. A*, vol. 21, no. 10, pp. 2709–2715, 1990.
- [80] R. L. Fleischer, R. D. Field, and C. L. Briant, “Mechanical Properties of High-Temperature Alloys of AlRu,” *Metall. Trans. A*, vol. 22, no. 2, pp. 403–414, 1991.
- [81] D. C. Lu and T. M. Pollock, “Low Temperature Deformation and Dislocation Substructure of Ruthenium Aluminum Polycrystals,” *Acta Mater.*, vol. 47, no. 3, pp. 1035–1042, 1999.
- [82] K. Gschneidner, A. Russell, A. Pecharsky, J. Morris, Z. Zhang, T. Lograsso, D. Hsu, C. H. C. Lo, Y. Ye, A. Slager, and D. Kesse, “A family of ductile intermetallic compounds,” *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 587–590, 2003.
- [83] K. Woll, A. Bergamaschi, K. Avchachov, F. Djurabekova, S. Gier, C. Pauly, P. Leibenguth, C. Wagner, K. Nordlund, and F. Mücklich, “Ru/Al Multilayers Integrate Maximum Energy Density and Ductility for Reactive Materials,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 19535, 2016.
- [84] P. J. Bellina, A. Catanoiu, F. M. Morales, and M. Rühle, “Formation of discontinuous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers during high-temperature oxidation of RuAl alloys,” *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 276–286, 2006.
- [85] F. Soldera, N. Ilić, S. Brännström, I. Barrientos, H. Gobran, and F. Mücklich,

- “Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales on Single-Phase RuAl Produced by Reactive Sintering,” *Oxid. Met.*, vol. 59, no. 5, 6, pp. 529–542, 2003.
- [86] M. A. Guitar and F. Mücklich, “Isothermal Oxidation Behaviour of Nanocrystalline RuAl Intermetallic Thin Films,” *Oxid. Met.*, vol. 80, no. 3, pp. 423–436, 2013.
- [87] B. Tryon, T. M. Pollock, M. F. X. Gigliotti, and K. Hemker, “Thermal expansion behavior of ruthenium aluminides,” *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 6, pp. 845–848, 2004.
- [88] M. A. Guitar, E. Ramos-Moore, and F. Mücklich, “The influence of impurities on the formation of protective aluminium oxides on RuAl thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 594, pp. 165–170, 2014.
- [89] K. Woll, R. K. Chinnam, and F. Mücklich, “Thin-Film Synthesis and Cyclic Oxidation Behavior of B2-RuAl,” *MRS Proc.*, vol. 1182, 2008.
- [90] N. Ilić, F. Soldera, and F. Mücklich, “Oxidation behavior of Ru(Al)-RuAl intermetallic eutectics produced by ingot and powder metallurgy,” *Intermetallics*, vol. 13, no. 5, pp. 444–453, 2005.
- [91] H. A. Gobran, N. Ilić, and F. Mücklich, “Effects of particle size and pressure on the reactive sintering of RuAl intermetallic compound,” *Intermetallics*, vol. 12, no. 5, pp. 555–562, 2004.
- [92] K. W. Liu and F. Mücklich, “Thermal Stability of Nano-RuAl Produced by Mechanical Alloying,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 3, pp. 395–403, 2001.
- [93] M. A. Guitar, H. Aboufadi, C. Pauly, P. Leibenguth, S. Migot, and F. Mücklich, “Production of single-phase intermetallic films from Ru-Al multilayers,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 244, pp. 210–216, 2014.
- [94] M. A. Guitar, K. Woll, E. Ramos-Moore, and F. Mücklich, “Study of grain growth and thermal stability of nanocrystalline RuAl thin films deposited by magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 1–8, 2013.
- [95] K. Woll, “Festkörper- und selbstfortschreitende Reaktionen in Multilagen zur RuAl-Dünnschichtsynthese,” Dissertation, Universität des Saarlandes, 2012.
- [96] K. Woll, I. E. Gunduz, C. Pauly, C. C. Dumanidis, S. F. Son, C. Rebholz, and F. Mücklich, “Numerical modeling of self-propagating reactions in Ru/Al nanoscale multilayer foils,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 7, p. 073103, 2015.
- [97] R. Knepper, M. R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O. M. Knio, and T. P. Weihs, “Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 8, p. 083504, 2009.

- [98] P. Nash, "The Ni-Ru (Nickel-Ruthenium) system," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, no. 2, pp. 130–133, 1986.
