

Intermetallische Dünnschichtwerkstoffe im System Ru-Al-X (X: Cr, Hf, Cu): Konzepte zur gezielten Phasenbildung und Einstellung der Mikrostruktur in nanoskaligen Schichten in der Hochleistungskathodenzerstäubung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

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

angenommene

Dissertation

von

M.Sc. Vincent Ott

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 2025

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich

1. Korreferentin: Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler

2. Korreferent: Prof. Dr. mont. Paul Heinz Mayrhofer

Vorwort

Am Ende dieser langen und manchmal auch herausfordernden Reise möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet und unterstützt haben – beruflich wie privat.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert für die Möglichkeit meine Dissertation am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) anzufertigen. Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich gilt hierbei ein besonderer Dank für seine Rolle als Doktorvater, sowie als Abteilungsleiter der Abteilung für Stoffverbunde und Dünnschichten. Bei Frau Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler und Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Paul Mayrhofer bedanke ich mich herzlichst für die Übernahme des Korreferats. Herzlichen Dank auch an Prof. Dr.-Ing. Frederik Zanger für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein großes Dankeschön adressiere ich natürlich an meine Kolleginnen und Kollegen der Abteilung für Stoffverbunde und Dünnschichten am IAM-AWP. Ohne die vielen ehrlichen Gespräche, den wertvollen fachlichen Austausch – und nicht zuletzt die regelmäßigen Kaffeepausen voller lustiger, aber auch ernster Themen, Erzählungen aus alten Zeiten und Evaluierung der Tagesgeschehnisse – wäre diese Zeit nur halb so schön gewesen. Ihr habt aus einem Arbeitsplatz einen Ort gemacht, an dem man sich wohlfühlen kann, ohne sich verstellen zu müssen. Dafür danke ich euch von Herzen.

Besonders möchte ich mich hier in erster Linie bei den Herren Stefan Zils und Steffen Mumbauer für die fachliche Betreuung an den Beschichtungsapparaturen, sowie der mechanischen Analyse der Dünnschichten bedanken. Dr.-Ing. Klaus Seemann und Dr. rer. nat. Harald Leiste danke ich für die detaillierte Einführung in die Welt der Röntgenbeugung, welche einen Großteil meiner Arbeit ausmacht. Kolja Erbes und Beate Rabsch danke ich für die Unterstützung bei der mikrostrukturellen und chemischen Analyse, sowie Steffen Schweiger für die vielen guten Gespräche.

Nicht zu vergessen sind hier auch die Doktoranden und Techniker der anderen Abteilungen am IAM-AWP, die unzählige Mittagspausen zu einer willkommenen Abwechslung machen und zu schönen Erinnerungen werden ließen

Den Projektpartnern der Universität des Saarlandes, Dr.-Ing. Christoph Pauly und Christian Schäfer danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen, sowie für die Unterstützung bei der Transmissionselektronenmikroskopie. Den Freunden der TU Wien Assistant Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Helmut Riedl-Tragenreif und Dipl.-Ing. Tomasz Wojcik möchte ich ebenso für die Unterstützung bei der Transmissionselektronenmikroskopie, sowie den vielen guten fachlichen Auseinandersetzungen danken.

Mein tiefster Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr.-Ing. Michael Stüber, der mich mit großer fachlicher Kompetenz, klarem Blick und viel Geduld durch die Höhen und Tiefen dieser Arbeit geführt hat. Seine offene Art, seine konstruktive Kritik und seine stetige Motivation haben mich nicht nur wissenschaftlich geprägt, sondern auch persönlich wachsen lassen.

Ganz besonders danke ich meiner Frau Sarah, die in all den Jahren mit viel Geduld, Liebe und Verständnis an meiner Seite stand. Du hast mir den nötigen Raum gegeben aber mich auch stets daran erinnert, worauf es wirklich ankommt. Ohne deine Struktur und deine Planungsfähigkeiten, wäre so manches wahrscheinlich anders gelaufen. Du hast mir mein größtes Glück, unsere Söhne Linus und Felix geschenkt, die mich mit ihrem Lachen und ihrer bedingungslosen Freude immer wieder erinnern, was wirklich im Leben zählt – ihr seid oft mein bester Grund, eine Pause einzulegen. Dass ich in eine Zukunft, mit an meiner Seite schauen darf erfüllt mich mit größtem Glück.

Diese Dissertation ist nicht nur ein Ergebnis wissenschaftlicher Arbeit, sondern auch ein Gemeinschaftswerk all der Menschen, die mich auf diesem Weg begleitet haben. Euch allen gilt mein aufrichtiger Dank.

Karlsruhe, im Oktober 2025

Vincent Ott

Kurzfassung

Die Synthese komplexer, mehrelementiger, metallischer Werkstoffe kann über ein breites Spektrum an potenziellen Prozessrouten realisiert werden, um maßgeschneiderte Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen gezielt einzustellen. Intermetallische Phasen finden dabei vor allem im Bereich der Hochtemperaturwerkstoffe Einsatz, für welche eine Kombination aus hohem Schmelzpunkt, guter Kriechbeständigkeit, hoher Wärmeleitfähigkeit sowie guter Oxidationsbeständigkeit gefordert wird. Die Materialklasse der Aluminide in der kubischen B2-Struktur vereint diese Eigenschaften. Ihr sprödes Werkstoffverhalten bei Raumtemperatur erschwert jedoch eine Verarbeitung und auch eine mögliche Anwendung. Rutheniumaluminid (RuAl) bildet hierbei eine Ausnahme und zeigt aufgrund seiner Versetzungsstruktur ein vergleichsmäßig duktilen Verhalten. Ein Beschichtungsverfahren, wie das Hochleistungskathodenzerstäuben, ermöglicht es Schichtwerkstoffe solcher intermetallischen Phasen mit gezielt einstellbaren Mikrostrukturen zu synthetisieren, um die daraus resultierenden Eigenschaften der Anwendung anzupassen. Die plasmaphysikalischen Randbedingungen der Schichtabscheidung bestimmen dabei maßgeblich das Schichtwachstum sowie die Zusammensetzung der entstehenden Dünnschichten. Wie sich dies im Fall der Abscheidung der RuAl-Phase darstellt, wird anhand der Zerstäubung einer pulvermetallurgischen Ru-Al-Kathode mit einer 50/50 Zusammensetzung, bei unterschiedlichen Prozessgasdrücken und dem Einfluss auf die Bildung der intermetallischen RuAl-Phase, gezeigt. Ein neuer Ansatz zur Bildung komplexer Phasen zeigt, wie die maßgeschneiderte Werkstoffauswahl, die Abscheidung, das nanoskalige Design und eine geeignete Nachbehandlung von Viellagenschichten neue Möglichkeiten der Werkstoff- und Legierungsentwicklung eröffnet. In dieser Arbeit wird dieser innovative Ansatz über die thermisch induzierte Phasenbildung in Viellagenschichten und deren Auswirkung der Modulationslänge auf die Mikrostrukturen der Ausgangszustände sowie auf die auftretende Phasensequenz beschrieben. Nanoskalige Viellagenschichten bieten hier die Möglichkeit über die Einstellung der Grenzflächencharakteristika, der Konzentrationsgradienten sowie der mikrostrukturellen Beschaffenheiten der einzelnen Lagen spezifische Phasen bevorzugt zu bilden, wobei auch metastabile Zustände auftreten können. Verschiedene theoretische und empirische Modelle beschreiben, inwiefern sich diese mikroskopischen Zustände auf die Thermodynamik und Kinetik solcher Schichten auswirken. Grundsätzlich werden thermodynamisch stabile Phasen durch eine Minimierung der freien Enthalpie ΔG gebildet. Die Bildung und das Wachstum von Phasen in Viellagensystemen hingegen wird durch kinetische Aspekte dominiert, wodurch die Phasenbildung nicht über die Annahmen eines thermodynamischen Gleichgewichts getroffen werden können. In diesem Zusammenhang wird demonstriert, wie die Phasenbildung im System Ru-Al durch die gezielte Steuerung der Modulationslänge des Viellagenverbunds eingestellt werden kann. Die Analyse erfolgt unter Anwendung des Verfahrens der in-situ Hochtemperatur-XRD sowie diverser Methoden der Elektronenmikroskopie. Im Rahmen der Untersuchung wurden systematische Phasenbildungssequenzen ermittelt, die von einem mehrstufigen Phasenbildungsprozess für große Doppellagendicken (160 nm) bis zur direkten Phasenbildung der RuAl-Phase

aus der elementaren Viellagenstruktur in nanoskaligen Systemen reicht. Inwiefern sich das Konzept der direkten Phasenbildung auch auf komplexere, ternäre Systeme ausweiten lässt, wird anhand der Teilsubstitution der Ru-Lagen, durch Einbringen einer weiteren Lage des Elements X ($X = \text{Hf}, \text{Cr}, \text{Cu}$) in einem ABC-Lagenaufbau, untersucht. Neben der Änderung der Gesamtzusammensetzung, zeigen die Legierungselemente auch einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur der jeweiligen Lagen im Ausgangszustand. Im Rahmen der sich ausbildenden Phasensequenz während der Wärmenachbehandlung zeigen die Systeme unterschiedliche Charakteristika und Bildungstemperaturen der jeweiligen Phasen. Folglich kann das Legierungselement gezielt zur Steuerung der Phasenbildung beitragen, was insbesondere bei großen Modulationslängen zum Tragen kommt. Es konnte festgestellt werden, dass sich bei nanoskaligen Designs der Viellagenschichten mit hohen Grenzflächenvolumina, flachen Konzentrationsgradienten und kurzen Diffusionswegen eine Tendenz zur bevorzugten Bildung von Phasen mit einfacher Kristallstruktur beobachten lässt. Der Aufbau der Viellagen ermöglicht demnach eine gezielte Unterdrückung der Phasenbildung unerwünschter Zwischenphasen und begünstigt die direkte Keimbildung der B2-Phase. In der Folge können neuartige Werkstoffe in Form ternärer Mischkristalle $(\text{Ru},\text{X})\text{Al}$ mit $X = \text{Hf}, \text{Cr}, \text{Cu}$ in B2 Struktur außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts realisiert werden.

Abstract

The synthesis of complex, multi-element metallic materials can be achieved via a wide range of potential process routes, thus enabling the modification of their properties for a variety of applications. Intermetallic phases are primarily used in the field of high-temperature materials, for which a combination of high melting point, good creep resistance, high thermal conductivity and good oxidation resistance is required. Aluminides in the cubic B2 structure represent a class of materials that combine these properties. However, a disadvantage associated with this material is its brittle material behavior at room temperature, which can impede processing and application in certain instances. Ruthenium aluminide (RuAl) is an exception in this respect, exhibiting comparably ductile behavior due to its dislocation structure. The utilization of a coating process, such as magnetron sputtering, facilitates the synthesis of coating materials with meticulously adjustable microstructures. This enables the adaptation of the resulting properties to the specific requirements of the application. It is evident that the plasma-physical boundary conditions of the coating deposition process exert a substantial influence on both, the coating growth process and the composition of the resulting thin films. The representation of the deposition of the RuAl phase is demonstrated through the sputtering of a powder metallurgical Ru-Al target at varying process gas pressures, elucidating the impact on the formation of the intermetallic RuAl phase. A novel approach to the formation of complex phases, such as the deposition of multilayer coatings, has been developed. This approach demonstrates new possibilities for layer synthesis via the thermally induced phase formation in multilayer coatings. In addition it elucidates the modulation length's effect on the microstructures of the initial states and the occurring phase sequence. Multilayer systems offer the possibility of preferentially forming specific phases by adjusting the interface characteristics, the concentration gradients and the microstructural properties of the individual layers. Metastable states can also occur in such systems. A plethora of theoretical and empirical models have been proposed to describe the extent to which these microscopic states affect the thermodynamics and kinetics of such layers. In principle thermodynamically stable phases are formed by minimizing the free enthalpy ΔG . However, in multilayer systems, kinetic aspects dominate, meaning that phase formation cannot be based on assumptions of thermodynamic equilibrium. In this context, the paper demonstrates how the phase formation in the Ru-Al system can be adjusted by specifically controlling the modulation length of the multilayer composite. The analysis is conducted using the method of in-situ high-temperature XRD analysis and various electron microscopy techniques. As part of the investigation a systematic phase formation sequence was determined, ranging from a multi-step phase formation process for large bilayer thicknesses (160 nm) to a direct phase formation of the RuAl phase from the elementary multilayer structure in nanoscale multilayers. The present study investigates the potential extension of the concept of direct phase formation to more complex ternary systems. This is achieved by partial substitution of the Ru layers through the introduction of a further layer of element X (X=Hf, Cr, Cu) within an ABC-layer-structure. In addition to the change in the overall composition, the alloying elements also have a clear influence on the

microstructure of the respective layers in the initial state. The systems demonstrate varying characteristics and formation temperatures for the respective phases, which are components of the phase sequence that is established during the post-heat treatment process. Consequently, the alloying element can specifically contribute to controlling the phase formation, which is particularly important for long modulation lengths. It was found that nanoscale multilayer designs with high interfacial volumes, flat concentration gradients and short diffusion paths tend to favor the formation of phases with a simple crystal structure. The structure of the multilayers therefore enables a targeted suppression of the phase formation of undesired intermediate phases and favors the direct nucleation of the B2 phase. As a result, novel materials in the form of ternary solid solutions of a (Ru,X)Al type in the B2-structure can be realized outside the thermodynamic equilibrium.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	i
Kurzfassung	iii
Abstract.....	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xxv
Abkürzungsverzeichnis.....	xxvii
1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung	1
2 Werkstoffauswahl und Grundlagen der Phasenbildung	3
2.1 Intermetallische Phasen	3
2.2 Übergangsmetallaluminide.....	6
2.2.1 Die intermetallische γ -TiAl-Phase.....	8
2.2.2 Die intermetallische β -NiAl-Phase.....	10
2.2.3 Die intermetallische α_2 -FeAl-Phase	11
2.3 Synthese intermetallischer Phasen	13
2.4 Übergangsmetallaluminide als Dünnschichtwerkstoffe.....	15
2.5 Das System Ru-Al	20
2.5.1 Die intermetallische Phase RuAl.....	21
2.5.2 Mechanische Eigenschaften der RuAl-Phase	22
2.5.3 Oxidationsverhalten der RuAl-Phase.....	23
2.5.4 Synthese von RuAl-Werkstoffen.....	25
2.5.5 Ternäre Ru-Al-X (X=Hf, Cr, Cu) Legierungen	28
3 Kathodenzerstäuben und Grundlagen des Schichtwachstums.....	35
3.1.1 Magnetron Kathodenzerstäuben	39
3.1.2 Hochfrequenzwechselstrom Kathodenzerstäuben	41
3.1.3 Nukleation und Schichtwachstum	42
3.2 Konzepte für den Aufbau von Schichten	45
3.3 Thermisch induzierte Phasenbildung in nanoskaligen metallischen Viellagensystemen	48
3.3.1 Modelle zur Beschreibung der thermisch induzierten Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten.....	50
4 Experimentelle Grundlagen	57
4.1 Methodik und Systematik der Schichtsynthese	57
4.1.1 Einlagenschichten im System Ru-Al.....	59

4.1.2	Synthese binärer Ru/Al-Viellagenschichten	60
4.1.3	Synthese ternärer Ru-Al-X (X=Hf, Cr, Cu) Viellagenschichten	61
4.2	Methodik und Systematik der Schichtanalyse	62
4.2.1	Phasenidentifikation mittels Röntgendiffraktometrie	62
4.2.2	Mikrostrukturanalyse mittels Elektronenmikroskopie.....	69
4.2.3	Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse.....	73
4.2.4	Charakterisierung mechanischer Eigenschaften mittels Mikroindentation 74	
5	Ergebnisse.....	79
5.1	Ruthenium- und Aluminium-Einlagenschichten	79
5.2	Ru-Al-Einlagenschichten	86
5.2.1	Mikrostruktur der RuAl Einlagenschichten.....	89
5.2.2	Mechanische Eigenschaften	93
5.3	Thermisch induzierte Phasenbildung in binären Ru/Al-Viellagenschichten.....	96
5.3.1	Mikrostruktur der binären Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand 96	
5.3.2	Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten binären Ru/Al- Viellagenschichten.....	100
5.4	Thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten 119	
5.4.1	Mikrostruktur der ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand	120
5.4.2	Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten	127
5.5	Thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten 148	
5.5.1	Mikrostruktur der ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand	149
5.5.2	Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten.....	155
5.6	Thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten 166	
5.6.1	Mikrostruktur der ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand	167
5.6.2	Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten.....	173
6	Diskussion.....	183
6.1	RuAl-Einlagenschichten.....	183
6.2	Binäre Ru/Al Viellagenschichten.....	188
6.3	Ternäre Hf/Ru/Al Viellagenschichten	195

6.4 Ternäre Cr/Ru/Al Viellagenschichten	199
6.5 Ternäre Cu/Ru/Al Viellagenschichten.....	203
6.6 Betrachtungen zur Abscheidung von Viellagenschichten	207
6.7 Grenzflächeneffekte	208
7 Zusammenfassung und Ausblick	211
Literaturverzeichnis	213
Anhang.....	230
Publikationsliste	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Vortragsliste	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Lebenslauf	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Die drei Bindungstypen. a Ionenbindung am Beispiel MgO mit dem Übergang von Mg-Elektronen zu den O-Atomen. b Kovalente Bindung, am Beispiel Diamant mit gemeinsamen Elektronen benachbarter Atome. c Metallische Bindung am Beispiel von Li mit freien Elektronen. (nach [1, S. 35]) 3
Abbildung 2.2:	Erreicht die Fermi-Kugel mit E_F die Grenze der Brillouinzone für die Kristallstruktur α , so nimmt die Dichte N der noch in dieser Brillouinzone unterzubringenden Elektronen stark ab. Zum Einbau in die nächste Brillouinzone muss die zusätzliche Energie ΔE_α aufgebracht werden. Dagegen ist für Kristallstruktur π eine höhere Dichte möglich, ohne die nächste Brillouinzone zu besetzen. Bei Überschreiten bestimmter Valenzelektronenkonzentrationen werden daher Gitter mit größeren Brillouinonen energetisch günstiger [3, S. 158] 5
Abbildung 2.3:	Elementarzelle der a) B2-, b) L1 ₀ - und c) L1 ₂ -Struktur. Die blauen und grünen Kugeln stellen Atome unterschiedlicher Elemente dar. Die orangene Ebene in a) und b) ist parallel zur Basalebene angeordnet und zeigt die Anordnung der grünen Atome in der kubischen Elementarzelle..... 7
Abbildung 2.4:	Mittelteil des binären Ti-Al-Phasendiagramms und die entsprechenden Gefüge. Die jeweils linke Seite zeigt ein Lichtmikroskopisches Bild (polarisiertes Licht) und die rechte Seite ein Rasterelektronenmikroskopisches Bild (Rückstreuungselektronen-Kontrast). Die schattierten Bereiche im Phasendiagramm zeigen die Basis für technische (TiAl)-Basislegierungen (A) und die Temperaturbereiche für die thermomechanische Verarbeitung und die nachfolgenden Wärmebehandlungen. (1) Strangpressen; (2) Walzen; (3) Schmieden; (4) superplastische und konventionelle Warmumformung von Blechwerkstoffen; (5) Wärmebehandlungen: (i) Glühen oberhalb von T_α und anschließende Abkühlung mit mäßigen Raten \rightarrow es bilden sich vollständig lamellare Gefüge (T4); (ii) knapp unterhalb von $T_\alpha \rightarrow$ nahezu lamellare Gefüge (T3); (iii) zwischen T_e und $T_\alpha \rightarrow$ Duplex-Gefüge. Mit variierendem Volumenanteil lamellarer Körner (T2); (iii) nahe bei $T_e \rightarrow$ nahezu Gamma-Gefüge; (6) Abflachung und eigenspannungsreduzierende Wärmebehandlung für γ (TiAl)-Bleche nach dem Walzen (Primärglühen). T_α : Transus Temperatur; T_e : Eutektoidtemperatur [14, S. 355] 9

Abbildung 2.5:	Verhältnis zwischen der freien Bildungsenthalpie der Produktphase und seiner Wärmekapazität bei 298 K, aufgetragen gegen die adiabatische Reaktionstemperatur [54].....	15
Abbildung 2.6:	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Doppellagendicke in binären exothermen Viellagensystemen [72, S. 200].....	19
Abbildung 2.7:	Phasendiagramm des Al-Ru-Systems nach Mücklich und Ilıc [79]	21
Abbildung 2.8:	Abhängigkeit des Gitterparameters der RuAl-Phase vom Al-Gehalt im gleichgewichtsgeglühten Ru-Al-System bei Raumtemperatur [85] ...	22
Abbildung 2.9:	Wärmeausdehnungskoeffizienten von Materialien, die in Wärmedämmschichten verwendet werden, in Abhängigkeit von der Temperatur [93]	24
Abbildung 2.10:	STEM-Aufnahme einer oxidierten RuAl-Dünnschicht auf Al ₂ O ₃ -Substrat. Die Probe wurde bei 900 °C für 50 min an Luft oxidiert [99]	25
Abbildung 2.11:	Isothermer Schnitt des ternären Al-Ru-Hf-Systems bei 800 °C nach [121]	31
Abbildung 2.12:	Isotherme Schnitte des ternären Al-Ru-Cr-Systems bei 1100 °C (links) und 1500 °C (rechts) nach [129]	32
Abbildung 2.13:	Partieller isothermer Schnitt von Al-Cu-Ru bei 890 °C. Die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen sind durch die durchgezogenen Kreise (bestätigtes Gleichgewicht) und den offenen Kreis (Gleichgewicht nicht erreicht) gekennzeichnet. Die Schmelze ist mit L bezeichnet. Die vorläufigen Verbindungslinien sind durch gestrichelte Linien dargestellt, die vorläufigen Phasengrenzen durch gepunktete Linien. (Aus [134])	34
Abbildung 3.1:	Beispielhafte Darstellung von Prozessen beim planaren Diodenzerstäuben: a Ionisation durch Elektronenstoß, b ioneninduzierte Elektronenemission an der Kathode, c elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode, d Zerstäubung durch Ionenbeschuss, e Umwandlungsprozess: schnelles Argonion + langsames Argonatom → schnelles Argonatom + langsames Argonion [137, S. 95].....	36
Abbildung 3.2:	Stoßkaskade im Kristallgitter des Targets in Folge eines Ionenbeschusses mit unterschiedlichen Elektronenenergien (nach [142, S. 16]).....	37
Abbildung 3.3:	Schematischer Aufbau eines Magnetrons zur Kathodenzerstäubung mit Argon als Prozessgas. Die roten Linien unterhalb des Targets stellen die Feldlinien der magnetischen Flussdichte dar. Sowohl die Spannungsquelle (hochfrequente Wechselspannung oder	

	Gleichspannung) als auch das Potential des Substrats (Substratvorspannung oder Erdung) können eingestellt werden.....	40
Abbildung 3.4:	Strukturzonenmodell nach Anders: Die verallgemeinerte homologe Temperatur T^* , und der normierte Energiefluss E^* sind im Verhältnis zur Nettodicke t^* der entstehenden Schichten aufgetragen. Die Grenzen zwischen den Zonen sind fließend und dienen nur der Veranschaulichung. Die Zahlen auf den Achsen dienen der Orientierung - die tatsächlichen Werte hängen vom Material und vielen anderen Bedingungen ab. Abbildung und Beschreibung nach [149]	43
Abbildung 3.5:	Rückstreuелеktronenbild (Rasterelektronenmikroskop) eines Querschnitts eines makroskopischen Ni/Ti-Diffusionspaares, das 196 h lang bei 850 °C geglüht wurde. ThO ₂ -Partikel wurden als inerte Markierungen zwischen den beiden Diffusionselementen verwendet [177]	49
Abbildung 3.6:	Diagramm der effektiven Bildungswärme (ΔH_{eff}) für die Bildung der jeweiligen Verbundphasen (oben) und das Phasendiagramm (unten) für das Cr-Si-System. Jedes Dreieck des Diagramms der effektiven Bildungswärme repräsentiert die Energie, die als Funktion der Konzentration während der Bildung einer bestimmten Chromsilicid-Phase freigesetzt wird. Ein gestricheltes Dreieck zeigt eine nicht kongruente Phase an, da sie im Fall der Silizide Schwierigkeiten bei der Keimbildung haben (nach [186])	54
Abbildung 4.1:	Querschnitt des Rezipienten der in dieser Arbeit verwendeten Kathodenzerstäubungsanlage von Typ Leybold Z550.....	57
Abbildung 4.2:	Draufsicht des Rezipienten mit drei verfügbaren Kathodenpositionen, der darunterliegenden Lochblende (gestreift) sowie dem darunter befindlichen Substratteller (gepunktet) mit Substrat.	58
Abbildung 4.3:	Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers in der Bragg-Brentano-Anordnung	63
Abbildung 4.4:	Exemplarischer Messaufbau einer röntgenographischen Polfiguranalyse. Bei fixem Einstrahlwinkel Θ der Röntgenquanten, wird die Probe systematisch um den Winkel ψ verkippt und für jeden Winkel ψ die Intensität über den Azimutwinkel ϕ aufgetragen.	67
Abbildung 4.5:	Querschnitt der Hochtemperatur in-situ Heizkammer des Typs HTK 1200N der Firma Anton-Paar	68
Abbildung 4.6:	Zeitlicher Verlauf der Temperatur während einer in-situ Hochtemperatur Röntgenbeugungsanalyse.	69
Abbildung 4.7:	Schematische Kraft-Eindringkurve mit der plastischen (h_{plast}), elastischen (h_{elast}) und maximalen (h_m) Eindringtiefe. Die	

	Kontaktsteifigkeit S entspricht der Steigung von h_{elast} . Die Integrale Fläche der plastischen Formänderungsarbeit ist in hellgrau, die der elastischen Formänderungsarbeit in dunkelgrau eingefärbt.	76
Abbildung 5.1:	Sekundärelektronen-Aufnahme in einem REM der Oberfläche einer Ru-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde	81
Abbildung 5.2:	Hellfeld-STEM-Aufnahme in einem REM der Querschnittsfläche einer Ru-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde	82
Abbildung 5.3:	Röntgendiffraktogramm einer Ru-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem einkristallinen Si-Substrat abgeschieden wurde sowie die korrespondierenden normierten Referenzwerte der hdp Ru-Phase nach <i>ICDD PDF Ru 00-006-0663</i> (schwarzen gestrichelten Linien)	83
Abbildung 5.4:	Sekundärelektronen-Aufnahme in einem REM der Oberfläche einer Al-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde	84
Abbildung 5.5:	STEM-Aufnahme im HAADF-Modus in einem REM der Querschnittsfläche einer Al-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde	85
Abbildung 5.6:	Röntgendiffraktogramm einer Al-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Al-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem einkristallinen Si-Substrat abgeschieden wurde sowie die korrespondierenden normierten Referenzwerte der hdp Ru-Phase nach <i>ICDD PDF Al 00-004-0787</i> (gestrichelte schwarze Linien).....	86
Abbildung 5.7:	Betrag der negativen Targetspannung (rot) und die Aufwachsrate (schwarz) der Ru-Al-Schichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks während eines Beschichtungsprozesses unter Verwendung des Ru-Al-Targets bei einer Targetleistung von 250 W im Gleichspannungsbetrieb (nach [198])	87
Abbildung 5.8:	Elementare Zusammensetzung der metallischen Anteile der Ru-Al-Schichten in Abhängigkeit des verwendeten Ar-Drucks bei einer Gleichspannungsleistung von 250 W (nach [198])	88
Abbildung 5.9:	Röntgendiffraktogramme von Ru-Al Dünnschichten die bei 250 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Al-Target bei verschiedenen Ar-Gasdrücken auf einem einkristallinen Saphir-Substrat abgeschieden	

	wurde, sowie die korrespondierenden Referenzwerte der Reflexlagen der B2 RuAl-Phase nach <i>ICDD PDF RuAl 04-003-2136</i> 89
Abbildung 5.10:	Verschiebung der Beugungsreflexe der (110)-Netzebenen der Ru-Al-Schichten, abgeschieden bei variierenden Ar-Prozessgasdrücken zwischen 0,1 und 2,0 Pa, in Relation zum theoretisch erwarteten Beugungswinkel der (110)-Netzebene gemäß der Referenz <i>ICDD PDF RuAl 04-003-2136</i> (schwarze gestrichelte Linie) 90
Abbildung 5.11:	Berechneter Gitterparameter a der abgeschiedenen Ru-Al-Schichten in Abhängigkeit des Ar-Prozessgasdruckes, berechnet aus der Lage des (110)-Beugungsreflexes der B2 RuAl-Phase anhand der Ergebnisse der XRD-Analyse (nach [198])..... 91
Abbildung 5.12:	TEM-Untersuchung eines Probenquerschnitts einer RuAl-Dünnschichtprobe (Dünnschichtabscheidung bei 250 W und 0,4 Pa Argon). (a) Hellfeldbild, (b) Dunkelfeldbild an einem (110)-Beugungsreflex, (c) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (c), (d) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (d). Aus [198]..... 92
Abbildung 5.13:	TEM-Untersuchung eines Probenquerschnitts einer RuAl-Dünnschichtprobe (Dünnschichtabscheidung bei 250 W und 2, Pa Argon). (a) Hellfeldbild, (b) Dunkelfeldbild an einem (110)-Beugungsreflex, (c) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (c), (d) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (d). Aus [198]..... 93
Abbildung 5.14:	Indentations-Härte (H_{IT} , schwarz) und reduzierter E-Modul (E_r , rot) der RuAl-Einlagenschichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks während der Beschichtung (nach [198])..... 94
Abbildung 5.15:	Gesamte Verformungsarbeit und die jeweiligen plastischen und elastischen Anteile der Deformation während der Indentation der RuAl-Dünnschichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks während der Beschichtung (nach [198])..... 95
Abbildung 5.16:	Röntgendiffraktogramme der Ru-Al Viellagenschichten mit variierenden Doppellagendicken von 160 nm, 80 nm, 40 nm, 20 nm und 10 nm sowie Indizierung der Beugungsreflexe von Netzebenen der konstituierenden Metalle (entsprechend den korrespondierenden Referenzwerten der hcp Ru-Phase (blau) sowie der kfz Al-Phase (gelb)) 98
Abbildung 5.17:	2-dimensionale Polfiguren des (002) Beugungsreflexes der Ru-Phase in binären Ru/Al-Viellagenschichten mit variierenden Doppellagendicken von 160 nm, 80 nm, 40 nm, 20 nm und 10 nm 99

Abbildung 5.18:	In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	101
Abbildung 5.19:	In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 80 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	103
Abbildung 5.20:	In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	104
Abbildung 5.21:	a HAADF STEM-Abbildung und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm am Übergang von Substrat zur Schicht (nach [199]).....	106
Abbildung 5.22:	a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm und b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199]).....	106
Abbildung 5.23:	a HAADF STEM-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm die bei 400 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])	107
Abbildung 5.24:	a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm wärmenachbehandelt bei 400 °C b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])	108
Abbildung 5.25:	a STEM-Dunkelfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm die bei 650 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])	109
Abbildung 5.26:	a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm wärmenachbehandelt bei 650 °C und b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])	109
Abbildung 5.27:	In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 20 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	110
Abbildung 5.28:	In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	112
Abbildung 5.29:	a HAADF STEM-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang und b TEM Hellfeld Abbildung Schicht/Substrat-Übergang am Übergang von Substrat zur Schicht und c in der Mitte der Schicht einer Ru/Al-	

	Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm (nach [199])	114
Abbildung 5.30:	a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])	115
Abbildung 5.31:	a HAADF STEM-Abbildung und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm die bei 400 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])	116
Abbildung 5.32:	a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm wärmenachbehandelt bei 400 °C b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])	116
Abbildung 5.33:	a HAADF STEM-Abbildung und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm die bei 650 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])	117
Abbildung 5.34:	a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm wärmenachbehandelt bei 650 °C b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])	118
Abbildung 5.35:	schematischer Aufbau einer periodischen Wiederholeinheit mit Dreilagendicke λ im System Hf/Ru/Al	120
Abbildung 5.36:	Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase ..	121
Abbildung 5.37:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebene der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebene der hdp Hf-Phase und c der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase ..	122
Abbildung 5.38:	Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase ..	123
Abbildung 5.39:	Röntgendiffraktometrie bei niedrigen Intensitäten der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase ..	124
Abbildung 5.40:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase und c des Satellitenreflexes bei 46,36° ..	125

Abbildung 5.41:	Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase ..	126
Abbildung 5.42:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase b der theoretischen Reflexlage (002)-Netzebenen der hdp Hf-Phase und c der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase.....	127
Abbildung 5.43:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	128
Abbildung 5.44:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht bei niedrigen Intensitäten mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C.....	129
Abbildung 5.45:	Ausschnitte der Entwicklung der Beugungsreflexe während der Wärmenachbehandlung zwischen 25 °C und 650°C der a/b (111)-Netzebenen der Al-Phase, c der (002)-Netzebenen der Hf-Phase und d/e der (002)-Netzebenen der Ru-Phase und. In den Diffraktogrammen ist die theoretische Reflexlage gemäß den verwendeten Referenzen durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet.....	131
Abbildung 5.46:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C	132
Abbildung 5.47:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C.	133
Abbildung 5.48:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C.	135
Abbildung 5.49:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 600 °C bis 1000 °C	136
Abbildung 5.50:	In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C	137
Abbildung 5.51:	Hellfeld-Aufnahme a der gesamten Viellagenschicht b des substratnahe Bereichs c in der Schichtmitte d des oberflächennahen Bereichs, einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf	139
Abbildung 5.52:	a HRTEM-Aufnahme am Schicht/Substrat-Übergang b FFT-Darstellung aus a, c vergrößerter HRTEM-Ausschnitt aus a, d die FFT-Darstellung	

	aus c einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf.....	140
Abbildung 5.53:	a HAADF-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang b Dunkelfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, c SAED-Analyse einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Hf und Ru des gezeigten Bildausschnitts	141
Abbildung 5.54:	a Hellfeld-Aufnahme der gesamten Viellagenschicht b SAED-Analyse aus a, c HRTEM-Abbildung in der Schichtmitte, d die FFT-Darstellung aus c einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 650 °C	143
Abbildung 5.55:	a Hellfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang b Dunkelfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, c vergrößerter Ausschnitt des weißen Rechtecks der Dunkelfeld-Abbildung in b, einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 650 °C, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Hf und Ru des gezeigten Bildausschnitts.....	144
Abbildung 5.56:	a Hellfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, b SAED der Abbildung a, c HRTEM-Aufnahme am Schicht/Substrat-Übergang, d FFT-Analyse von (c) einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C	146
Abbildung 5.57:	a HAADF- und b Hellfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagen mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Hf und Ru des gezeigten Bildausschnitts	147
Abbildung 5.58:	schematischer Aufbau einer periodischen Wiederholeinheit mit Dreilagendicke λ im System Cr/Ru/Al	149
Abbildung 5.59:	Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Cr Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der krz Cr-Phase sowie der kfz Al-Phase	150
Abbildung 5.60:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke,	

	der a (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase sowie c der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase	151
Abbildung 5.61:	Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Cr Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der krz Cr-Phase sowie der kfz Al-Phase	152
Abbildung 5.62:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase sowie c der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase	153
Abbildung 5.63:	Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Cr Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der krz Cr-Phase sowie der kfz Al-Phase	154
Abbildung 5.64:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase sowie c der (110)- Netzebenen der krz Cr-Phase	155
Abbildung 5.65:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	156
Abbildung 5.66:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C	157
Abbildung 5.67:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C.	158
Abbildung 5.68:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C	159
Abbildung 5.69:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C für einen 2-Theta-Winkelbereich von 40° bis 43°	160
Abbildung 5.70:	a Hellfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, b Hellfeld-Abbildung mit höherer Auflösung am Schicht/Substrat-Übergang, c HRTEM-Aufnahme am Schicht/Substrat-Übergang, d SAED-Analyse aus a e FFT-Analyse von (c) einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr	161
Abbildung 5.71:	a HAADF- und b) Dunkelfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Cr und Ru des gezeigten Bildausschnitts.	162

Abbildung 5.72:	a Hellfeld-Abbildung der gesamten Viellagenschicht, b SAED-Analyse aus a c Hellfeld-Abbildung der Schichtmitte, b SAED-Analyse aus c, einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C	163
Abbildung 5.73:	HAADF- und b) Dunkelfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Cr und Ru des gezeigten Bildausschnitts	164
Abbildung 5.74:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C.	165
Abbildung 5.75:	schematischer Aufbau einer periodischen Wiederholeinheit mit Dreilagendicke λ im System Cu/Ru/Al.....	167
Abbildung 5.76:	Röntgendiffraktometrie der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der kfz Cu-Phase sowie der kfz Al-Phase.....	168
Abbildung 5.77:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebene der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase.....	169
Abbildung 5.78:	Röntgendiffraktometrie der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der kfz Cu-Phase sowie der kfz Al-Phase	170
Abbildung 5.79:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebene der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase.....	171
Abbildung 5.80:	Röntgendiffraktometrie der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der kfz Cu-Phase sowie der kfz Al-Phase	172
Abbildung 5.81:	2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke, der a (111)-Netzebene der kfz Al-Phase b der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase.....	173
Abbildung 5.82:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	174

Abbildung 5.83:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C.....	175
Abbildung 5.84:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C für einen 2-Theta Winkelbereich von 40° bis 43°	176
Abbildung 5.85:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	177
Abbildung 5.86:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C	178
Abbildung 5.87:	Normierte in-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C für einen 2-Theta Winkelbereich von 28 bis 45°	179
Abbildung 5.88:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C	180
Abbildung 5.89:	In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C	181
Abbildung 6.1:	Mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit des Ar-Gasdrucks für die Elemente Al (blau) und Ru (grün). Die gestrichelte Linie stellt den Abstand zwischen Target und Substrat des Beschichtungsexperiments dar.....	185
Abbildung 6.2:	Beispielhafte Darstellung einer Doppellage aus Ru und Al mit einer Doppellagendicke von 10 nm. Die hellblaue Zone beschreibt eine Interdiffusionszone in Folge einer Wärmenachbehandlung. Der hellgrüne Kreis zeigt einen Keim mit einem kritischen Keimbildungsradius $r_{krit} >$ als die Dicke der Interdiffusionszone.	194
Abbildung 6.3:	Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in binären Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160, 80, 40, 20 und 10 nm.....	195
Abbildung 6.4:	Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160, 40 und 10 nm.....	199
Abbildung 6.5:	Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160, 40 und 10 nm.*Schichten bei 550 °C abgeplatzt	203