- [99] S. C. Deevi and V. K. Sikka, "Nickel and iron aluminides: An overview on properties, processing, and applications," *Intermetallics*, vol. 4, no. 5, pp. 357–375, 1996.
- [100] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, and B. Sundman, "Thermodynamic assessment of the Ni-Al system," *J. Alloys Compd.*, vol. 247, no. 1–2, pp. 20–30, 1997.
- [101] Y. Wang, Z. K. Liu, and L. Q. Chen, "Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl, and Ni<sub>3</sub>Al from first-principles calculations," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 9, pp. 2665–2671, 2004.
- [102] D. Shi, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, and T. Li, "First-principles studies of Al-Ni intermetallic compounds," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 10, pp. 2664–2669, 2009.
- [103] K. Morsi, "Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 299, no. 1–2, pp. 1–15, 2001.
- [104] D. Y. Kovalev, N. A. Kochetov, V. I. Ponomarev, and A. S. Mukasyan, "Effect of Mechanical Activation on Thermal Explosion in Ni-Al Mixtures," *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.*, vol. 19, no. 2, pp. 120–125, 2010.
- [105] A. S. Mukasyan, B. B. Khina, R. V. Reeves, and S. F. Son, "Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects," *Chem. Eng. J.*, vol. 174, no. 2–3, pp. 677–686, 2011.
- [106] A. S. Mukasyan, J. D. E. White, D. Y. Kovalev, N. A. Kochetov, V. I. Ponomarev, and S. F. Son, "Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 2, pp. 778–784, 2010.
- [107] A. S. Shteinberg, Y. C. Lin, S. F. Son, and A. S. Mukasyan, "Kinetics of High Temperature Reaction in Ni-Al System: Influence of Mechanical Activation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 20, pp. 6111–6116, 2010.
- [108] S. Chakravorty and D. R. F. West, "The constitution of the Ni-Al-Ru system," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 8, pp. 2721–2730, 1986.
- [109] S. Chakravorty and D. R. F. West, "Phase Equilibria Between NiAl and RuAl in the Ni-Al-Ru-System," *Scr. Metall.*, vol. 19, no. 11, pp. 1355–1360, 1985.
- [110] I. M. Wolff and G. Sauthoff, "Mechanical Properties of Ru-Ni-Al Alloys," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27, no. 5, pp. 1395–1400, 1996.
- [111] A. S. Harte, P. M. Hung, I. J. Horner, N. Hall, L. A. Cornish, and M. J. Witcomb,

- “Comparison of Modeled and Experimental Data for the  $\text{Ni}_x\text{Ru}_{1-x}\text{Al}$  Intermetallic Compound in the Ni-Ru-Al Ternary System,” *Adv. X-ray Anal.*, vol. 39, pp. 747–753, 1997.
- [112] I. J. Horner, N. Hall, L. A. Cornish, M. J. Witcomb, M. B. Cortie, and T. D. Boniface, “An investigation of the B2 phase between AlRu and AlNi in the Al-Ni-Ru ternary system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 264, no. 1–2, pp. 173–179, 1998.
- [113] K. W. Liu, F. Mücklich, W. Pitschka, R. Birringer, and K. Wetzig, “Formation of nanocrystalline B2-structured (Ru,Ni) Al in the ternary Ru-Al-Ni system by mechanical alloying and its thermal stability,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 313, no. 1–2, pp. 187–197, 2001.
- [114] P. Gargano, H. Mosca, G. Bozzolo, and R. D. Noebe, “Atomistic modeling of RuAl and (RuNi)Al alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 6, pp. 695–700, 2003.
- [115] I. Vjunitsky, E. Schönfeld, T. Kaiser, W. Steurer, and V. Shklover, “Study of phase states and oxidation of B2-structure based Al-Ni-Ru-M alloys,” *Intermetallics*, vol. 13, no. 1, pp. 35–45, 2005.
- [116] I. Vjunitsky, P. P. Bandyopadhyay, S. Siegmann, M. Dvorak, E. Schönfeld, T. Kaiser, W. Steurer, and V. Shklover, “Thermophysical properties and deposition of B2 structure based Al-Ni-Ru-M alloys,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 192, no. 2–3, pp. 131–138, 2005.