Abbildung 6.6:	Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160 nm, 40 nm und 10 nm	207
Abbildung 7.1:	Binäres Phasendiagramm des Systems Ti-Al nach [239]	230
Abbildung 7.2:	Binäres Phasendiagramm des Systems Al-Ni nach [240]	231
Abbildung 7.3:	Binäres Phasendiagramm des Systems Fe-Al nach [241]	231
Abbildung 7.4:	Binäres Phasendiagramm des Systems Hf-Al nach [242]	232
Abbildung 7.5:	Binäres Phasendiagramm des Systems Hf-Ru nach [243]	233
Abbildung 7.6:	Binäres Phasendiagramm des Systems Al-Cr nach [244]	234
Abbildung 7.7:	Binäres Phasendiagramm des Systems Cr-Ru nach [126]	235
Abbildung 7.8:	Binäres Phasendiagramm des Systems Al-Cu nach [132]	236
Abbildung 7.9:	Binäres Phasendiagramm des Systems Ru-Cu nach [131]	236

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Ausgewählte Eigenschaften von intermetallischen Phasen in der L10- und B2-Struktur [13, 17, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]	13
Tabelle 4-1:	Prozessparameter der Dünnschichtabscheidung von einem 50/50 Ru/Al-Target bei einer Gleichspannungs-Leistung von je 250 W	60
Tabelle 4-2:	Systematik der binären Viellagenschichten im System Ru/Al	61
Tabelle 4-3:	Systematik der ternären Viellagenschichten in den Systemen X/Ru/Al (X=Hf, Cr, Cu)	62
Tabelle 5-1:	Experimentelle Lagendicken innerhalb einer Modulationsperiode in Viellagenschichten des Systems Hf/Ru/Al	120
Tabelle 5-2:	Experimentelle Lagendicken innerhalb einer Modulationsperiode in Viellagenschichten des Systems Cr/Ru/Al	148
Tabelle 5-3:	Experimentelle Lagendicken innerhalb einer Modulationsperiode in Viellagenschichten des Systems Cu/Ru/Al	166

Abkürzungsverzeichnis

IAM	Institut für Angewandte Materialien
B	Halbwertsbreite einer Beugungsreflexion
BFS	Bozzolo-Ferrante-Smith
c	Stoffkonzentration
c_{eff}	effektive Stoffkonzentration
D_{hkl}	Kristallitgröße der Kristallite in (hkl)-Orientierung
d_{hkl}	Netzebenenabstand der hkl Ebene im reziproken Raum
e	Elementarladung von Elektronen
E_{α}	maximale Fermi-Energie einer Phase α
E_r	reduzierter E-Modul
F_{max}	maximal aufgebrachte Kraft in der Indentation
ΔG	freie Enthalpie
H	Härte
hdp	hexagonal-dichtest gepackt
H_{eff}	effektive Bildungsenthalpie
HV	Vickers-Härte
K	Korrekturfaktor
k_B	Boltzmann-Konstante
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
m_A	Atommasse einer Atomsorte A
m_e	Elektronenmasse
n_e	Elektronendichte

n_R	Ordnung der Reflektion in der Bragg'schen Gleichung
p	Druck
r_A	Atomradius einer Atomsorte A
REM	Rasterelektronenmikroskop
r_{Larmor}	Larmor-Kreisradius
R_p	Streckgrenze
S	Kontaktsteifigkeit
SHS	self-propagating high-temperature synthesis
T_e	Elektronentemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_m	Schmelztemperatur
v_e	Elektronengeschwindigkeit
W_{elas}	elastische Formänderungsarbeit
W_{plast}	plastische Formänderungsarbeit
W_{total}	gesamte Formänderungsarbeit
Y	Zerstäubungsausbeute
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
γ^*	Grenzflächenenergie
γ	Oberflächenenergie
ΔH_f	Bildungsenthalpie
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie
E	Dehnung
ϵ_0	elektrische Dielektrizitätskonstante des Vakuums
Θ_{hkl}	2-Theta-Winkel einer Beugungsreflexion der (hkl)-Ebene
κ	Gradientenenergieterm
λ	Wellenlänge

λ_D	Debye-Länge
σ	Stoßquerschnitt zerstäubter Teilchen

1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Die Anforderungen an Konstruktionswerkstoffe mit Eigenschaften, welche den Einsatz unter hoch beanspruchenden Bedingungen erlauben, steigen mit den generellen Herausforderungen an die Leistungsfähigkeit von Mikroelektronikbauteilen oder Maschinen. Je nach Anwendungsfall müssen mehrere werkstofftechnische Kriterien erfüllt werden, um die Bauteilsicherheit unter variablen Bedingungen zu gewähren. Wenn es um maßgeschneiderte Werkstofflösungen für solch hoch beanspruchte Anwendungen geht, haben intermetallische Aluminide, wie NiAl, TiAl oder FeAl, in den letzten Jahrzehnten in verschiedenen Bereichen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Anwendungen von Hochleistungswerkstoffen auf der Grundlage neuartiger Ni-Superlegierungen und TiAl-Legierungen sind beispielsweise in der Luftfahrtindustrie Stand der Technik. Sie sind für ihre interessanten Eigenschaftsprofile bekannt, welche hohe Schmelzpunkte, mechanische Festigkeit, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit vereinen. Dadurch stellen sie einen Übergang zwischen rein metallischen und keramischen Werkstoffen dar. Die betrachteten Systeme sind dabei meist komplex, und innerhalb eines Systems können vielfältige Materialkonstitutionen und Mikrostrukturen vorkommen, mit meist engen Homogenitätsbereichen. Diese Ordnungsphasen zeichnen sich durch eine systematische Anordnung der verschiedenartigen Atome zweier oder mehrerer Elemente in ihrem jeweils spezifischen Kristallsystem aus, was hohe Bindungskräfte mit teilweise kovalentem Charakter begünstigt. Dies führt bei Betrachtung der mechanischen Eigenschaften in vielen Fällen zu einem spröden Versagensverhalten und nur geringer plastischer Dehnung, was deren Verarbeitung mittels gängiger Formgebungsverfahren erschwert. Dadurch bedingt kommen sie meist als Zusatzstoffe in mehrphasigen Verbundwerkstoffen vor und verbessern die Festigkeit und Temperaturbeständigkeit von hochbelasteten Bauteilen. Neben der teilweise schlechten Verarbeitbarkeit, stellt aber auch die Synthese dieser Werkstoffe einen entscheidenden Faktor für die Anwendung dar. Gängigerweise werden intermetallische Phasen in Form von Ausscheidungen durch eine thermische Nachbehandlung erzeugt, wie im Fall von Nickel-Basis-Superlegierungen. Dabei steht die Bildung der gewünschten Ordnungsphase im Vordergrund und muss gezielt gesteuert und für die jeweilige Anwendung angepasst werden. Schon in Bauteilen mit großen Volumina werden heutzutage häufig metastabile Zustände, fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht erzeugt, um die Eigenschaften maßzuschneidern. Mit kleiner werdenden Werkstoffdimensionen entfernt man sich zunehmend von einem Gleichgewichtssystem in Richtung komplexer mikro- oder nanoskaliger Werkstoffe. PVD-Beschichtungen bilden hier die untere Grenze der Skalierbarkeit des Gefüges und zeichnen sich in vielen Fällen durch metastabile Zustände sowohl im Hinblick auf die Thermodynamik aber auch der Kinetik aus. Die Vorgänge während einer thermischen Wärmenachbehandlung, aber auch einer thermischen Beanspruchung in einer potenziellen Anwendung, müssen daher umfassend verstanden werden, um ein Bauteilversagen zu vermeiden. Die Beschreibung dieser Zustände beruht jedoch

hauptsächlich auf empirischen Modellen und bedarf ausführlicher wissenschaftlicher Kontemplation.

Untersuchungen solch mikrostruktureller Änderungen sind immer an ein Materialsystem geknüpft, welches im wissenschaftlichen, aber auch im technischen Interesse steht. Unter den intermetallischen Phasen sind vor allem Vertreter mit einfach Kristallsystemen, wie $L1_0$, $L1_2$ oder der B2-Struktur, von Interesse. Die Übergangsmetall-Aluminide bilden dabei die anwendungstechnisch relevanteste Gruppe und finden trotz ihres spröden Werkstoffverhaltens vielerorts Einsatz. Eine Ausnahmestellung nimmt hier die RuAl-Phase ein, welche aufgrund ihres atomaren Aufbaus eine vergleichsweise hohe Raumtemperaturduktilität aufweist, wodurch sich neue Anwendungsfelder für dieses Material eröffnen. Neben den rein mechanischen Eigenschaften, sind oftmals das Oxidationsverhalten sowie die thermische Stabilität von großer Bedeutung, vor allem im Hinblick auf Anwendungen im Hochtemperaturbereich. RuAl verknüpft all diese Eigenschaften und ist somit ein geeigneter Kandidat für neuartige Werkstoffe mit hohem Anspruchsprofil.

In dieser Arbeit soll die thermisch induzierte Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten binärer und ternärer Systeme gezielt untersucht sowie die entstehenden nanoskaligen Gefüge in einen Zusammenhang mit deren mechanischen und protektiven Eigenschaften gebracht werden. Ein Kernthema stellt hier die Abhängigkeit des Wärme- und Stofftransports vom Design sowie den gewählten Dimensionen des Viellagenverbundes dar. Die Diffusionsvorgänge und ihre treibenden Kräfte werden in hohem Maße von den Abmessungen beeinflusst, wodurch sich neuartige Phasen, Legierungen und Mikrostrukturen erzeugen lassen. Ein wesentlicher Bestandteil ist das gezielte Grenzflächendesign von nanoskaligen metallischen Viellagenschichten, deren werkstoffwissenschaftlicher Beschreibung der Mikrostruktur und der Grenzflächen im Ausgangszustand sowie in Folge einer Wärmenachbehandlung. Als Modellsystem dient hier das binäre Ru-Al-System, aus welchem grundlegende Ansätze zur Gestaltung der Grenzflächen zwischen beiden Materialien (kohärente, teilkohärente oder inkohärente Grenzflächen) abgeleitet werden können. Durch die systematische Untersuchung der Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen, während des Schichtabscheidens mittels Hochleistungskathodenzerstäubung, können gezielt Randbedingungen für das Kristallwachstum der jeweiligen Schichtmaterialien (Korngrößen, Kristallorientierungen, texturiertes Wachstum, polykristallines Wachstum) ermittelt werden. Diese Zusammenhänge sollen, im Hinblick auf die sich ausbildende Mikrostruktur in Verbindung mit der thermischen Nachbehandlung, in Beziehung gesetzt werden. Dies soll in der Folge als Grundlage für die Untersuchung des Einflusses eines Legierungselements X ($X = \text{Hf}, \text{Cr}, \text{Cu}$) auf die Ausbildung der Mikrostruktur, während der Abscheidung als auch der thermisch induzierten Phasenbildung, dienen und in Form einer ABC-Stapelfolge in den Viellagenverbund eingebracht werden. Die Legierungselemente wurden dabei unter werkstoffwissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgewählt, sodass sowohl Änderungen hinsichtlich der Keimbildung und des Schichtwachstums möglich sind, aber auch Auswirkungen auf die Phasenbildung zu erwarten sind. Daraus soll ein generelles Modell für die Legierungsbildung in ternären oder höherwertigen Stoffsystemen über die thermisch induzierte Phasenbildung von nanoskaligen Viellagenschichten erarbeitet werden.

2 Werkstoffauswahl und Grundlagen der Phasenbildung

2.1 Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen zeichnen sich durch ihre besonderen Bindungsverhältnisse zwischen den metallischen Atomen mit definierten stöchiometrischen Verhältnissen zwischen zwei oder mehr Metallen aus. Die atomare Bindungsart, lässt sich dabei weder den rein metallischen noch den kovalenten oder heteropolaren Bindungen zuordnen, welche in Abbildung 2.1 gezeigt sind. Die Ausbildung eines spezifischen Bindungstyps wird dabei maßgeblich durch die Elektronenkonfiguration, die Elektronegativität sowie den Atomdurchmesser der konstituierenden Elemente der jeweiligen Phase beeinflusst. Wie die schematische Darstellung zeigt, sind heteropolare Ionenbindungen charakteristisch für einen vollständigen Austausch der Elektronen und große Unterschiede der Elektronegativitäten, wodurch hohe Bindungskräfte entstehen (a). Kovalente Bindungen sind durch eine atomare Konfiguration gekennzeichnet, in welcher sich die Atomrümpfe die Valenzelektronen temporär teilen (b), wohingegen sich die metallische Bindung durch ein charakteristisches Bindungskonzept auszeichnet, das auf einer kollektiven Delocalisation von Valenzelektronen zwischen den positiven Atomrümpfen basiert.

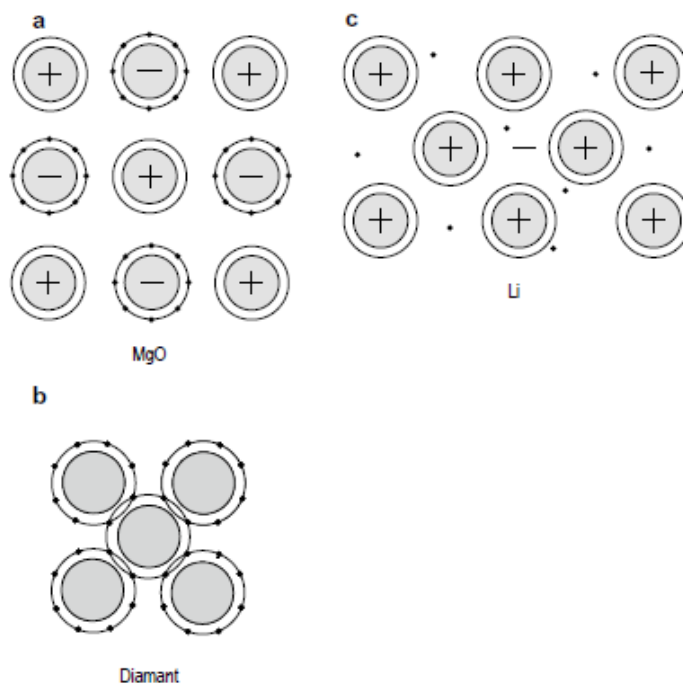


Abbildung 2.1: Die drei Bindungstypen. **a** Ionenbindung am Beispiel MgO mit dem Übergang von Mg-Elektronen zu den O-Atomen. **b** Kovalente Bindung, am Beispiel Diamant mit gemeinsamen Elektronen benachbarter Atome. **c** Metallische Bindung am Beispiel von Li mit freien Elektronen. (nach [1, S. 35])

Die resultierenden Eigenschaften der hybriden Bindungscharakteristik intermetallischer Phasen wurden sich schon seit jeher zunutze gemacht, um Werkstoffe mit besonderen Eigenschaftsprofilen zu synthetisieren. Heutzutage werden diese hauptsächlich für hochbeanspruchte Bauteile im Bereich der Elektronik, Luft- und Raumfahrttechnik oder Verfahrenstechnik verwendet. Die Bandbreite an intermetallischen Phasen reicht dabei von Phasen mit guter elektrischer Leitfähigkeit (CuAu) bis hin zu hochfesten Phasen für Anwendungen im Hochtemperaturbereich. Zu den prominenten Vertretern zählen die Hume-Rothery-Phasen (beispielsweise NiAl), die Laves-Phasen (beispielsweise MgZn₂), die Heusler-Verbindungen (beispielsweise Ni₂MnGa) und die Zintl-Phasen. Diese finden in verschiedenen Applikationen von Struktur- bis hin zu Funktionswerkstoffen breite Beachtung. Ihre herausragenden Eigenschaften – wie hohe Festigkeit, thermische Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und außergewöhnliche magnetische oder elektronische Charakteristika – prädestinieren sie für den Einsatz in Hochleistungsanwendungen wie Magneten, Thermoelektrika, Katalysatoren und Turbinenschaufeln. Bis heute gibt es über 5000 bekannte intermetallische Phasen allein in den binären Systemen des Periodensystems. Viele dieser Systeme weisen wiederholende Charakteristika hinsichtlich der auftretenden Phasen innerhalb eines binären Systems auf, was zu einer Klassifizierung nach bestimmten Strukturmerkmalen geführt hat. Die wichtigsten Vertreter dieser Klassen werden im Folgenden behandelt:

Hume Rothery-Phasen

Die Hume-Rothery-Phasen werden anhand ihrer Valenzelektronenkonzentration (VEK) eingeteilt, welche das Verhältnis der Valenzelektronen e und der Anzahl an Atom a innerhalb einer Elementarzelle darstellt und weisen einen überwiegend metallischen Bindungscharakter auf. Häufig wird hier eine spezifische Phasensequenz mit steigendem Anteil der zweiten Komponente beobachtet. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt nicht in strukturellen Aspekten, sondern rührt von der Wertigkeit der Valenzelektronenkonzentration [2]. Erreicht diese einen kritischen Wert, konkreter gesagt: erreicht die maximale Fermi-Energie einer Phase α (E_α) durch Zulegen eines höherwertigen Elements die Grenze einer Brillouin-Zone, wird diese Phase instabil. Energetisch ist es nun meist günstiger eine andere Struktur mit größerer Brillouinzone anzunehmen, anstatt die Energielevel der 2. Brillouin-Zone zu besetzen (s. Abbildung 2.2). Dadurch kommt es zu einer charakteristischen Abfolge von Phasen gemäß dem Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen $e/a = 3/2$ (β -Phase, kubisch primitiv oder ζ -Phase hdp), $21/13$ (γ -Phase oder $7/4$ ϵ -Phase) [3].