- [117] H. N. Su and P. Nash, “Enthalpies of formation in the Al-Ni-Ru system by direct reaction synthesis calorimetry,” *J. Alloys Compd.*, vol. 403, no. 1–2, pp. 217–222, 2005.
- [118] B. Tryon and T. M. Pollock, “Experimental assessment of the Ru-Al-Ni ternary phase diagram at 1000 and 1100°C,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, no. 1–2, pp. 266–276, 2006.
- [119] S. N. Prins, R. Arroyave, and Z.-K. Liu, “Defect structures and ternary lattice site preference of the B2 phase in the Al-Ni-Ru system,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 14, pp. 4781–4787, 2007.
- [120] F. Cao and T. M. Pollock, “Creep Deformation Mechanisms in Ru-Ni-Al Ternary B2 Alloys,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 39A, no. 1, pp. 39–49, Nov. 2008.
- [121] S. Hallström, D. Andersson, A. Ruban, and J. Ågren, “Thermodynamic reassessment of the Ni-Ru system and assessment of the Al-Ni-Ru system at 1273–1523 K using ab initio calculations,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 15, pp. 4062–4069, 2008.
- [122] J. Zhu, C. Zhang, W. Cao, Y. Yang, F. Zhang, S. Chen, D. Morgan, and Y. A. Chang, “Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ni-Al-Ru ternary system,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 1, pp. 202–212, 2009.

- [123] F. Cao and T. M. Pollock, "Deformation mechanisms in a Ru-Ni-Al ternary B2 intermetallic alloy," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 8, pp. 2715–2727, 2007.
- [124] B. Tryon, F. Cao, K. S. Murphy, C. G. Levi, and T. M. Pollock, "Ruthenium-Containing Bond Coats for Thermal Barrier Coating Systems," *JOM*, vol. 58, no. 1, pp. 53–59, 2006.
- [125] I. D. Bleskov, E. A. Smirnova, Y. K. Vekilov, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, M. Katsnelson, L. Vitos, I. A. Abrikosov, and E. I. Isaev, "Ab initio calculations of elastic properties of Ru(1-x)Ni(x)Al superalloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, p. 161901, 2009.
- [126] I. D. Bleskov, É. I. Isaev, and Y. K. Vekilov, "Electronic Structure and Ground State Parameters of Ru<sub>1-x</sub>Mex Al Refractory Alloys," *Phys. Solid State*, vol. 52, no. 9, pp. 1803–1809, 2010.
- [127] I. Bleskov, E. Isaev, and Y. Vekilov, "Elastic constants of Ru<sub>100-x</sub>MexAl refractory alloys," *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 3, pp. 242–244, 2011.
- [128] H. O. Mosca, G. Bozzolo, and M. F. del Grosso, "Thermal and physical properties of Al-Ni-Ru-M alloys," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 162, no. 2, pp. 99–105, 2009.
- [129] J. Hutchinson, "Solubility Relationships in the Ruthenium-Platinum System," *Platin. Met. Rev.*, vol. 16, no. 3, pp. 88–90, 1972.
- [130] D. E. Kim, V. R. Manga, S. N. Prins, and Z.-K. Liu, "First-principles calculations and thermodynamic modeling of the Al-Pt binary system," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 35, no. 1, pp. 20–29, 2011.
- [131] X. L. Liu, G. Lindwall, R. Otis, H. Kim, and Z.-K. Liu, "Thermodynamic remodeling of the Al-Pt system towards an assessment of the Al-Ni-Pt system," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 55, pp. 88–102, 2016.
- [132] T. Biggs, P. J. Hill, L. A. Cornish, and M. J. Witcomb, "An Investigation of the Pt-Al-Ru Diagram to Facilitate Alloy Development," *J. Phase Equilibria*, vol. 22, no. 3, pp. 214–218, 2001.
- [133] S. N. Prins, L. A. Cornish, and P. S. Boucher, "Derivation of the liquidus surface projection for the Al-Pt-Ru system from as-cast samples," *J. Alloys Compd.*, vol. 403, no. 1–2, pp. 245–257, 2005.
- [134] V. Raghavan, "Al-Pt-Ru (Aluminum-Platinum-Ruthenium)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 32, no. 6, pp. 564–565, 2011.
- [135] T. K. Nandy, Q. Feng, and T. M. Pollock, "Deformation of a platinum-containing RuAl intermetallic by  $\langle 111 \rangle$  dislocations," *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 8, pp. 1087–1092, 2003.