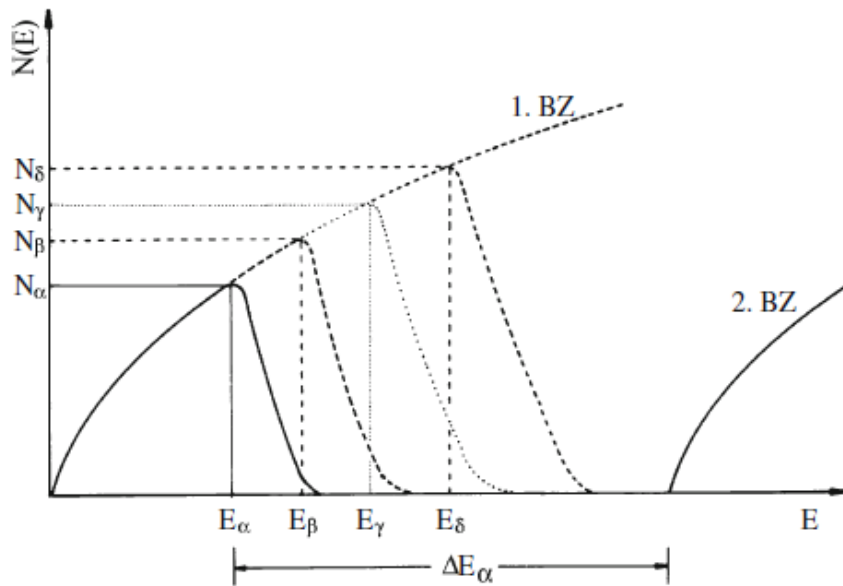


Abbildung 2.2: Erreicht die Fermi-Kugel mit E_α die Grenze der Brillouinzone für die Kristallstruktur α , so nimmt die Dichte N der noch in dieser Brillouinzone unterzubringenden Elektronen stark ab. Zum Einbau in die nächste Brillouinzone muss die zusätzliche Energie ΔE_α aufgebracht werden. Dagegen ist für Kristallstruktur π eine höhere Dichte möglich, ohne die nächste Brillouinzone zu besetzen. Bei Überschreiten bestimmter Valenzelektronenkonzentrationen werden daher Gitter mit größeren Brillouinonen energetisch günstiger [3, S. 158]

Laves-Phasen

Laves-Phasen hingegen werden anhand der Atomradien der beteiligten Elemente und der daraus resultierenden maximalen Packungsdichte gebildet. Diese besitzen eine Zusammensetzung des Typs AB_2 bei einem Atomradienverhältnis von ca. 1,225, woraus sich eine sehr hohe theoretische Raumerfüllung von 74 % ergibt. Die Kristallstruktur wird hier anhand der Stapelfolge der jeweils dichtest gepackten Ebenen der verschiedenen Elemente bestimmt. Demnach entsteht entweder ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) oder hexagonales Kristallsystem (hdp). Solche strukturbedingten intermetallischen Phasen können auch als Interstitutionsphasen auftreten, vorausgesetzt eines der beteiligten Elemente besitzt einen wesentlich kleineren Atomradius und kann dadurch die entstehenden Lücken im Kristallgitter der anderen Spezies besetzen. Diese sogenannten Hägg-Phasen weisen einen Atomradienunterschied $< 0,6$ auf und treten vor allem in Karbiden und Nitriden auf, aber auch in Verbindungen mit Halbmetallen, wodurch sie noch zu den intermetallischen Phasen gezählt werden [4].

Zintl Phasen

Einen weiteren wichtigen Vertreter intermetallischer Phasen stellen die Zintl-Phasen dar, welche gemäß der chemischen Wertigkeit der konstituierenden Elemente gebildet werden. Aufgrund der stark unterschiedlichen Polarität kommt es zu einem vermehrt heteropolaren Bindungscharakter mit salzartigen Kristallgittern. Die Stärke der Atombindungen und damit die Stabilität der Phase ist dabei abhängig vom Unterschied der Elektronegativitäten. Zwischen der 3. und 4. Hauptgruppe der Elemente im Periodensystem befindet sich die sogenannte Zintl-

Grenze. Grundvoraussetzung ist demnach, dass jeweils eines der beteiligten Elemente links dieser Grenze mit geringer Wertigkeit und Elektronegativität und eines rechts dieser Grenze angesiedelt ist. Die daraus resultierenden Verbindungen sind streng stöchiometrisch und meist vom Typ AB mit einer Steinsalzgitterstruktur oder AB_2 -Verbindungen mit einem Flussspatgitter [3].

Die Bildung dieser intermetallischen Phasen ist eng mit ihrer thermodynamischen Stabilität und Kinetik verbunden. Erstere hängt stark von der elektronischen Struktur der beteiligten Elemente, ihrer Valenzelektronenkonfiguration sowie von der jeweiligen Gitterenergie und den chemischen Bindungsanteilen ab. Grundsätzlich wird die Phasenbildung, wie auch für andere kristalline Werkstoffe, durch thermodynamische Triebkräfte gesteuert, die aus der Minimierung der freien Energie eines Systems resultieren. Intermetallische Phasen weisen häufig eine negative Mischungsenthalpie ($\Delta H_{mix} < 0$) auf, was auf starke chemische Bindungen zwischen den beteiligten Elementen hinweist. Dies ist besonders bei Phasen mit ausgeprägter elektronischer Wechselwirkung, wie Laves-Phasen, der Fall. Die Entropie, genauer gesagt, die Konfigurationsentropie, spielt bei diesen geordneten Phasen hingegen eine untergeordnete Rolle, da die atomare Ordnung die Anzahl der möglichen Mikrozustände einschränkt. Hierdurch entstehen in vielen Fällen kongruent schmelzende Phasen, die bis zu hohen Temperaturen stabil sind. Gleichzeitig resultiert der atomar geordnete Zustand in meist engen Phasengebieten mit strenger Stöchiometrie, was die Diffusion sowie Phasenübergänge und somit die kinetische Möglichkeit zur Synthese dieser Phasen beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass selbst wenn eine Phase thermodynamisch stabil ist, ihre Bildung durch langsame Diffusionsprozesse oder hohe Aktivierungsbarrieren für die Keimbildung, gehemmt werden kann. Die Diffusionskinetik ist demnach ein zentraler Faktor, der die Bildung intermetallischer Phasen beeinflusst [5]. Für die Bildung sind meist hohe Temperaturen nötig, wodurch die Diffusion der beteiligten Elemente zu einem entscheidenden Faktor wird. Die Mobilität der Atome folgt für gewöhnlich einem Arrhenius-Gesetz, wobei die Diffusionskoeffizienten von der Temperatur, der Kristallstruktur und den Bindungsverhältnissen abhängen. In nanoskaligen Systemen, wie Dünnschichten oder Nanopartikeln verändern sich jedoch die mikrostrukturellen Gegebenheiten und die Diffusion entlang von Korngrenzen oder Phasengrenzen übernimmt eine tragende Rolle, da diese Bereiche eine erhöhte atomare Mobilität aufweisen. Die Verbindung von Thermodynamik und Kinetik ist daher essenziell, um die Bildung, Stabilität und Eigenschaften intermetallischer Phasen auf unterschiedlichen Skalen, für verschiedene Synthesewege zu verstehen und zu steuern. Dies eröffnet vielfältige neue Möglichkeiten für die gezielte Entwicklung von Werkstoffen mit maßgeschneiderten Eigenschaften für verschiedenste technologische Anwendungen.

2.2 Übergangsmetallaluminide

Wenn es um Werkstofflösungen für hochbeanspruchte Bauteile geht, haben aluminiumhaltige intermetallische Phasen in den letzten Jahrzehnten in verschiedenen Bereichen eine bedeutende und nach wie vor wachsende Stellung eingenommen. Sie sind für ihre interessanten Eigenschaftsprofile bekannt, die beispielsweise hohe Schmelzpunkte, mechanische Festigkeit, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit

umfassen. Insbesondere Werkstoffe in den Systemen Ti-Al, Ni-Al und Fe-Al sind von großer wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Die zugehörigen binären Phasendiagramme sind in den meisten Fällen komplex, und es existieren Aluminide in vielfältigen Werkstoffkonstitutionen mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und Eigenschaften. Von technologischer Relevanz sind hierbei vor allem intermetallische Phasen in der $L1_0$ -, $L1_2$ - und der B2-Struktur (siehe Abbildung 2.3). Diese zeichnen sich alle durch einen geordneten Aufbau in vergleichsweise einfachen Kristallsystemen aus, wobei die strukturellen Unterschiede maßgeblich durch die Zusammensetzung, sowie die Zahl der Valenzelektronen bestimmt werden. Der bedeutendste Vertreter ist hier die Ausscheidung der γ' -Phase Ni_3Al ($L1_2$ -Struktur) in Nickelbasis-Superlegierungen, welche maßgeblich die Festigkeit tragender Konstruktionswerkstoffe verbessert [6]. Aber auch weitere Vertreter mit außergewöhnlichen Eigenschaften in der flächenzentrierten $L1_2$ Struktur wie Al_3Sc , zeigen die weitreichenden Möglichkeiten dieser Werkstoffe [7].

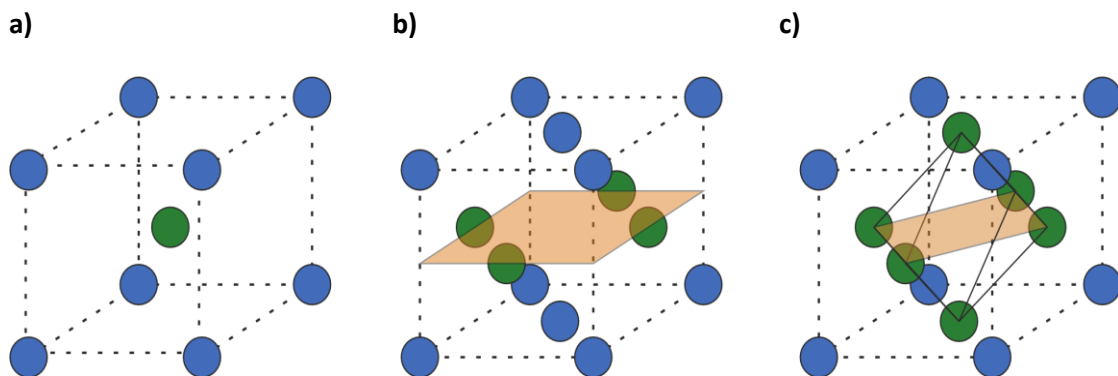


Abbildung 2.3: Elementarzelle der a) B2-, b) $L1_0$ - und c) $L1_2$ -Struktur. Die blauen und grünen Kugeln stellen Atome unterschiedlicher Elemente dar. Die orangene Ebene in a) und b) ist parallel zur Basalebene angeordnet und zeigt die Anordnung der grünen Atome in der kubischen Elementarzelle

Die Bindungen in Übergangsmetallaluminiden weisen, wie in den meisten intermetallischen Phasen, sowohl metallischen als auch kovalenten Charakter auf. Der kovalente Anteil entsteht durch die Hybridisierung der d-Orbitale des Übergangsmetalls mit den p-Orbitalen des Aluminiums. Dies führt zu einer starken Richtungsabhängigkeit der Bindungen, was die Festigkeit und thermodynamische Stabilität dieser Phasen begünstigt. Der metallische Anteil der Bindungen ist die Grundlage für die meist hohe elektrische Leitfähigkeit und bedingt für manche Phasen eine gewisse Duktilität. Auf der anderen Seite kann ein höherer Anteil kovalenter Bindungsanteile in hohen Schmelzpunkten und Hochtemperaturfestigkeit resultieren. Beispielsweise bleibt die zuvor erwähnte Ni_3Al -Phase bei Temperaturen von über 1000 °C mechanisch stabil, weshalb es in Nickelbasis-Legierungen Anwendung als Konstruktionswerkstoff für Gasturbinen und in der Luftfahrt findet. [8]

Darüber hinaus weisen Übergangsmetallaluminide in den meisten Fällen ein ausgeprägtes Minimum der freien Enthalpie ΔG auf, was maßgeblich für die hohe chemische Stabilität dieser Phasen verantwortlich ist. Kinetisch wird die Bildung dieser Phasen durch die Diffusionsrate der Atome bestimmt. Aluminium weist aufgrund seines geringen Schmelzpunktes und des meist vergleichsweise kleineren Atomradius eine höhere Interdiffusionsrate als die meisten

Übergangsmetalle auf. Diese ist bei der Bildung der Aluminid-Phase ausschlaggebend für die Wachstumsrate der geordneten Phasen und beeinflusst die Mikrostruktur des resultierenden Werkstoffs [9].

Im Folgenden werden die wichtigsten Aluminide mit einer AB-Zusammensetzung beschrieben, welche die Grundlage für die Überlegungen dieser Arbeit, aber auch zu Vergleichszwecken zu den daraus resultierenden Ergebnissen dienen. Eine vergleichende Übersicht ausgewählter Eigenschaften der betrachteten intermetallischen Phasen sind in Tabelle 2-1 exemplarisch dargestellt.

2.2.1 Die intermetallische γ -TiAl-Phase

Einer der vielversprechendsten intermetallischen Werkstoffe für Anwendungen im Bereich der thermisch und mechanisch hoch belasteten Bauteile ist γ -TiAl in der tetragonal verzerrten flächenzentrierten CuAu-Struktur ($L1_0$). Diese Phase hat einen höheren Schmelzpunkt (1456°C) bei gleichzeitig geringerer Dichte ($3,7\text{--}3,9\text{ g/cm}^3$) als gängige Ni-Basis Superlegierungen ($7,9\text{--}8,5\text{ g/cm}^3$), leidet aber unter geringer Duktilität und Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur [10]. Dies ist auf die kristallographische Symmetrie und den daraus resultierenden anisotropen mechanischen Eigenschaften zurückzuführen, da bestimmte Gleitsysteme nur unter hohen Schubspannungen aktiviert werden können. Das Hauptgleitsystem der TiAl-Phase entspricht den $\{111\}$ -Ebenen mit einer Bewegung entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung, was strukturell gesehen die günstigste Bewegungsrichtung für Stufenversetzungen in der $L1_0$ -Struktur darstellt. Zusätzlich tritt Zwillingsbildung als sekundärer Deformationsmechanismus auf, der besonders bei niedrigen Temperaturen wichtig wird. Zwillinge tragen signifikant zur plastischen Verformung bei, da sie effektiv die kristallographische Orientierung ändern und somit die Beweglichkeit der Versetzungen erleichtern. Aufgrund der hohen Bindungskräfte sowie der Ordnungsstruktur, treten jedoch zusätzliche energetische Barrieren auf, welche eine Versetzungsbewegung erschweren, was das spröde Werkstoffverhalten bei Raumtemperatur begründet. Erst bei höheren Temperaturen werden auch andere Gleitsysteme aktiv und Deformationsmechanismen wie Quergleiten und Klettern finden statt, was eine verbesserte Verformbarkeit mit sich bringt [11].

Neueste Forschungsergebnisse zeigen jedoch verbesserte Werkstoffeigenschaften durch Zulegieren oder der Verwendung mehrphasiger Werkstoffe auf Basis von γ -TiAl, wodurch sich die Einsatzmöglichkeiten erweitern lassen. Entwicklungen auf diesem Gebiet beschäftigen sich mit den sogenannten TNM-Legierungen, welchen vor allem Nb und Mo als Legierungselemente beigefügt werden (z.B. Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B), wodurch sowohl die Hochtemperatureigenschaften, aber auch die Raumtemperaturduktilität und damit die Umformbarkeit erheblich verbessert werden kann [12]. Die Mikrostruktur von γ -TiAl-Werkstoffen ist dabei ein maßgeblicher Faktor für die mechanischen Eigenschaften. Mehrphasige Werkstoffe, bestehend aus einer lamellaren Mikrostruktur abwechselnder Schichten der γ -Phase und der hexagonalen α_2 -Phase Ti_3Al , bieten eine ausgezeichnete Kombination aus Festigkeit und Zähigkeit. Die lamellaren Kolonien entstehen durch den eutektischen Phasenübergang der hexagonalen α -Phase in die γ - und α_2 -Phase während der Abkühlung aus der Schmelze oder durch gezielte Wärmebehandlungen. Die daraus

Solche thermomechanischen Behandlungen sind essenziell, um die Mikrostruktur zu optimieren und die Materialeigenschaften gezielt anzupassen. Wärmebehandlungen wie Lösungsbehandlungen und anschließendes Altern ermöglichen dadurch eine Feinabstimmung der Phasenanteile und Korngrößen im Gefüge. Gleichzeitig können mechanische Umformungsprozesse die Textur entsprechend der Anwendung verbessern und Defekte reduziert werden, was die Festigkeit und Duktilität erhöht. Infolge dieser Entwicklungen erweiterte sich der Anwendungsbereich stetig. Heutzutage werden TiAl-Legierungen zum Beispiel als Werkstoffe für Turbinenschaufeln in Niederdruckturbinen großflächig eingesetzt [15, 16, 17, 18].

2.2.2 Die intermetallische β -NiAl-Phase

Unter der großen Vielfalt an Übergangsmetallaluminiden stehen auch intermetallische Phasen in der kubischen B2-Struktur wie NiAl, CoAl und FeAl mit kubisch primitiver Kristallsymmetrie im Mittelpunkt verschiedener Forschungsarbeiten, die sich mit alternativen Hochtemperaturwerkstoffen befassen. Der bekannteste Vertreter, NiAl, wird schon seit geraumer Zeit als potenzieller Werkstoff für die Luft- und Raumfahrttechnik gehandelt. Dabei steht vor allem die geringe Dichte von $5,9 \text{ g/cm}^3$ bei gleichzeitig guter Hochtemperaturfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Oxidationsbeständigkeit im Vordergrund. Die über einen weiten Phasenbereich stabile NiAl-Phase zeichnet sich zudem durch den höchsten Schmelzpunkt (1638°C) aller Phasen des Al-Ni-Systems (Phasendiagramm siehe Anhang Abbildung 7.2) sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit (ca. $70\text{--}80 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) aus. Damit eignet sich der Werkstoff für potenzielle Anwendungen im Bereich mechanisch und chemisch hoch belasteter Bauteile [19, 20, 21, 22]. Die zugrunde liegende Kristallstruktur besteht aus sich gegenseitig durchdringenden kubisch primitiven Untergittern, wodurch sich eine Mischung aus metallischen und kovalenten Bindungsanteilen ergibt, was zur hohen Festigkeit und thermischen Stabilität beiträgt. Der hohe Grad an atomarer Ordnung und die starken Bindungskräfte ermöglichen dabei eine Stabilität der Phase bis zu ihrer Schmelztemperatur von etwa 1638°C . Auffallend ist die für Ordnungsphasen vergleichsweise große Phasenbreite zwischen ca. 45 at. % und 60 at. % Al (bei Raumtemperatur), was über eine Defektstruktur der NiAl-Phase begründet werden kann. So zeigt sich in einer überstöchiometrischen Ni-reichen NiAl-Phase, ein Antistrukturdefekt-Mechanismen, wodurch Al-Atome durch Ni-Atome substituiert werden, während in Al-reichen NiAl-Phasen über einen Leerstellenmechanismus die B2-Struktur thermodynamisch stabilisiert wird [23]. Die elektronische Struktur zeigt eine partielle Hybridisierung der Nickel-3d-Orbitale mit den Aluminium-3p-Orbitalen, was die Bindungsstärke weiter erhöht [24]. Betrachtet man das bevorzugte Gleitsystem in NiAl: $\{110\} \langle 111 \rangle$, weist dieses eine hohe kritische Schubspannung für die Versetzungsbewegung auf. Erklären lässt sich dies in diesem Fall durch die hohen Bindungskräfte zwischen Nickel- und Aluminiumatomen, sowie dem geordneten Aufbau der B2-Phase. Die dominanten Versetzungen in NiAl haben einen Burgers-Vektor in $[001]$ und $[111]$, wobei letztere als Schraubenversetzung mit einer komplexen Bewegung durch die Struktur gekoppelt sind [25]. Dies trägt zur Anisotropie der mechanischen Eigenschaften bei, wobei ein Bruch in Folge einer zu hohen Spannung in der Regel transgranular, oft entlang der (100) -Ebenen erfolgt. Die plastische Verformung zeigt jedoch eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Ist bei niedrigen Temperaturen (insbesondere bei Raumtemperatur)

die kritische Schubspannung für alle vorhandenen Gleitsysteme zu hoch, sodass NiAl spröde versagt, sinkt die nötige kritische Schubspannung ab einer Temperatur von ca. 400 °C. Dadurch werden Gleitsysteme aktiv und die Versetzungsbewegung erleichtert. Zusätzlich sind thermisch aktivierte Prozesse wie Versetzungsgleiten und -klettern zu berücksichtigen, die ein duktiles Werkstoffverhalten begünstigen [26]. Der Einsatz reiner NiAl-Werkstoffe scheitert demnach, ähnlich den reinen TiAl-Werkstoffen, an deren sprödem Versagensverhalten mit geringer Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur. In den letzten Jahrzehnten wurden in diesem Zusammenhang beträchtliche Anstrengungen unternommen, um die Eigenschaften, die Mikrostruktur und die Synthese von NiAl und seinen Legierungen zu verbessern.