- [136] F. Cao, T. K. Nandy, D. Stobbe, and T. M. Pollock, "Oxidation of ruthenium aluminide-based alloys: The role of microstructure and platinum additions," *Intermetallics*, vol. 15, no. 1, pp. 34–43, 2007.
- [137] D. Kapush, S. Samuha, L. Meshi, T. Y. Velikanova, and B. Grushko, "Formation of Complex Intermetallics in the Al-Rich Part of Al-Pt-Ru," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 36, no. 4, pp. 327–332, 2015.
- [138] S. Sen, M. Lake, N. Kroppen, P. Farber, J. Wilden, and P. Schaaf, "Self-propagating exothermic reaction analysis in Ti/Al reactive films using experiments and computational fluid dynamics simulation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1490–1498, 2017.
- [139] A. Grytsiv, P. Rogl, H. Schmidt, and G. Giester, "Constitution of the Ternary System Al-Ru-Ti (Aluminum-Ruthenium-Titanium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 24, no. 6, pp. 511–527, 2003.
- [140] R. L. Fleischer, "Substitutional Solutes in AlRu-I. Effects of Solute on Moduli, Lattice Parameters and Vacancy Production," *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, no. 3, pp. 863–869, 1993.
- [141] R. L. Fleischer, "Substitutional Solutes in AlRu-II. Hardening and Correlations with Defect Structure," *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, no. 4, pp. 1197–1205, 1993.
- [142] J. Hohls, P. J. Hill, and I. M. Wolff, "Hardness behaviour in B2 pseudo-binary systems," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 329–331, pp. 504–512, 2002.
- [143] K. B. Povarova, A. E. Morozov, A. A. Drozdov, and N. K. Kazanskaya, "Development of RuAl-based cast alloys," *Russ. Metall.*, vol. 2011, no. 9, pp. 865–874, 2011.
- [144] N. David, T. Benlaharche, J. M. Fiorani, and M. Vilasi, "Thermodynamic modeling of Ru-Zr and Hf-Ru systems," *Intermetallics*, vol. 15, no. 12, pp. 1632–1637, 2007.
- [145] T. Wang, Z. Jin, and J. Zhao, "Thermodynamic Assessment of the Al-Hf Binary System," *J. Phase Equilibria*, vol. 23, no. 5, pp. 416–423, 2002.
- [146] J. A. Dean, Ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. ed. McGraw-Hill, Inc., 1998.
- [147] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90. ed. CRC Press/Taylor and Francis, 2009.
- [148] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, 2. ed. Springer-Verlag London, 2008.
- [149] J. A. Thornton, "High rate thick film growth," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 239–260, 1977.

- [150] H. Okamoto, "Cu-Ru (Copper-Ruthenium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 13, no. 4, p. 440, 1992.
- [151] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, "CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users," *Scanning*, vol. 29, no. 3, pp. 92–101, 2007.
- [152] J. M. Legresy, B. Blanpain, and J. W. Mayer, "Solid-state amorphization in Al-Pt thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 3, no. 5, pp. 884–889, 1988.
- [153] B. Blanpain, L. H. Allen, J.-M. Legresey, and J. W. Mayer, "Solid-state amorphization in Al-Pt multilayers by low-temperature annealing," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 18, pp. 13067–13071, 1989.
- [154] B. Blanpain and L. H. Allen, "Crystallization of solid-state amorphized Al-Pt thin-films," *Thin Solid Films*, vol. 248, no. 2, pp. 257–262, 1994.
- [155] P. Gas, J. Labar, G. Clugnet, A. Kovacs, C. Bergman, and P. Barna, "Initial formation and growth of an amorphous phase in Al–Pt thin films and multilayers: Role of diffusion," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, p. 3899, 2001.
- [156] J. L. Lábár, A. Kovács, P. B. Barna, and P. Gas, "Formation of metastable phases during heat treatment of multilayers in the Al–Pt system," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, p. 6545, 2001.
- [157] Z. Radi, J. L. Lábár, and P. B. Barna, "Diffusion coefficient of Al in metastable, amorphous Al-Pt phase," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 22, p. 3220, 1998.
- [158] R. Pretorius, A. M. Vredenberg, F. W. Saris, and R. de Reus, "Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 7, p. 3636, 1991.
- [159] D. P. Adams, M. A. Rodriguez, J. P. McDonald, M. M. Bai, E. Jones, L. Brewer, and J. J. Moore, "Reactive Ni/Ti nanolaminates," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 9, p. 093505, 2009.
- [160] J. D. Gibbins, A. K. Stover, N. M. Krywopusk, K. Woll, and T. P. Weihs, "Properties of reactive Al: Ni compacts fabricated by radial forging of elemental and alloy powders," *Combust. Flame*, vol. 162, no. 12, pp. 4408–4416, 2015.
- [161] A. M. Brown and M. F. Ashby, "Correlations for diffusion constants," *Acta Metall.*, vol. 28, no. 8, pp. 1085–1101, 1980.
- [162] E. G. Colgan, "A review of thin-film aluminide formation," *Mater. Sci. Reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–44, 1990.

- [163] D. Yang, P. Hodgson, and C. Wen, "The kinetics of two-stage formation of TiAl<sub>3</sub> in multilayered Ti/Al foils prepared by accumulative roll bonding," *Intermetallics*, vol. 17, no. 9, pp. 727–732, 2009.
- [164] E. Illeková, J.-C. Gachon, A. S. Rogachev, H. Grigoryan, J. C. Schuster, A. Nosyrev, and P. Tsygankov, "Kinetics of intermetallic phase formation in the Ti/Al multilayers," *Thermochim. Acta*, vol. 469, no. 1–2, pp. 77–85, 2008.
- [165] A. S. Ramos and M. T. Vieira, "Kinetics of the thin films transformation Ti/Al multilayer→ $\gamma$ -TiAl," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 326–329, 2005.
- [166] A. S. Ramos, R. Calinas, and M. T. Vieira, "The formation of  $\gamma$ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23, pp. 6196–6200, 2006.
- [167] G. Lucadamo, K. Barmak, C. Lavoie, C. Cabral, and C. Michaelsen, "Metastable and equilibrium phase formation in sputter-deposited Ti/Al multilayer thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 12, p. 9575, 2002.
- [168] F. K. Legoues, M. Wittmer, T. Kwok, H. C. W. Huang, and P. S. Ho, "The Microstructure of Transition Metal/Al(Cu) Layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 4, pp. 940–944, 1987.
- [169] R. K. Ball, W. G. Freeman, and A. G. Todd, "Thin film interaction of aluminium and hafnium: Influence of copper and silicon," *Thin Solid Films*, vol. 161, pp. 235–248, 1988.
- [170] E. G. Colgan, C.-Y. Li, and J. W. Mayer, "Void formation in thin Al films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 6, pp. 424–426, 1987.
- [171] E. G. Colgan, C. Li, and J. W. Mayer, "Interfacial reaction-induced morphological instabilities in thin Al/Pt and Al/Pd films," *J. Mater. Res.*, vol. 2, no. 5, pp. 557–567, 1987.
- [172] Z. Radi, P. B. Barna, and J. Lábár, "Kirkendall voids and the formation of amorphous phase in the Al–Pt thin film system prepared by high temperature successive deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 8, pp. 4096–4100, 1996.
- [173] P. Swaminathan, M. D. Grapes, K. Woll, S. C. Barron, D. A. LaVan, and T. P. Weihs, "Studying exothermic reactions in the Ni-Al system at rapid heating rates using a nanocalorimeter," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 14, p. 143509, 2013.
- [174] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Gavens, and T. P. Weihs, "Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub> phase and analysis of its formation," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 13, pp. 3871–3884, 2003.

- [175] K. Barmak, C. Michaelsen, and G. Lucadamo, "Reactive phase formation in sputter-deposited Ni/Al multilayer thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 133–146, 1997.
- [176] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, 1921.
- [177] V. Raghavan, "Al-Ni-Ru (Aluminum-Nickel-Ruthenium)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, no. 3, pp. 277–278, 2009.
- [178] R. Grieseler, T. Welker, J. Müller, and P. Schaaf, "Bonding of low temperature co-fired ceramics to copper and to ceramic blocks by reactive aluminum/nickel multilayers," *Phys. Status Solidi*, vol. 209, no. 3, pp. 512–518, 2012.
- [179] M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato, and W. A. Wakeham, "Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 1, pp. 285–300, 2006.
- [180] K. Wu and Z. Jin, "Thermodynamic Assessment of the Al-Pt Binary System," *J. Phase Equilibria*, vol. 21, no. 3, pp. 221–226, 2000.