Zur Verbesserung der Raumtemperatur-Duktilität von NiAl wurden verschiedene Ansätze erforscht, darunter die Legierung mit Elementen wie Fe, Co, Mo oder Cr [20]. Der Einfluss auf die Phasenstabilität im binären Phasendiagramm erfolgt grundsätzlich in drei Gruppen. Die Gruppe A umfasst Elemente, die ternäre intermetallische Phasen bilden, wie beispielsweise Ti und Hf. Die Gruppe B beschreibt Elemente, die ein pseudobinäres Eutektikum bilden, wie Cr. Die Gruppe C beinhaltet Elemente wie Fe, Co und Cu, die eine hohe Löslichkeit in NiAl aufweisen. [27, 28, 29]. Diese Elemente können über verschiedene Mechanismen einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nehmen, indem sie die Gitterparameter modifizieren, die elektronischen Zustände ändern und damit die Bindungskräfte beeinflussen, sowie die Beweglichkeit von Versetzungen steigern, was zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit führt.

Weitere Ansätze zur mikrostrukturellen Modifikation zeigen ebenfalls einen deutlichen Effekt auf das mechanische Werkstoffverhalten. Bor hat sich als wirksames Mittel zur Überwindung der intrinsischen Korngrenzensprödigkeit von stöchiometrischem NiAl sowie zur Unterdrückung von intergranularem Bruch erwiesen. Dieser Effekt beruht auf der starken Adsorption von Bor an den Korngrenzen, was zu einer Verstärkung der Grenzflächen führt [30]. Untersuchungen des mechanischen Verhaltens von NiAl mit Zugabe von teilstabilisierten Zirkoniumdioxid-Dispersoiden zeigen eine Verbesserung sowohl der Bruchzähigkeit als auch der Biegefestigkeit. Hier zeigt sich zudem eine positive Temperaturabhängigkeit des Zähigkeitseffekts bis zur Spröd-Duktil-Übergangstemperatur in der intermetallischen Matrix auf [31]. Darüber hinaus existieren weitere Ansatzpunkte, die in der Forschung derzeit verfolgt und weiterentwickelt werden. Dazu zählen Verfahren im Bereich des mechanischen Legierens, die darauf abzielen, die Feinkornzähigkeit zu erhöhen. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Einbringung einer duktilen Phase oder mehrphasiger Werkstoffe mit einer eingebetteten intermetallisch-martensitischen Phase. Schließlich ist auch die neuartige Wärmebehandlung von Relevanz. Es ist jedoch festzustellen, dass die Anwendbarkeit dieses intermetallischen Werkstoffs nach wie vor begrenzt ist [32].

2.2.3 Die intermetallische α_2 -FeAl-Phase

Die intermetallische Phase FeAl-Phase gehört seit den 1930er Jahren zu den am häufigsten untersuchten intermetallischen Werkstoffen in der gleichen B2-Struktur wie NiAl. Die Gründe für die anhaltende Forschung und Entwicklung sind vielfältig. Zu den Vorteilen dieses Materials zählen die niedrigen Produktionskosten, die geringe Dichte (5,8-6,3 g/cm³), das hohe Verhältnis von

Festigkeit zu Gewicht, die gute Verschleißfestigkeit, die einfache Herstellung und die Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxidation. Diese Eigenschaften machen die Werkstoffe für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet. [33, 34]. Darüber hinaus ermöglichen die konstituierenden Elemente Eisen und Aluminium die Einsparung von weniger zugänglichen und teuren Elementen wie Nickel, Molybdän, Cobalt aber auch Titan. Die mechanischen Eigenschaften der B2-strukturierten FeAl-Phase sind eng mit seiner Kristallstruktur und den dominanten Defektmechanismen verbunden. Bei Raumtemperatur findet die Versetzungsbewegung auf dem energetisch bevorzugten $\langle 111 \rangle$ {110}-Gleitsystem statt [35]. Zusätzlich tritt vermehrt Zwillingsbildung auf, was einen zusätzlichen Beitrag zur plastischen Verformung mit sich bringt [36]. Dies würde prinzipiell ein duktiles Werkstoffverhalten implizieren, was verglichen mit anderen Aluminiden auch experimentell beobachtet werden kann [37]. Nichtsdestotrotz neigt die B2 FeAl-Phase zu sprödem Bruchverhalten. Wie auch in anderen intermetallischen Phasen, hemmt der geordnete strukturelle Aufbau die Aktivierung von Gleitsystemen. In der B2-Struktur umgibt sich jedes Atom eines Elements ausschließlich mit Atomen des jeweils anderen Elements. Dies hat zur Folge, dass bei der Versetzungsbewegung sogenannte Antiphasen-Grenzen entstehen. Diese Grenzflächen entstehen, wenn innerhalb eines Korns der streng periodische Aufbau der Atome durch Verschiebung einer Ebene an Gitterplätzen entlang des Verschiebungsvektors, Gitterplätze durch das jeweils andere Element besetzt werden. Dies stellt eine zusätzliche Energiebarriere für die Versetzungsbewegung dar und beeinträchtigt die plastische Verformbarkeit [38]. Im Falle von FeAl spielt die Mikrostruktur eine entscheidende Rolle bei der plastischen Verformung. Gemäß den Forschungsergebnissen von Morris und Morris-Muñoz besteht ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Al-Gehalt und der Duktilität. Es wird dargelegt, dass eine Reduzierung des Al-Gehalts auf einen Wert unter 40 at. % vorteilhaft ist, während oberhalb dieses Wertes ein spröder Bruchmechanismus dominiert. Zudem konnte, ähnlich den Untersuchungen an NiAl, festgestellt werden, dass für das Zulegieren von Bor die Bildung einer borhaltigen Korngrenzphase unterstützt werden kann. Dies führt zu einer erhöhten Kohäsion der Korngrenzen und einem Wechsel des Bruchmechanismus von einem interkristallinen zu einem transkristallinen Modus. Die Reduktion der Korngröße stellt jedoch die attraktivste Möglichkeit zur Erhöhung der Duktilität und Festigkeit dar [39].

Die Festigkeit der FeAl-Phase nimmt allerdings bei Temperaturen oberhalb von 600 °C stark ab, was mit der Auflösung der B2-Phase zusammenhängt, welche in eine ungeordnete krz-Phase übergeht [40]. Zusätzlich kommt es zu einer Wasserstoffversprödung durch die Reaktion von Aluminium und H₂O aus der Atmosphäre, wobei Al₂O₃ und reiner Wasserstoff entsteht, welcher sich im Werkstoff anreichert und die Bruchzähigkeit drastisch senkt [41].

Tabelle 2-1: Ausgewählte Eigenschaften von intermetallischen Phasen in der L10- und B2-Struktur [13, 17, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]

Phase	Dichte [g/cm ³]	Schmelz- punkt [°C]	E-Modul [GPa]	Härte [HV]	Bruchzähigkeit [MPa√m]	Standardbil- dungsenthalpie ΔH _f [kJ/mol]
TiAl	3.7-3.9	1456	160-176	360 (für TNB-V4)	7,7	-40
NiAl	5,9	1676	193	310	8	-61
FeAl	5,6	1318	260	450	20	-27

2.3 Synthese intermetallischer Phasen

Intermetallische Phasen können auf einer Vielzahl von unterschiedlichen technologischen Routen synthetisiert werden. Diese umfassen klassischerweise schmelzmetallurgische Prozesse, Pulververarbeitung aber auch komplexe Verfahren im Bereich der Beschichtungstechnik. Dabei zeigt jedes Syntheseverfahren unterschiedliche Charakteristika bezüglich der entstehenden Mikrostruktur und Eigenschaften, sodass die Wahl des Verfahrens individuell an die spezifische Anwendung angepasst werden muss.

Ein klassischer Ansatz zur Herstellung intermetallischer Aluminide ist die Schmelzmetallurgie. Dabei werden die Ausgangselemente in einem Hochtemperaturofen unter einer kontrollierten Atmosphäre, meist in Schutzgasen wie Argon, geschmolzen. Durch gründliches Mischen und Homogenisieren der Schmelze und anschließendem Formgießen und Auskühlen entsteht eine Legierung mit der gewünschten chemischen Zusammensetzung. Grundsätzlich kann bei den Aluminiden jedoch meist von großen Unterschieden in den Schmelzpunkten zwischen dem binären Partner und Aluminium ausgegangen werden. Dies wirkt sich vor allem in der schmelzmetallurgischen Syntheseroute aus, da hier die benötigten Temperaturen teilweise über dem Siedepunkt des Aluminiums liegen, wodurch es zu Abweichungen der Stöchiometrie kommen kann. Beim anschließenden Gießen und kontrollierten Abkühlen kristallisieren Phasen entsprechend der Abkühlrate aus und bilden im Fall der Aluminide in der Regel die gewünschte geordnete intermetallische Phase. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, großvolumige Werkstücke herzustellen, was für strukturelle Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt oder für Hochtemperaturkomponenten wichtig ist. Allerdings erfordert die Schmelzmetallurgie eine sehr präzise Temperaturkontrolle und ein sorgfältiges Management von Oxidationsprozessen, da bei zu langsamen Abkühlraten unerwünschte sekundäre Phasen entstehen können. Aber auch Spannungen im Werkstoff durch die Bildung intermetallischer Phasen während der Solidifizierung und eine damit einhergehende Änderung des Volumens können zu Defekten führen.

In den 1990er Jahren wurde von Deevi und Sikka ein spezielles Verfahren entwickelt, das sogenannte Verfahren der „Exo-Schmelze“ (Exo-Melt™). In diesem Verfahren findet die freiwerdende Energie in Form von Wärme bei der Bildung von intermetallischen Phasen mit negativer Bildungsenthalpie Anwendung, um die das vorliegende System aufzuschmelzen. Zu diesem Zweck werden die Ausgangsmaterialien zunächst in einem Ofen leicht erwärmt, bis sie eine

kritische Temperatur erreichen. Beim Überschreiten dieses Punktes setzt eine spontane Reaktion zwischen den Elementen ein, die zusätzliche Wärme freisetzt und den restlichen Schmelzvorgang unterstützt. Durch diese exotherme Reaktion kann das Material ohne eine vollständige externe Energiezufuhr in einen flüssigen Zustand überführt werden. Die Schmelze wird anschließend in Formen gegossen oder weiterverarbeitet. Dies hat eine Senkung der Prozesskosten sowie eine Qualitätssteigerung der entstehenden Werkstoffe zur Folge [49]. Eine weitere Methode, die hohen Energiekosten der schmelzmetallurgischen Verarbeitung zu umgehen, liegt in der Anwendung pulvermetallurgischer Synthesewege. Hierbei werden feine Pulver der Ausgangselemente oder bereits vorgebildete Legierungspulver miteinander vermischt. Diese Mischung wird dann unter Druck verdichtet, meist in Form von Kaltpressen, und anschließend durch Sintern bei kontrollierten Temperaturen verfestigt. Diese kann über spark-plasma-Sintern, druckloses Sintern, ein- oder mehrachsiges Heißpressen, flüssigphasenunterstütztes oder reaktives Sintern mit oder ohne Druckanwendung erfolgen [50, 51]. Die pulvermetallurgische Syntheseroute erlaubt prinzipiell eine präzise Steuerung der Zusammensetzung der synthetisierten Werkstoffe und führt im Vergleich zur Schmelzmetallurgie zu einer feinkörnigen Mikrostruktur, die häufig verbesserte mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise eine höhere Festigkeit und Zähigkeit aufweist. Allerdings sind die Kosten und der Prozessaufwand im Vergleich zur Schmelzmetallurgie höher, und die Notwendigkeit einer anschließenden Wärmebehandlung zur Optimierung der Phasenbildung ist gegeben.

Ebenfalls im Bereich der pulvermetallurgischen Syntheserouten angesiedelt ist das mechanische Legieren, bei dem Legierungen und intermetallische Phasen ohne Schmelzen hergestellt werden. Stattdessen werden pulverförmige Ausgangsmaterialien in einem Hochenergie-Kugelmühlprozess intensiv mechanisch verformt. Dabei durchlaufen die Pulverpartikel wiederholt Phasen der Kaltverschweißung, Frakturierung und Wiedervereinigung. Diese wiederholten mechanischen Beanspruchungen führen zu einer atomaren Durchmischung der Bestandteile, zur Erzeugung zahlreicher Gitterdefekte (wie Versetzungen, Korngrenzen und Punktdefekten) und letztlich zur Bildung von Legierungen, die oft nicht über konventionelle Schmelzprozesse herstellbar sind. Die entstehenden Werkstoffe besitzen in der Regel extrem feinkörnigen Mikrostrukturen oder können sogar amorpher Natur sein [52].

Die Prozessparameter beim mechanischen Legieren, wie die Kugelgröße, das volumenmäßige Verhältnis von Kugeln zu Pulver, die Mahl-Zeit, die Rotationsgeschwindigkeit und die Atmosphäre (z. B. inert wie Argon oder Vakuum), beeinflussen maßgeblich die resultierende Mikrostruktur und damit die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Endprodukts. Durch die gezielte Variation dieser Parameter lässt sich die Kornfeinheit, die Versetzungsdichte und die Verteilung von Defekten steuern, was wiederum die Eigenschaften der Legierung optimiert. Gleichzeitig ist es wichtig, Kontaminationen durch Verschleiß der Herstellungswerkzeuge zu minimieren, weshalb oft Mühlen aus keramikbasierten Materialien und kontrollierte Atmosphären eingesetzt werden. Ein kritischer Kernpunkt bei der Betrachtung von pulverbasierten Synthesen der Aluminide ist die beabsichtigte, manchmal aber auch unbeabsichtigte Zündung einer selbstfortschreitenden Reaktion der Ausgangsmaterialien infolge der negativen Bildungsenthalpie der intermetallischen Phasen. Auf der einen Seite kann durch die lokale Zündung der exothermen

Reaktion die entstehende Energie genutzt werden, um über die sogenannte selbstfortschreitende Hochtemperatursynthese (engl.: „Self-propagating high-temperature synthesis“ (SHS)) die Phasenbildung zu initiieren. Läuft der Prozess ungewünscht ab, kommt es häufig zu einer Schädigung des Formwerkzeugs aufgrund der hohen Temperaturen von bis zu 2000 °C und dem Auftreten von flüssigen Phasen [50, 51, 53].

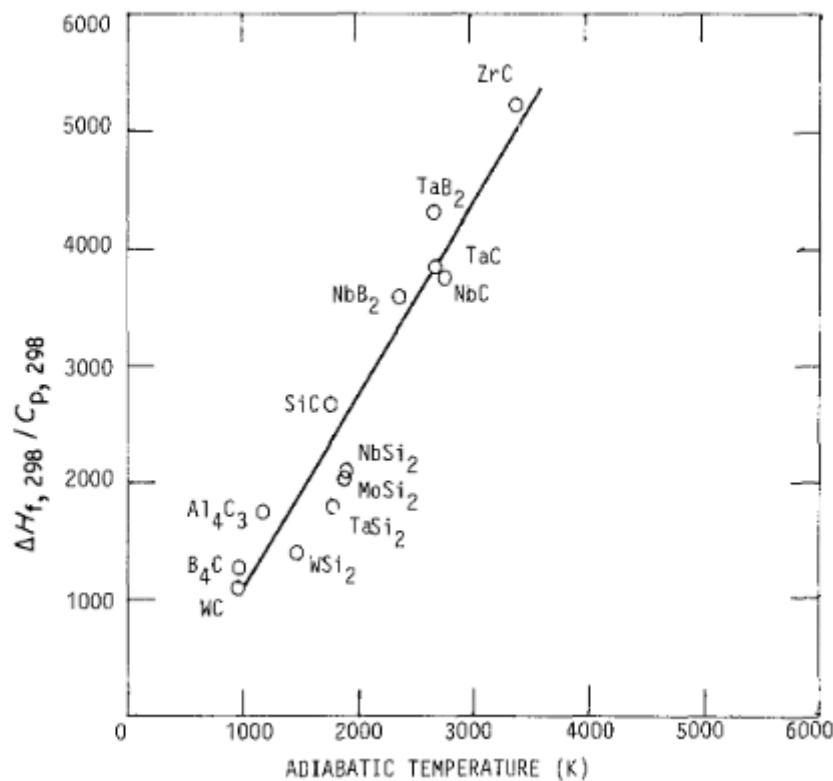


Abbildung 2.5: Verhältnis zwischen der freien Bildungsenthalpie der Produktphase und seiner Wärmekapazität bei 298 K, aufgetragen gegen die adiabatische Reaktionstemperatur [54]

In den letzten Jahren rückten mit der additiven Fertigung neuartige Syntheseprozesse in den Fokus der Wissenschaft und Industrie. Auch hier gab und gibt es Anstrengungen, intermetallische Werkstoffe über selektives Laserschmelzen und andere Verfahren als Bauteile zu fertigen [16, 55].

2.4 Übergangsmetallaluminide als Dünnschichtwerkstoffe

Wie aus dem vorhergehenden Kapitel entnommen werden kann, ist die Synthese intermetallischer Phasen als Festkörpermateriale kein trivialer Prozess und bedarf eines hohen Maßes an Erfahrung und Prozesskontrolle. Die Synthese und mikrostrukturelle Steuerung dieser Materialien als Dünnschichten eröffnen neue Wege ihre Eigenschaften gezielt anzupassen und zu optimieren. Darüber hinaus entstehen durch die Kombination aus Grundwerkstoff und Beschichtung

vielfältige Möglichkeiten Systeme für spezifische Anforderungen zu designen. Aluminide können in diesem Kontext mittels verschiedener Verfahren als Beschichtungen aufgetragen werden. Neben chemischen Gasphasenabscheidungen, Flamspritzen und galvanischen Prozessen sind Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung, insbesondere das Magnetron-Kathodenzerstäuben, Teil der wichtigsten Techniken zur Synthese von Aluminidschichten. Diese Verfahren ermöglichen einen hohen Freiheitsgrad in der Kontrolle der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur (weitere Erläuterungen dazu sind in Kapitel 3 gegeben). Dies bietet den Vorteil, die für viele Anwendungen fehlende Raumtemperatur-Duktilität zu kompensieren, und über eine geeignete Prozessführung neuartige Legierungen, Mikrostrukturen und Schichtkonzepte zu entwickeln. Diese Freiheiten eröffnen neue Wege des Materialdesigns, wie zum Beispiel amorphe oder nanokristalline Mikrostrukturen, aber auch die Bildung metastabiler Phasen mit neuartigen Eigenschaftsprofilen. Durch ihre einzigartige Kombination aus potenziell hoher Festigkeit, Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit sowie thermischer Stabilität bieten sie ein breites Einsatzspektrum im Bereich der Hochtemperaturanwendungen, im Verschleißschutz, im Korrosionsschutz aber auch in medizinischen Anwendungen sowie im Bereich der Elektronik und Sensorik.