- [181] X. G. Lu, B. Sundman, and J. Agren, "Thermodynamic assessments of the Ni-Pt and Al-Ni-Pt systems," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 33, no. 3, pp. 450–456, 2009.
- [182] B. Grushko, D. Kapush, J. Su, W. Wan, and S. Hovmöller, "Al-rich region of Al-Pt," *J. Alloys Compd.*, vol. 580, pp. 618–625, 2013.
- [183] H. Okamoto, "Hf-O (Hafnium-Oxygen)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 29, no. 1, pp. 124–124, 2008.
- [184] A. O'Hara, G. Bersuker, and A. A. Demkov, "Assessing hafnium on hafnia as an oxygen getter," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 18, p. 183703, 2014.
- [185] N. Brodusch, H. Demers, and R. Gauvin, "Nanometres-resolution Kikuchi patterns from materials science specimens with transmission electron forward scatter diffraction in the scanning electron microscope," *J. Microsc.*, vol. 250, no. 1, pp. 1–14, 2013.
- [186] K. V. Manukyan, W. Tan, R. J. Deboer, E. J. Stech, A. Aprahamian, M. Wiescher, S. Rouvimov, K. R. Overdeep, C. E. Shuck, T. P. Weihs, and A. S. Mukasyan, "Irradiation-enhanced reactivity of multilayer Al/Ni nanomaterials," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 11272–11279, 2015.
- [187] E. Besnoin, S. Cerutti, O. M. Knio, and T. P. Weihs, "Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5474–5481, 2002.

- [188] J. Wang, E. Besnoin, O. M. Knio, and T. P. Weihs, "Effects of physical properties of components on reactive nanolayer joining," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 11, p. 114307, 2005.
- [189] S. Gennari, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, and G. Spinolo, "SHS (Self-sustained high-temperature synthesis) of intermetallic compounds: effect of process parameters by computer simulation," *Intermetallics*, vol. 11, no. 11–12, pp. 1355–1359, 2003.
- [190] S. Gennari, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, and G. Spinolo, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Intermetallic Compounds: A Computer Simulation Approach to the Chemical Mechanisms," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 732–738, 2003.
- [191] S. Gennari, F. Maglia, U. Anselmi-tamburini, and G. Spinolo, "Combustion Modes and Reaction Paths of the Self-Sustained High-Temperature Synthesis of Intermetallic Compounds: A Computer Simulation Study of the Effect of Exothermicity," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 50, pp. 19550–19556, 2004.
- [192] S. Gennari, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, and G. Spinolo, "Dynamic behavior in self-propagating high-temperature synthesis of intermetallic compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 413, no. 1–2, pp. 232–238, 2006.
- [193] S. Gennari, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, and Z. A. Munir, "Simulation Study of Wave Propagation Instabilities for the Combustion Synthesis of Transition Metals Aluminides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7144–7152, 2006.
- [194] S. Gennari, U. A. Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, and Z. A. Munir, "A new approach to the modeling of SHS reactions: Combustion synthesis of transition metal aluminides," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 9, pp. 2343–2351, 2006.
- [195] S. Gennari, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, and G. Spinolo, "Modeling the ignition of self-propagating combustion synthesis of transition metal aluminides," *Intermetallics*, vol. 18, no. 12, pp. 2385–2393, 2010.
- [196] O. S. Rabinovich, P. S. Grinchuk, M. A. Andreev, and B. B. Khina, "Conditions for combustion synthesis in nanosized Ni/Al films on a substrate," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 392, no. 1–2, pp. 272–280, 2007.
- [197] I. E. Gunduz, K. Fadenberger, M. Kokonou, C. Rebholz, C. C. Doumanidis, and T. Ando, "Modeling of the self-propagating reactions of nickel and aluminum multilayered foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 074903, 2009.
- [198] M. Salloum and O. M. Knio, "Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: I. Basic formulation," *Combust. Flame*, vol. 157, pp. 288–295, 2010.
- [199] N. Amini-Manesh, S. Basu, and R. Kumar, "Modeling of a reacting nanofilm on a

- composite substrate,” *Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 1688–1697, 2011.
- [200] T. Fiedler, I. V. Belova, S. Broxtermann, and G. E. Murch, “A thermal analysis on self-propagating high temperature synthesis in joining technology,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 251–257, 2012.