Nachfolgend wird auf die Synthese und Anwendungen der in Kapitel 2.2 dargestellten intermetallischen Aluminid-Phasen eingegangen, die auch über Zerstäubungsverfahren synthetisiert werden. Im Vergleich mit der Zahl und Qualität der wissenschaftlichen und technischen Publikationen zu den Aluminiden als Festkörperwerkstoffe, gibt es nur wenige Arbeiten über diese Materialklasse in Form von Dünnschichten, die über die physikalische Gasphasenabscheidung synthetisiert sind:

Die Forschungsschwerpunkte im Bereich der Aluminide als Dünnschichtwerkstoffe fokussieren sich, wie auch in Festkörperanwendungen, auf dieselben Systeme und den darin existierenden Phasen. Demnach haben sich TiAl-basierte Werkstoffe als bedeutende Vertreter für potenzielle Hochleistungsanwendungen etabliert. Die grundlegenden Eigenschaften der TiAl-basierten Werkstoffe, wie die außergewöhnliche Kombination aus hoher spezifischer Festigkeit, thermischer Stabilität sowie hervorragender Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, machen sie zu einer idealen Wahl als Beschichtungswerkstoff in Bereichen, in denen Bauteile extremen mechanischen und thermischen Belastungen ausgesetzt sind. Untersuchungen von Kagerer et al. an Schichten aus einer 16,5 µm dicken TiAl-basierten Legierung (Ti-62Al-4Nb-1Mo-0,3(B+Y) (in at. %)) auf TNM-Substraten zeigten die Ausbildung einer deckenden Al₂O₃-Schicht bei einer Oxidationstemperatur von 850 °C, die als Barriere gegen weitere Sauerstoffdiffusion dient. Die Abscheidung erfolgte unter einem Ar-Druck von 0,4 Pa und einer Gleichstromleistung von 4,5 W/cm² bei einer Substratvorspannung von -50 V (DC), was zur Ausbildung einer dichten nanokristallinen Struktur ohne charakteristisches kolumnares Wachstum führte. Der Ansatz, die Elemente der Dünnschicht und des darunter liegenden Substrats zu korrelieren, führte in diesem Fall zu einer Durchmischung der Grenzfläche, was nach Ansicht der Autoren die Haftung erhöht und das Abplatzen reduziert. [56]. Leyens et al. zeigten in ihrer Arbeit an Beschichtungen in den Systemen Ti-Al-X (X=Cr, Nb) die Bildung metastabiler Zustände, die sich im Zuge einer oxidativen Wärmebehandlung in ein zweiphasiges Gefüge umwandeln. Die Beschichtungen wurden hier

über eine Variation der Kathodenleistung eines Ti-Al-Verbundtargets (reine Al-Zylinder, eingebettet in ein Target mit reiner Ti-Matrix) und eines Cr- oder Nb-Targets erreicht, wodurch nanokristalline, stengelförmige Dünnschichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der beteiligten Elemente synthetisiert wurden. Die Legierungselemente (Cr und Nb) zeigen dabei einen großen Einfluss auf die sich bildenden Phasen. Cr-haltige Legierungen führen demnach zur Bildung von γ -TiAl, sowie einer ternären Ti-Al-Cr-Phase, während Nb als Legierungselement die Bildung von Ti_3Al neben der γ -Phase unterstützt [57].

Auch im Bereich der aluminidischen Dünnschichten, ist die B2 NiAl-Phase eine der am meisten untersuchten Phasen dieser Materialklasse. Grundlegende Arbeiten über das Wachstumsverhalten und die mechanischen Eigenschaften wurden von Ding et al. vorgelegt. Diese untersuchten den Einfluss des Substrats auf dünne Schichten, die mittels hochfrequenter Kathodenzerstäubung bei einem Druck von 0,13-0,2 Pa und einer Temperatur zwischen 80 und 150 °C hergestellt wurden. Hier zeigte sich ein stark bevorzugtes Wachstum der NiAl-Dünnschichten mit ausgeprägter Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen für das Aufwachsen auf einem Glassubstrat, wohingegen Aluminium als Nukleationsbasis ein eher polykristallines Wachstum fördert. In derselben Arbeit wurden auch lastabhängige Untersuchungen der Nanohärte sowie der E-Moduln vorgenommen. Diese ergaben Härtewerte zwischen 10,9 und 11,52 GPa und einen E-Modul zwischen 131,86 bis 143,42 GPa für Indentationslasten von 100 bis 20 mN [58]. De Almeida et al. führten weitergehende Untersuchungen zum Aufwuchsverhalten, von ebenfalls über hochfrequentes Kathodenzerstäuben abgeschiedenen NiAl-Dünnschichten bei 0,67 Pa und einer Substrattemperatur von 400 °C bis 435 °C durch. Hierbei konnte ein heteroepitaktisches Wachstum auf einem (110)-orientierten Ni-Substrat nachgewiesen werden [59]. Es zeigt sich also eine ausgeprägte Abhängigkeit der entstehenden Mikrostruktur von der Wahl des Substrates. Untersuchungen zu diesem Thema von Reichert et al. befassen sich mit dem Thema des bevorzugten Wachstums von NiAl-Dünnschichten mit einer (100)-Orientierung der Netzebenen auf Saphir, bei der Verwendung eines bipolar gepulsten Gleichspannungs-Magnetrons zum Zerstäuben von zwei Kathoden bei 0,8 bis 1,0 Pa Ar-Druck. Im Gegensatz dazu zeigt sich in der selben Anlage bei Verwendung eines einzelnen NiAl-Targets bei einem Arbeitsdruck von 0,6 Pa ein Schichtwachstum normal zu den energetisch günstigsten (110)-Netzebenen [60]. Der Einfluss von Legierungselementen auf die entstehende Mikrostruktur wird nur in wenigen wissenschaftlichen Studien beleuchtet. Eine Studie von Ning und Weaver, welche die Oxidation und Phasenbildung einer NiAl-Hf-Dünnschicht auf einer Ni-Basis Superlegierung bei 1000 °C untersuchten, zeigt erhebliche Diffusionsvorgänge zwischen Substrat und Beschichtung, was zur Bildung einer Interdiffusionszone mit Ausscheidungen der γ -Ni₃Al-Phase sowie einer deckenden Al₂O₃-Schicht auf der Oberfläche führte [61]. Das Hauptanwendungsziel von NiAl-Beschichtungen liegt demnach im Bereich der Luft- und Raumfahrt sowie der Energieerzeugung. Dort könnten sie als Schutzschichten auf Turbinenschaufeln und anderen Triebwerkskomponenten verwendet werden. Aber auch in Anwendungen der Tribologie finden NiAl-Beschichtungen ebenfalls breite Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise bei Gleit- und Wälzlagern.

Die Verwendung der B2 FeAl-Phase als Dünnschicht welche über die Kathodenzerstäubung synthetisiert wurde, ist zum heutigen Stand nur sehr spärlich beschrieben. In einzelnen

Publikationen, wie beispielsweise von Liu et al., wird dargelegt, dass die Abscheidung einphasiger FeAl-Dünnschichten auf FeAl-Substraten mittels des Verfahrens des Magnetron-Kathodenzerstäubens zu einer polykristallinen Mikrostruktur mit einer Vorzugsorientierung der (111)- und (211)-Netzebenen führt [62]. In einer weiteren Untersuchung wurde der Einfluss einer Zulegierung von Zr auf die Oxidationsbeständigkeit bei 1000 °C der B2 FeAl-Phase analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass die nanokristallinen FeAl-Zr-Beschichtungen auf FeAl- und Stahl-Substraten im Vergleich zu den unbeschichteten Substraten eine verbesserte Beständigkeit gegen Abplatzen der sich bildenden Oxidschicht aufweisen. Die Bildung einer spröden, Zr- und Al-reichen Phase an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und dem verwendeten Stahlsubstrat wurde als nachteilig beurteilt. Diese führte zur Ablösung der Beschichtung vom Substrat und beeinträchtigte die Schutzwirkung der Beschichtung [63].

Gemäß dem gegenwärtigen Kenntnisstand und unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur ist die Datenbasis zur Bildung intermetallischer Phasen im Zusammenhang mit Dünnschichten, die über Verfahren der Kathodenzerstäubung synthetisiert werden, als sehr begrenzt zu erachten. Dies ist insbesondere überraschend, wenn man den Stand der Technik anderer Werkstoffklassen mit interessanten Eigenschaftsprofilen, wie beispielsweise Karbide, Nitride oder reine Metalle, mit einbezieht. Es besteht demnach eine signifikante Wissenslücke hinsichtlich der Synthese von Aluminiden in Dünnschichtform und insbesondere zu den Zusammenhängen zwischen den grundlegenden Effekten der Schichtbildung in der Kathodenzerstäubung und den dabei vorherrschenden Nichtgleichgewichtsbedingungen mit Bezug zur klassischen Thermodynamik.

Untersuchungen von Ding et al. weisen anhand des Beispiels NiAl auf wesentliche Herausforderungen bei der Synthese von Dünnschichten aus intermetallischen Phasen hin [58]. Ein entscheidender Punkt betrifft dabei vor allem die Homogenitätsbereiche der jeweiligen Phasen, aber auch die benötigte Energie für Nukleation und Wachstum sind von Bedeutung. Durch die temperaturabhängige Phasenbreite, welche in manchen Fällen nur wenige at. % Abweichung von der Stöchiometrie zulassen, kommt es schnell zur Ausbildung eines mehrphasigen Gefüges. Aus prozesstechnischer Sicht ist ebenso die Qualität des verwendeten Targets eine potenzielle Fehlerquelle, da eine ungleichmäßige Verteilung der konstituierenden Elemente zur Clusterbildung der aufwachsenden Schicht und dadurch zu einer heterogenen Mikrostruktur führt [64, 65].

Die Tatsache, dass viele intermetallische Phasen negative Bildungsenthalpien aufweisen (vgl. Tabelle 2-1) und dadurch die konstituierenden Elemente potenziell exotherme Reaktionen zur Bildung der Ordnungsphase durchlaufen können, wurde sowohl in der Pulvermetallurgie als auch im Bereich der Beschichtungstechnik untersucht. Eine Motivation für intensive Forschungsaktivitäten in diesem Bereich der Oberflächen- und Dünnschichttechnik sind beispielsweise Anwendungen der Fügetechnik [66, 67]. In diesem speziellen Themenfeld, den sogenannten reaktiven Viellagenschichten (engl.: reactive multilayers), wird ein Ausgangszustand in Form eines heterogenen Viellagenverbunds hergestellt. Dieser besteht in der Regel aus zwei Reaktanten (d.h. aus alternierenden Lagen zweier Werkstoffe A und B), welche durch eine externe Quelle angeregt werden, sodass die gespeicherte chemische Energie in Form einer plötzlichen Emission

von Licht und Wärme (in einer exothermen Reaktion zum Endprodukt C) freigesetzt wird. Am häufigsten wird die Bildung von Aluminiden und Siliziden beschrieben, da diese neben einer hohen Energiedichte auch prozesstechnisch einfach zu realisieren sind [68, 69, 70, 71]. Bis heute existieren viele numerische und analytische Modelle, um die grundlegenden Prozesse aufzuklären, die den sich ausbreitenden exothermen Reaktionen zugrunde liegen. Es zeigt sich, dass neben den Edukten auch die Viellagenarchitektur einen bedeutenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur und die Mikrostruktur des Reaktionsprodukts hat. Charakteristisch ist dabei der Anstieg der Reaktionsfrontgeschwindigkeit mit kleiner werdenden Doppellagendicken, bis hin zu einem Maximum, welches in den meisten Fällen bei ca. 20 nm liegt (s. Abbildung 2.6). Unterhalb dieses Maximums kommt es zu einer stark verlangsamten Reaktion oder es lässt sich erst gar keine selbstfortschreitende Reaktion zünden [72]. Des Weiteren hängt auch die resultierende Mikrostruktur von der gewählten Viellagenarchitektur ab. Noubary et al zeigten anhand einer Phasenfeldsimulation die Änderung der Korngröße der Produktphase in Abhängigkeit der verwendeten Doppellagendicke in Ru/Al-Viellagenschichten [73].

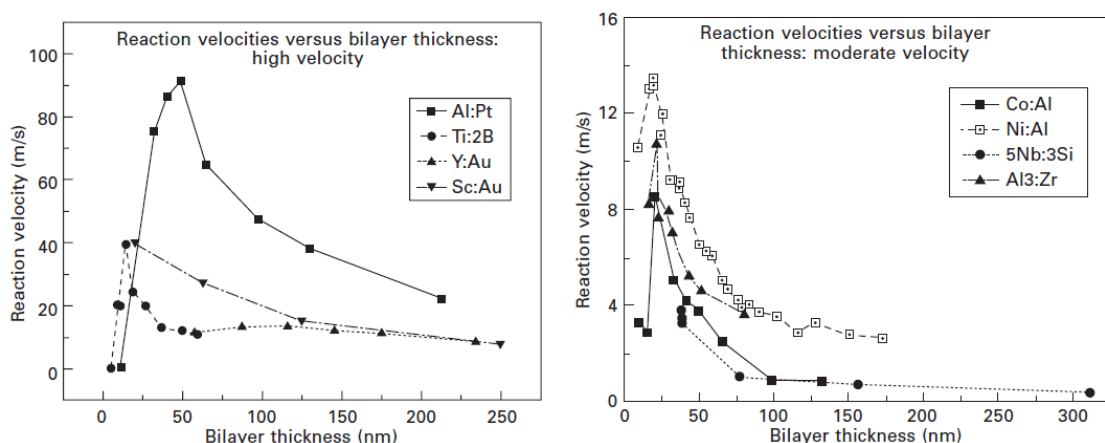


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Doppellagendicke in binären exothermen Viellagensystemen [72, S. 200]

Neue, zeitaufgelöste Analyseverfahren ermöglichen es die Phasenumwandlungen und die Wellenfrontdynamik, die mit sich ausbreitenden Reaktionen einhergehen, im Detail zu untersuchen. Neuhauser et al. konnten über ein hochauflösendes Nanokalorimeter einen zweistufigen Reaktionsprozess in Ni/Al Viellagenschichten nachweisen [74, 75]. Das Verständnis für die Reaktionssystematik und deren mikrostrukturelle Hintergründe ist dabei von großem wissenschaftlichem Interesse. Einerseits ermöglicht es eine gezielte Steuerung der Synthese der Reaktionsprodukte, andererseits erlaubt es eine Kontrolle der emittierten Wärmemenge in Abhängigkeit der Zeit (maximale Reaktionstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit). Die Erschließung neuer Anwendungsfelder, sowohl im Bereich der Dünnschichttechnologie als auch für pulvermetallurgische Prozesse, ist eng mit dem Verständnis dieser Vorgänge verknüpft.

2.5 Das System Ru-Al

Das binäre System Ru-Al stellt ein charakteristisches Phasendiagramm in Übergangsmetall-Aluminium Systemen dar (siehe Abbildung 2.7). Die großen Unterschiede hinsichtlich der Schmelztemperaturen (660 °C für Al und 2334 °C für Ruthenium) erschweren dabei die Synthese geeigneter Proben, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und für die Entwicklung von Phasendiagrammen notwendig sind, wodurch das Phasendiagramm immer noch nicht abschließend erarbeitet wurde. Erste Untersuchungen an Legierungen von Ruthenium und Aluminium wurden 1963 von Obrowski durchgeführt [76]. Es entstand ein Phasendiagramm, das über die Jahre von Anlage et al weiterentwickelt und 1996 durch Boniface und Cornish überarbeitet wurde [77, 78]. Das heute am meisten verwendete Phasendiagramm wurde 2005 durch Mücklich und Ilic aus einer Kombination von experimentellen und gerechneten Daten erarbeitet [79]. Demnach existieren fünf stabile intermetallische Phasen bei Raumtemperatur sowie die Ru_2Al_5 -Hochtemperaturphase bei einer Temperatur zwischen 1340 °C und 1492 °C. Die vorhandenen Gleichgewichtsphasen befinden sich alle auf der Al-reichen Seite des Phasendiagramms und liegen als sogenannte Strichphasen ohne ausgedehnte Phasenbreite vor. Die RuAl-Phase bildet diesbezüglich eine Ausnahme, auf die später näher eingegangen wird. Die Phasen RuAl_6 , $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$, RuAl_2 und Ru_2Al_3 entstehen jeweils infolge einer peritektischen Fest-Flüssig-Reaktion. Im Gegensatz dazu wird RuAl kongruent aus der Schmelze gebildet und weist den höchsten Schmelzpunkt der intermediären Phasen auf. Die Randsysteme des Phasendiagramms zeigen auf der Seite, die einen hohen Gehalt an Aluminium aufweist, keine Löslichkeit für Ru-Atome. Auf der Seite, die einen hohen Gehalt an Ruthenium aufweist, zeigt sich hingegen ein Mischkristall in der hdp-Struktur des Rutheniums, der eine temperaturabhängige Löslichkeit von bis zu 14 at. % aufweist. Es ist jedoch anzumerken, dass dieser Bereich des Phasendiagramms nur unzureichend untersucht ist. In der Konsequenz stellen die eingezeichneten gestrichelten Linien lediglich Anhaltspunkte dar.

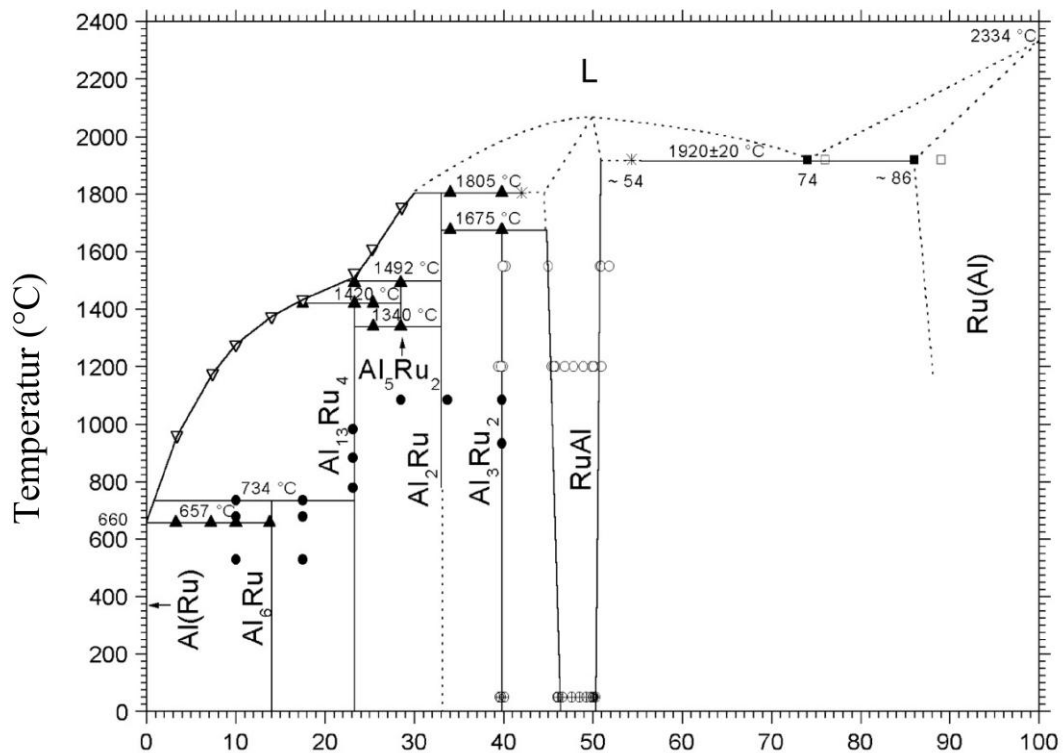


Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Al-Ru-Systems nach Mücklich und Ilic [79]

2.5.1 Die intermetallische Phase RuAl

Unter den Aluminiden hat die RuAl-Phase mit ihrem Schmelzpunkt von 2060 °C und einer Dichte von 7,97 g/cm³ aber vor allem aufgrund der spröde-duktil Übergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur großes wissenschaftliche Interesse auf sich gezogen [80, 81]. Sie kristallisiert in der kubischen CsCl-Struktur (B2), die aus zwei miteinander verflochtenen kubischen primitiven Untergittern (Raumgruppe Pm3m) besteht, wobei jedes Al-Atom nur von Ru-Atomen umgeben ist (und umgekehrt). Die daraus resultierenden starken Bindungen mit kovalentem Anteil sind maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften dieser Phase verantwortlich. Diese werden durch eine Hybridisierung der Al-p und Ru-d Orbitale hervorgerufen [82], was sich in der stark negativen Bildungsenthalpie von -62 kJ/mol auszeichnet [83]. Die Aufweitung des Phasengebiets wird über 1-dimensionale Defekte im Gitter hervorgerufen und ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur erstreckt sich das Phasengebiet zwischen 49,7 at. % und 53,8 at. % Al und weitet sich bei steigender Temperatur bis ca. 1800 °C auf 5,0 at. % aus. An der asymmetrischen Aufweitung des Phasengebiets in Richtung der Al-reichen Seite, lässt sich erkennen, dass die Defektstruktur auf den jeweiligen Untergittern unterschiedlichen Mechanismen unterliegt. Für intermetallische Verbindungen mit B2-Struktur sind zwei Defekt-Mechanismen bekannt. In Dreifachdefekten (triple defects) bilden sich bei einem Überschuss an B-Atomen gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung zusätzliche Leerstellen im A-Untergitter. Bei einem Überschuss an A-Atomen gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung, besetzen zusätzliche

A-Atome das B-Untergitter, wodurch ein asymmetrisches Phasengebiet entsteht. In B2-Phasen mit Antistrukturdefekten gehen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung mit dem Einbau zusätzlicher A- oder B-Atome auf den A- bzw. B-Untergittern einher [84]. Die RuAl-Phase nimmt hier eine hybride Rolle ein, da sich sowohl Dreifachdefekte aber auch Antistrukturdefekte ausbilden. Einen indirekten Nachweis für die Defektstruktur konnte Gobran bei Untersuchungen der Gitterparameter in Abhängigkeit der Zusammensetzung innerhalb des RuAl-Phasengebiets liefern [85]. Der Anstieg des Gitterparameters mit steigendem Al Gehalt, ausgehend von stöchiometrischem RuAl, zeigt die Bildung von Antistrukturdefekten von Al-Atomen im Ru-Untergitter. Aufgrund des größeren Atomradius des Al kommt es zu einer Ausdehnung des Gitters und dadurch bedingt zu einer Volumenexpansion der Einheitszelle.

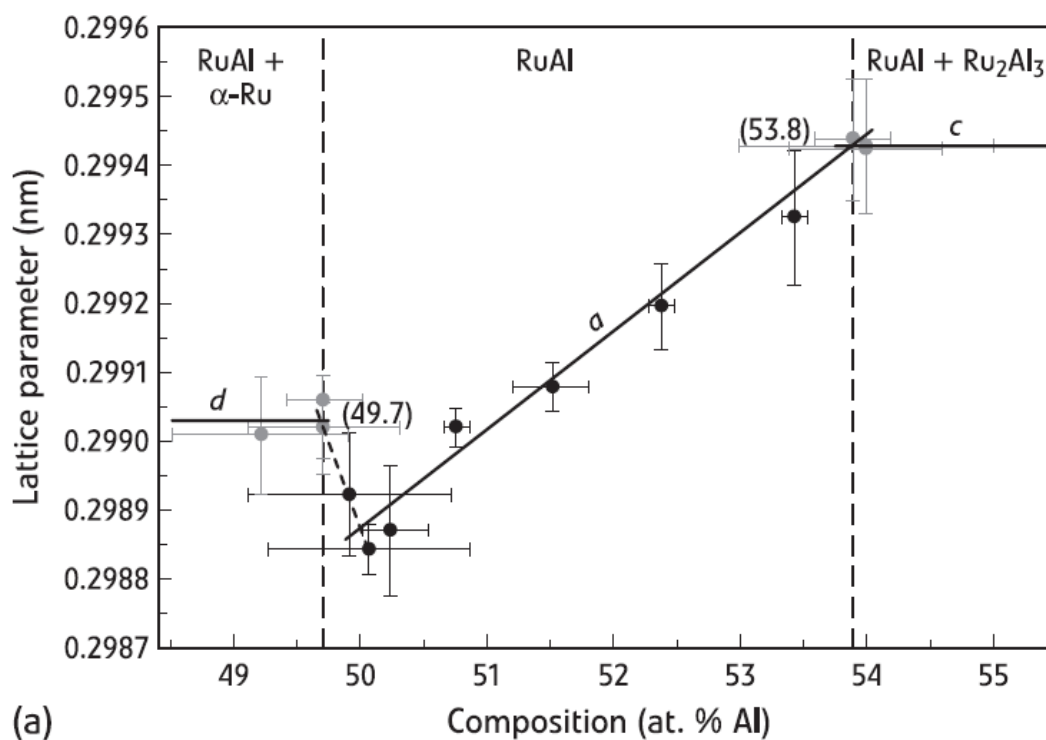


Abbildung 2.8: Abhängigkeit des Gitterparameters der RuAl-Phase vom Al-Gehalt im gleichgewichtsgeglühten Ru-Al-System bei Raumtemperatur [85]

2.5.2 Mechanische Eigenschaften der RuAl-Phase

Fleischer et al. untersuchten eingehend die mechanischen Eigenschaften und deren Ursprung an RuAl-Festkörperproben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die stöchiometrische RuAl Phase weist dabei einen Elastizitätsmodul von 267 GPa und darüber hinaus eine gute Raumtemperatur-Duktilität in Kombination mit einem hohen Schmelzpunkt von 2060 °C auf [81]. Untersuchungen zur Mikrohärtigkeit von RuAl und legiertem, isostrukturellem (Ru,Ni)Al durch Sabariz und Taylor ergaben Werte von ≈ 310 HV für reines RuAl und deutlich höhere Werte bei Zugabe des Legierungselements Ni [86]. Weitergehende Analysen zur Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften von RuAl durch Fleischer zeigen eine deutlich erhöhte Duktilität bei einer Legierung mit 0,5 at. % Bor. Der Ursprung dieser verbesserten Plastizität konnte jedoch nicht geklärt werden [87]. Fleischer et al. wiesen ferner darauf hin, dass sich Änderungen der Zusammensetzung von RuAl im Homogenitätsbereich der B2-RuAl-Phase auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Sie zeigten, dass dieser Effekt genutzt werden kann, um die Eigenschaften des Werkstoffes gezielt einzustellen. So konnte nachgewiesen werden, dass ein überschüssiger Al-Gehalt in RuAl zu einer starken Verringerung der Plastizität führt. Mit steigendem Ru-Gehalt in RuAl nahm die Duktilität schrittweise, bis zur maximalen Ru-Konzentration (50,6 at. %) der RuAl-Phase, zu [81]. Die mechanischen Eigenschaften von RuAl wurden mit der Liniendefektstruktur der RuAl-Phase in Korrelation gesetzt. Untersuchungen am Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) an RuAl-Legierungen im geglühten Zustand zeigten, dass die Werkstoffe Versetzungen mit Burgers-Vektoren entlang der $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung aufweisen. Die meisten dieser Versetzungen können dabei auf $\{110\}$ -Ebenen beobachtet werden und weisen $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Burgers-Vektoren auf, was von Lu und Pollock gezeigt wurde [88]. Die hohe Raumtemperatur-Duktilität von RuAl, die eine Dehnungsrate von 10 % ermöglicht, ist im Vergleich zu anderen Aluminiden deutlich erhöht und wird auf das Vorhandensein einer ausreichenden Anzahl von Gleitsystemen zurückgeführt, wodurch das von Mises Kriterium für duktilen Werkstoffverhalten erfüllt wird [89]. Eine umfassende Beschreibung der RuAl-Phase und des Ru-Al-Phasendiagramms, die sowohl experimentelle als auch Simulationsdaten kombiniert, wurde von Mücklich et al. vorgelegt [79, 90].

2.5.3 Oxidationsverhalten der RuAl-Phase

Abgesehen von seinen vielversprechenden mechanischen Eigenschaften liegt ein weiterer interessanter Aspekt der RuAl-Phase in ihrer Oxidationsbeständigkeit. Die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und die umgekehrte Al-Diffusion führen zur Bildung einer deckenden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Materialoberfläche, die eine weitere Oxidation des Materials verhindert [91, 92]. Zusätzlich liegen die Werte für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der RuAl-Phase und des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr nahe beieinander (siehe Abbildung 2.9), wodurch Spannungen bei zyklischer thermischer Belastung reduziert werden [93]. Cao et al. untersuchten das zyklische Oxidationsverhalten an einphasigen RuAl-Legierungen zweiphasigen Legierungen auf RuAl-Basis an Luft zwischen 1000 °C und 1300 °C. Für diese Festkörperproben zeigt sich schon bei einem Restvolumenanteil von 1 % Ru neben der reinen RuAl-Phase, eine starke Oxidationsneigung mit einer bevorzugten intergranularen Sauerstoffanreicherung [94].

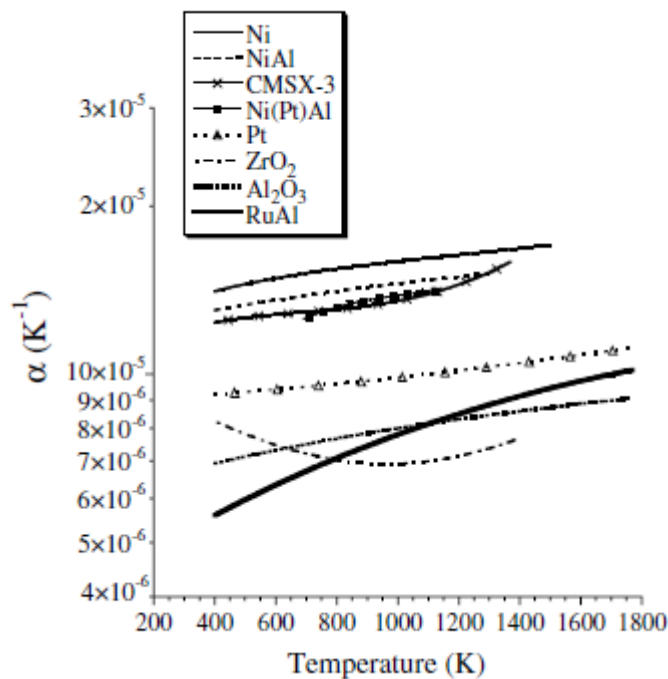


Abbildung 2.9: Wärmeausdehnungskoeffizienten von Materialien, die in Wärmedämmschichten verwendet werden, in Abhängigkeit von der Temperatur [93]

Eine ausführliche Analyse zur zyklischen Oxidation bei 1200 °C von Woll et al. an RuAl-Zylindern zeigt ein rissfreies Oxidationsprodukt nach einer Wärmebehandlung von 47 Zyklen, ohne das Auftreten von Bereichen mit Abplatzungen [92]. Im Zuge des Oxidationsprozesses bildet sich ein mehrlagiger Gefügebau aus. So zeigt sich auf der Materialoberseite eine poröse Aluminiumoxid-Schicht, die aus gleichmäßig ausgeprägten Körnern besteht, während die darunterliegende Schicht dicht und säulenförmig aufgebaut ist. Die Wachstumskinetik zeigt, dass sowohl die poröse als auch die dichte Teilschicht während der Oxidation wachsen. Aufgrund der auswärts gerichteten Diffusion von Al kommt es im Material selbst zu einer Verarmung an Al, wodurch man eine Zwischenschicht aus einphasigem hexagonalem Ru bekommt. Bei einer Schwellentemperatur von ca. 850 °C kommt es zur Bildung flüchtiger Ru-Oxide in der sich bildenden Zwischenschicht, was zum Abplatzen der Al₂O₃-Schicht führen kann. Unterhalb dieser kritischen Temperatur werden neue Anwendungen von RuAl möglich, z. B. für die Verwendung als Metallisierungsschicht in akustischen Oberflächenwellensensoren (acoustic wave sensors) [95, 96, 97, 98].

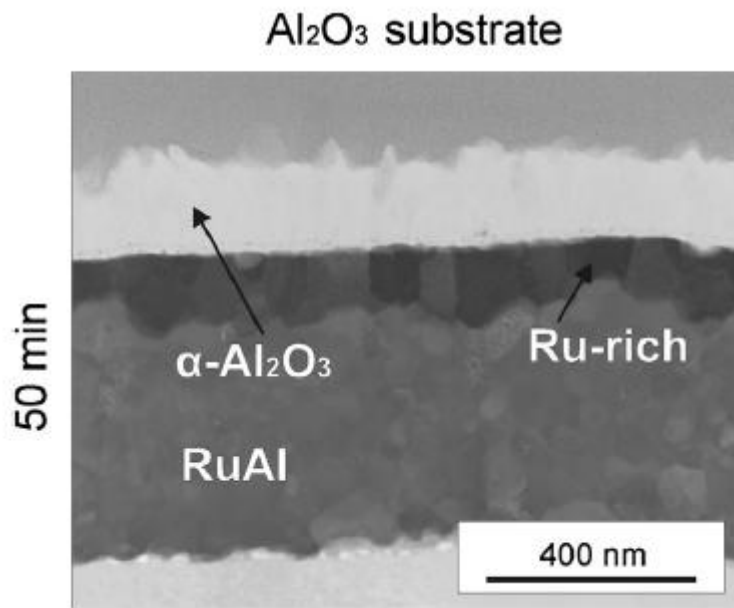


Abbildung 2.10: STEM-Aufnahme einer oxidierten RuAl-Dünnschicht auf Al₂O₃-Substrat. Die Probe wurde bei 900 °C für 50 min an Luft oxidiert [99]

2.5.4 Synthese von RuAl-Werkstoffen

Im Bereich der Übergangsmetallaluminide, der eine große Vielfalt an Verbindungen umfasst, stehen intermetallische Phasen wie NiAl, CoAl und FeAl mit B2-Struktur im Fokus vielfältiger Forschungsarbeiten. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeiten ist die Identifizierung alternativer Hochtemperaturwerkstoffe, die ein verbessertes Eigenschaftsprofil und Verhalten im Vergleich zu bekannten Werkstoffen aufweisen. Dies bezieht sich auf die jeweilige potenzielle Anwendung. Die Synthese von Ru-Al-Werkstoffen, insbesondere von stöchiometrischem Ru-Al-Verbindungen, erweist sich jedoch als nicht trivial. Die schmelzmetallurgische Herstellung von RuAl ist aufgrund des hohen Dampfdrucks von Al und dem dadurch bedingten Übergang in die Gasphase bei Temperaturen im Bereich des Schmelzpunktes von Ru mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Diese selektive Verdampfung des Al kann die Zusammensetzung aus dem RuAl-Phasenfeld in einen eutektischen 2-Phasenbereich aus RuAl und elementarem Ru verschieben. Aus diesem Grund wurden und werden immer noch verschiedene Verarbeitungstechnologien abseits der klassischen schmelzmetallurgischen Route erforscht. Ein verstärktes Augenmerk wurde auf pulvermetallurgische und mechanische Legierungsverfahren sowie auf die Beschichtungsverfahren im Bereich der PVD-Prozesse gelegt. Pulvermetallurgische Verfahren zur Synthese von RuAl wurden zum Beispiel durch Sabariz und Taylor bei ihren Studien an RuAl und ternären (Ru,Ni)Al Werkstoffen verwendet [86]. Neben dem klassisch verwendeten heiß-isostatischen Pressen wurden auch Anstrengungen im Bereich der selbstfortschreitenden Reaktionen (im englischen: self-propagating high-temperature synthesis (SHS)) unternommen. Eine Studie über die Abhängigkeit der erhaltenen Mikrostruktur von der Partikelgröße der Edukte von Gobran et al. zeigt jedoch auch die Schwierigkeiten dieses Synthesewegs. Neben gefügetechnischen

Inhomogenitäten der Zusammensetzung bei der Anwendung von rein heißisostatischem Pressen tritt vermehrte Porenbildung auf, die selbst nach einer anschließenden Homogenisierung über eine thermische Nachbehandlung nur zu einer relativen Dichte des Werkstoffs von maximal 95% führt [100]. Diese Beobachtungen wurden später von Povarova an reaktiv gesinterten Proben für verschiedene Zusammensetzungen und Legierungen bestätigt [101]. Ein verwandtes Verfahren, das mechanische Legieren, arbeitet mit denselben Edukten. Die Energie für die Phasenbildung beziehungsweise das Legieren wird hier jedoch über hochenergetisches Kugelmahlen in das System eingebracht [102]. Dabei kann ein zweistufiger Reaktionsprozess nachgewiesen werden, in einem ersten Schritt kommt es lokal zur Bildung der RuAl-Phase, wodurch die Al-Phase komplett konsumiert wird. Charakteristisch ist hier, dass elementares Ru noch neben der RuAl-Phase vorliegt, welches erst in einem weiteren Schritt aufgebraucht wird. Ein Nachteil dieser Syntheseroute zeigt sich jedoch in der chemischen Zusammensetzung. Je nach verwendeten Mahlkugeln, aber auch der Attritorkammer, können zum Teil deutliche Mengen an Verunreinigungen auftreten. In Untersuchungen von Liu et al. betragen diese je nach Mahlzeit bis zu über 30 at. % an Fe, wodurch neben dem Reaktionsverlauf auch die entstehende Phase massiv beeinflusst wird [103].