- [201] M. J. Cherukara, T. P. Weihs, and A. Strachan, “Molecular dynamics simulations of the reaction mechanism in Ni/Al reactive intermetallics,” *Acta Mater.*, vol. 96, pp. 1–9, 2015.
- [202] A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N. V. Sachkova, M. D. Grapes, T. P. Weihs, and A. S. Mukasyan, “Combustion in reactive multilayer Ni/Al nanofolios: Experiments and molecular dynamic simulation,” *Combust. Flame*, vol. 166, pp. 158–169, 2016.
- [203] F. Rizzi, M. Salloum, Y. M. Marzouk, R.-G. Xu, M. L. Falk, T. P. Weihs, G. Fritz, and O. M. Knio, “Bayesian Inference of Atomic Diffusivity in a Binary Ni/Al System Based on Molecular Dynamics,” *Multiscale Model. Simul.*, vol. 9, no. 1, pp. 486–512, 2011.
- [204] R.-G. Xu, M. L. Falk, and T. P. Weihs, “Interdiffusion of Ni-Al multilayers: A continuum and molecular dynamics study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 16, p. 163511, 2013.
- [205] M. J. Cherukara, K. G. Vishnu, and A. Strachan, “Role of nanostructure on reaction and transport in Ni/Al intermolecular reactive composites,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 7, p. 075470, 2012.
- [206] J. C. Crone, J. Knap, P. W. Chung, and B. M. Rice, “Role of microstructure in initiation of Ni-Al reactive multilayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 14, p. 141910, 2011.
- [207] S. Zhao, T. C. Germann, and A. Strachan, “Atomistic simulations of shock-induced alloying reactions in Ni/Al nanolaminates,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 16, p. 164707, 2006.
- [208] A. Hemeryck, J.-M. Duc  r  , C. Lanthony, A. Est  ve, C. Rossi, M. Djafari Rouhani, and D. Est  ve, “Bottom-up modeling of Al/Ni multilayer combustion: Effect of intermixing and role of vacancy defects on the ignition process,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 20, p. 204301, 2013.
- [209] R. Nikbakht and H. Assadi, “Phase-field modelling of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 4041–4053, 2012.
- [210] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, and P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, 6. ed. Pergamon Press, 1993.
- [211] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens, Eds., *Thermophysical*

*Properties of Matter, Volume 1.* New York: Plenum, 1970.

- [212] C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley, "Thermal Conductivity of the Elements," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 2, p. 279, 1972.
- [213] H. Jopek and T. Streck, "Optimization of the Effective Thermal Conductivity of a Composite," in *Convection and Conduction Heat Transfer*, A. Ahsan, Ed. InTech, 2011, p. 394.
- [214] S. A. Anderson and C. I. Lang, "Thermal Conductivity of Ruthenium Aluminide (RuAl)," *Scr. Mater.*, vol. 38, no. 3, pp. 493–497, 1998.
- [215] F. Kargl, H. Weis, T. Unruh, and A. Meyer, "Self diffusion in liquid aluminium," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 340, p. 012077, 2012.
- [216] J. Braeuer, J. Besser, M. Wiemer, and T. Gessner, "A novel technique for MEMS packaging: Reactive bonding with integrated material systems," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 188, pp. 212–219, 2012.
- [217] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 6. ed. John Wiley & Sons, 2006.
- [218] A. Duckham, S. J. Spey, J. Wang, M. E. Reiss, T. P. Weihs, E. Besnoin, and O. M. Knio, "Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 4, pp. 2336–2342, 2004.
- [219] K. T. Raic, R. Rudolf, A. Todorovic, and I. Anzel, "Multilayered Nano-Foils for Low-Temperature Metal-Ceramic Joining," *Metalurgija*, vol. 14, no. 2, pp. 143–154, 2008.
- [220] Y. N. Picard, D. P. Adams, and S. M. Yalisove, "Femtosecond laser interactions with Co/Al multilayer films," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2005, vol. 850.
- [221] Y. N. Picard, H.-H. Liu, S. J. Spey, J. P. McDonald, D. P. Adams, T. P. Weihs, and S. M. Yalisove, "Cutting Reactive Foils Without Igniting Them (A Femtosecond Laser Machining Approach)," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2004, vol. 800.
- [222] J. L. Murray, A. J. McAlister, and D. J. Kahan, "The Al-Hf (Aluminum-Hafnium) System," *J. Phase Equilibria*, vol. 19, no. 4, pp. 376–379, 1998.