Ein vergleichsweise neuartiger Ansatz Materialien auf Ru-Al-Basis herzustellen, ist die Synthese in Form dünner Schichten. Bislang wurden nur wenige experimentelle Studien hierzu veröffentlicht, die jedoch deutlich die Stärke der Methoden zur Synthese kristalliner RuAl-Dünnschichten mit B2-Struktur für funktionelle und schützende Anwendungen aufzeigen. Die bevorzugte Technik, die zu diesem Zweck eingesetzt wird, ist zum gegenwärtigen Stand der Technik das Magnetron-Kathodenzerstäuben. Die wichtigsten angewandten Verfahren umfassen sowohl die simultane Abscheidung (engl.: Co-Sputtering) von Ru und Al aus elementaren Targets [104, 105, 106], als auch die sequenzielle Abscheidung von Ru und Al in nanoskaligen Viellagenstrukturen [92, 107, 108, 109, 110]. In beiden Fällen wird die gewünschte intermetallische RuAl-Phase erst durch eine anschließende Wärmebehandlung der abgeschiedenen Schichten gebildet. Bei Dünnschichten, die durch simultanes Zerstäuben von elementarem Ru und Al hergestellt werden, wird in der Regel ein kurzzeitiges thermisches Tempern auf etwa 800 °C eingesetzt, um die RuAl-Phasenbildung zu initiieren. Im Falle der Ru-Al Viellagenschichten zeigt die nanoskalige Architektur der Schichten sowie die anschließende Wärmebehandlung einen erheblichen Einfluss auf die Systematik der Phasenbildung. Woll konnte zeigen, dass sich für eine große Bilayerperioden von 178 nm ein mehrstufiger Prozess ergibt, bei dem es zur schrittweisen Bildung der RuAl₆, einer metastabilen RuAl_{2,5}, der RuAl₂ sowie schlussendlich der RuAl Phase kommt. Es konnte festgestellt werden, dass sich bei kleinen Bilayerperioden von 2,4 nm bis 22,4 nm eine direkte Phasenbildung der RuAl-Phase zeigt, ohne dass Zwischenphasen auftreten. Demnach können mithilfe maßgeschneiderter Viellagenarchitekturen sowie Wärmenachbehandlungen die Ru/Al-Multischicht direkt aus den elementaren Einzellagen in die gewünschte einphasige RuAl-Dünnschicht umgewandelt werden, ohne dass dabei ein Reaktionszwischenprodukt entsteht [109, 111]. Unklar bleibt hier, welchen Einfluss die Modulationslänge in unterschiedlichen Größenordnungen auf die Systematik der Phasenbildung hat und wo der Übergang einer direkten Phasenbildung zur mehrstufigen Grenzphasenbildung besteht. Darüber hinaus gibt es keine

Untersuchungen darüber, welche Auswirkungen der mikrostrukturelle Aufbau der Einzellagen auf die Kinetik während der Wärmenachbehandlung hat.

Wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben, können metallische Viellagenschichten in Abhängigkeit ihres Aufbaus und einer zum Beispiel thermisch induzierten Aktivierung eine selbstfortschreitende exotherme Reaktion durchlaufen. Dies gilt auch für das System Ru/Al, welches aufgrund seiner hohen Energiedichte eine stark exotherme Reaktion der Elemente Ru und Al zeigt. Eine ausführliche Beschreibung lieferte wiederum Woll, welcher Untersuchungen der Reaktionsfrontgeschwindigkeiten, als auch der Reaktionstemperaturen von Zündexperimenten an Viellagenschichten mit variierenden Doppellagendicken zwischen 22 nm und 178 nm vornahm. Die entstandenen Gefüge der RuAl-Phasen nach der Reaktion zeichnen sich durch eine äquiaxiale Kornmorphologie aus, wobei ein deutlicher Unterschied in der Korngröße in Abhängigkeit der Doppellagendicke festzustellen ist. Für die Phasenbildung infolge einer exothermen Reaktion in Viellagensystemen gilt die Annahme, dass die Phasenbildung an den Grenzflächen zwischen den elementaren Einzellagen beginnt. Dieser Mechanismus kann auch für die Ru/Al-Multischichten übertragen werden, was bei konstanter Gesamtschichtdicke und gleichzeitiger Reduktion der Dicke der Einzellagen im Viellagenverbund (d.h. einer Reduktion der Doppellagendicke) eine Erhöhung des Grenzflächenvolumens bedeutet. Demnach ist aufgrund der Annahme, dass die Keimbildung jeweils an den Grenzflächen initiiert wird, von einer deutlich erhöhten Keimdichte der nukleierenden RuAl-Phase auszugehen. Dies führt während des anschließenden Keimwachstums zur Ausbildung eines deutlich feinkörnigeren Gefüges im Vergleich zu dem Gefüge, das sich aus Viellagenschichten mit größerer Doppellagendicke bildet [111]. Weitergehende Untersuchungen zu den Gesetzmäßigkeiten in Form von Reaktionsgeschwindigkeit und -temperaturen, selbstfortschreitender Reaktionen in Ru/Al und Ru/Al/X (X=Ni, Pt, Ti, Hf) Systemen wurden von Pauly vorgelegt [112]. In dessen Arbeit wurde ein nomineller Anteil von 16,7 at. % des Aluminium- beziehungsweise des Ruthenium-Anteils durch das ternäre Legierungselement X substituiert (wobei Al durch Ti oder Hf und Ru durch Ni oder Pt ersetzt wurden). Zusätzlich wurde der Einfluss der Schichtarchitektur in Form von zwei verschiedenen Stapelfolgen: ABABAC und ABC untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Erhöhung der Reaktionstemperatur im Verhältnis zu binären Ru/Al-Schichten für das Zulegieren von Pt, während zum Beispiel Hf sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Geschwindigkeit der selbstfortschreitenden Reaktion herabsetzt. Die Mikrostrukturen der Ru/Al/X-Dünnschichten in Folge der selbstfortschreitenden Reaktion sind mit Ausnahme der Hf-haltigen Systeme homogen und zeigen ein Gefüge bestehend aus äquiaxialen Körnern. Das Einbringen von Hf als Legierungselement folgert in einer heterogenen lagenartigen Struktur mit Konzentrationsgradienten, welche die ursprüngliche Lagenstruktur abbilden.

Ru-Al Dünnschichten werden exemplarisch auch unter anderen werkstoffwissenschaftlichen Aspekten untersucht: Yang et al. verwendeten beispielsweise nanoskalige RuAl-Dünnschichten mit maximalen Dicken von bis zu 20 nm als Keimschicht. Dem zu Grunde liegt die Ausbildung von Vorzugsorientierungen in RuAl, um ein epitaktisches Kornwachstum magnetischer FePt-Schichten zu induzieren [45-47].

2.5.5 Ternäre Ru-Al-X (X=Hf, Cr, Cu) Legierungen

Die Auswahl an Legierungselementen und deren atomarer Anteil können die Werkstoffeigenschaften der B2 RuAl-Phase signifikant beeinflussen. Die mechanischen Kennwerte der entstehenden Werkstoffe werden dabei durch die intrinsischen Bindungsverhältnisse sowie Defektkonzentrationen bestimmt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Korrosionscharakteristika durch die gezielte Verwendung von Legierungselementen zu modifizieren, wodurch eine Anpassung der Werkstoffe an spezifische Anwendungen ermöglicht wird. Neben dem direkten Einfluss dieser Elemente auf die RuAl-Phase in Form einer Inkorporation als Substitutions- oder Interstitutionsatome, spielen auch die binären Phasendiagramme eine entscheidende Rolle.

Aufgrund der CsCl-Struktur der RuAl-Phase mit seinen jeweiligen kubisch primitiven Untergittern, bietet die Substitution mit Fremdatomen eine Vielzahl an Möglichkeiten hinsichtlich einer Modifikation der Werkstoffeigenschaften. 1993 publizierte Fleischer einen experimentellen Ansatz die Mechanismen für die Einlagerung und/ oder Substitution von Fremdatomen im Gitter der B2 RuAl-Phase zu beschreiben [113, 114]. Dieser beschreibt, wie anhand der Kenntnis der Änderung der Dichte und des Gitterparameters an schmelzmeltallurgisch synthetisierten Proben, Abweichungen von der Stöchiometrie festgestellt werden können. Zudem wird dargelegt, ob der Überschuss eines Legierungselements durch Substitution im jeweiligen Teilgitter oder durch die Erzeugung von Leerstellen ausgeglichen wird. Für die Elemente Fe und Co konnte ein Einbau in das RuAl-Gitter über die Erzeugung von zusätzlichen Leerstellen beschrieben werden, während für Ti eine direkte Substitution im Al-Untergitter vorgeschlagen wird. Die Kenntnis über die Besetzungspräferenz eines Legierungselements für das jeweilige Untergitter nimmt folglich einen bedeutenden Stellenwert ein, sofern eine zielgerichtete Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften des RuAl durch Zulegieren angestrebt wird. Einen theoretischen Ansatz dazu lieferte Bozzolo, welcher mit Hilfe einer Quantenapproximationsmethode (Bozzolo–Ferrante–Smith-Methode (BFS)), die "Energilücke" zwischen Substitutionsdefektkonfigurationen als Maß für die Präferenz für den Einbau eines Atoms in eines der beiden Untergitter berechnete [115]. Die Größe der Energilücke (d. h. die Energiedifferenz zwischen den beiden alternativen Konfigurationen) wird dabei als Indikator für die Wahrscheinlichkeit genommen, dass ein bestimmtes Element eine Position bevorzugt einnimmt. Die Berechnungen zeigen, dass es sowohl Elemente gibt, welche in beiden Untergittern eingebaut werden können, aber auch Elemente, die über einen Antistrukturdefektmechanismus nur in einem der Untergitter eingebaut werden. Hinsichtlich der Substitution von Ru in der RuAl-Phase lassen sich damit geeignete Kandidaten ableiten. So zeigt sich, dass die Elemente: Cr, Fe, Mo und Ta sich nur im dem Ru-Untergitter einbauen lassen, während sich über diesen Ansatz keine Elemente finden, die sich nur im Al-Untergitter einbauen lassen. Die übrigen untersuchten Elemente: Ti, V, Co, Ni, Cu, Si, Zr, Nb, Hf und W können beide Untergitter besetzen [116].

In der grundsätzlichen Diskussion der Legierungsbildung in Ordnungsphasen wird in den meisten Fällen eine Betrachtung der Valenzelektronen und deren Zustände herangezogen. In der intermetallischen RuAl-Phase bestimmen die Elektronenkonfigurationen von Ruthenium und

Aluminium maßgeblich die elektronische Struktur und damit auch die thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften der Phase. Ruthenium besitzt in seinem Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$, während Aluminium die Konfiguration $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ aufweist. In RuAl überlagern sich, wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, die Ru-4d-Orbitale und die Al-3p-Orbitale, was zu einer Hybridisierung führt, die maßgeblich zur Stabilisierung der geordneten Struktur beiträgt. Diese Hybridisierung führt dazu, dass sich ein breites p-d-Band mit einem sogenannten Pseudogap um das Fermi-Niveau bildet, also ein Bereich, in dem die Elektronendichte deutlich reduziert ist [117]. Eine Verringerung der Zustände am Fermi-Niveau senkt die Gesamtenergie des Systems, da elektronische Anregungen energetisch unvorteilhaft sind, wodurch die geordnete B2-Struktur energetisch bevorzugt und stabilisiert wird. Die Valenzelektronen der Legierungselemente spielen demnach eine zentrale Rolle bei der Beeinflussung der elektronischen Struktur und damit der Stabilität der zu bildenden neuen Legierungsphasen sowie deren Eigenschaften. Dies kann beispielsweise zur Optimierung oder gezielten Einstellung der mechanischen Eigenschaften und der Duktilität einer solchen Phase genutzt werden.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit ausgewählten und experimentell untersuchten Legierungselemente mit Bezug auf die gezielte Substitution von Ru in der RuAl-B2-Phase und die entsprechenden Stoffsysteme detailliert betrachtet. Dabei handelt es sich um die Elemente Hafnium, Chrom und Kupfer. Die ternären Systeme Ru-Al-X ($X = \text{Hf}, \text{Cr}, \text{Cu}$) sind in der wissenschaftlichen Literatur nahezu unbeschrieben. Es existieren vereinzelte Veröffentlichungen, die isotherme Schnitte und in den meisten Fällen lediglich bestimmte Teile der atomaren Zusammensetzungen zeigen.

2.5.5.1 Hafnium als potenzielles Legierungselement in RuAl

Hafnium (Hf) als Übergangsmetall der 4. Nebengruppe besitzt vier Valenzelektronen (zwei in den 5d- und zwei in den 6s-Orbitalen) und hat einen relativ großen Atomradius von 159 pm im Vergleich zu Ruthenium mit einem Atomradius von 134 pm. Der Einfluss der geringen Anzahl an Valenzelektronen von Hf auf die Hybridisierung und Veränderung der d-Bandstruktur ist wissenschaftlich bisher nicht näher untersucht. Eine Hypothese wäre hier die Möglichkeit, dass dies das Fermi-Level verschieben kann und möglicherweise zu einer breiteren oder tiefer liegenden Pseudogapbildung beiträgt. Grundlegend lassen sich Aussagen über die Inkorporation von Legierungselementen anhand der binären Phasendiagramme treffen. Aufgrund dessen werden hier (wie auch im Folgenden für die Legierungselemente Cr und Cu) zunächst die Phasendiagramme der binären Systeme Ru-Hf und Al-Hf besprochen.

Das binäre System Ru-Hf zeichnet sich durch die kongruente Bildung der hochschmelzenden HfRu-Phase in der CsCl-Struktur aus. Mit einer Bildungsenthalpie von -87,6 J/mol ist die Bildung dieser Phase stark exotherm und stabil [118]. Neben dieser B2 Phase treten keine weiteren intermetallischen Verbindungen in diesem System auf (siehe Anhang Abbildung 7.5). Die Randsysteme sind durch geringe Randlöslichkeiten der jeweiligen binären Partner gekennzeichnet. Eine Ausnahme bildet die allotrope Umwandlung des hexagonalen α -Hf zum kubisch-raumzentrierten β -Hf, in welchem sich > 10 at. % Ru lösen können. Auf beiden Seiten existieren Eutektika, welche zur Bildung von zweiphasigen Gefügen der HfRu-Phase mit den Randsystemen (Ru und

β -Hf) führen, sowie eine eutektoide Reaktion von β -Hf, woraus sich wiederum die B2-Phase gemeinsam mit α -Hf-Phase ausscheidet [119].

Das System Al-Hf zeigt grundlegende Unterschiede hinsichtlich der auftretenden Phasen sowie der Mischkristallbildung in den Randsystemen. Wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 7.4 des Anhangs zu entnehmen ist, zeigt Hf nahezu keine Löslichkeit in der kubisch-flächenzentrierten Al-Phase über den gesamten Temperaturbereich. Die Löslichkeit von Al in α -Hf zeigt bei geringen Temperaturen ebenfalls eine nur sehr geringe Mischbarkeit bis ca. 400 °C, steigt aber bei höheren Temperaturen auf einen maximalen Wert von ca. 27 at. % bei 1454 °C an. In β -Hf ist die temperaturabhängige Löslichkeit weniger stark ausgeprägt und über den gesamten Existenzbereich mit Al-Gehalten von 31 at. % vergleichsweise groß. Zwischen den beiden Randsystemen existiert eine Vielzahl an intermetallischen Phasen mit unterschiedlichen, klar definierten Stöchiometrien. Die Bildung dieser intermetallischen Phasen verläuft in allen Fällen exotherm mit Standardbildungsenthalpien zwischen 41,1 kJ/mol und 48,9 kJ/mol [120].

Das ternäre System Ru-Hf-Al ist von besonderem Interesse aufgrund der isostrukturellen intermetallischen Phasen RuAl und RuHf in der B2-Struktur, wodurch eine potenzielle durchgängige Löslichkeit im ternären auftreten könnte. Gemäß der thermodynamischen Evaluierung des Phasendiagramms von Kubaschewski [121], die auf den Untersuchungen von Spitsyna et al. aufbauen [122], wird bei einem isothermen Schnitt bei 800 °C die Hypothese geäußert, dass das quasibinäre System RuAl-HfRu einen Mischkristall über den gesamten Zusammensetzungsbereich bildet. Der daraus abgeleitete isotherme Schnitt ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse nach Spitsyna zeigen, dass sich im Bereich der Al-reichen Seite des ternären Systems neben weiteren durchgängigen Mischkristallen auch die binären Phasen mit unterschiedlichen Löslichkeiten des jeweiligen dritten Elements manifestieren. Die Bildung einer ternären Phase konnte dabei nicht festgestellt werden.

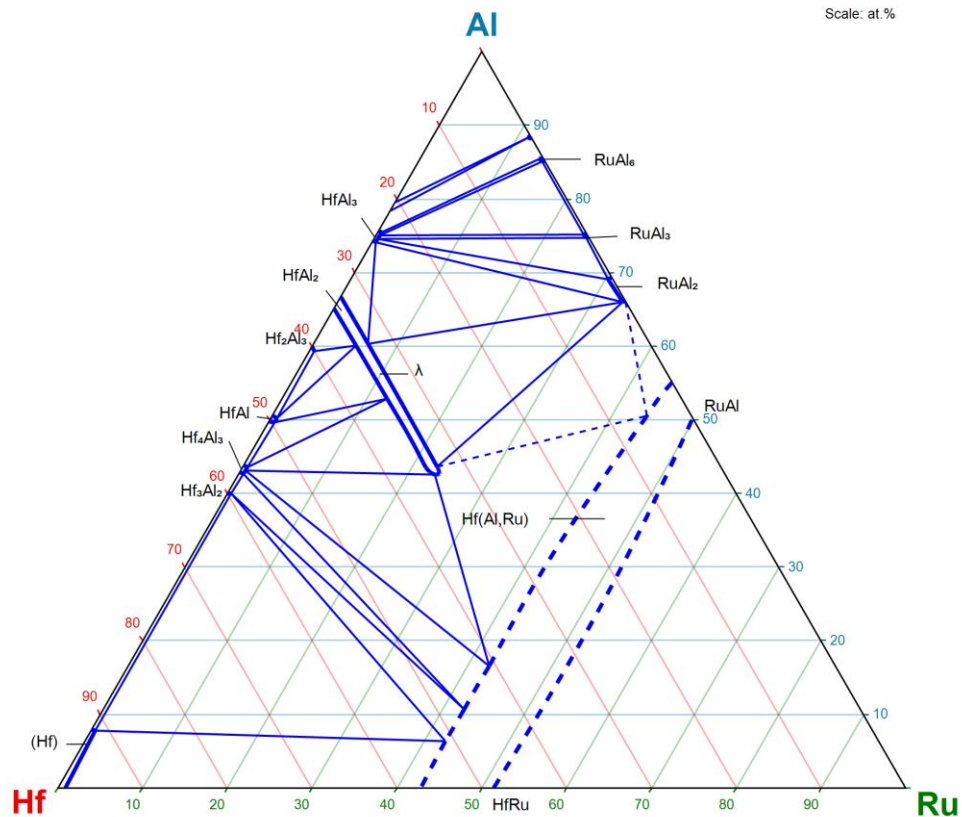


Abbildung 2.11: Isothermer Schnitt des ternären Al-Ru-Hf-Systems bei 800 °C nach [121]

2.5.5.2 Chrom als potenzielles Legierungselement in RuAl

Das kubisch-raumzentrierte Chrom (Cr) befindet sich in der 6. Nebengruppe mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ und besitzt demnach sechs Valenzelektronen, wobei fünf in den 3d-Orbitalen liegen. Der Atomradius von 128 pm ist dem der hexagonalen Ru-Phase (134 pm) sehr nahe, wodurch eine partielle Substitution von Ru in der RuAl-Phase nur geringe Gitterverzerrungen induzieren sollte. Ein weiterer Aspekt in Hinblick auf die Verwendung von Cr als Legierungselement ist die potenzielle Bildung einer deckenden Cr_2O_3 -Schicht unter oxidativen Bedingungen. Diese ist isostrukturell mit der in der Oxidation des RuAl beobachteten Al_2O_3 -Phase. Das Phasendiagramm des pseudo-binären Systems Al_2O_3 - Cr_2O_3 zeigt jedoch eine ausgeprägte Mischungslücke, weshalb erst bei Temperaturen $> 900\text{ °C}$ eine einphasige $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristall-Phase stabil ist [123]. Untersuchungen von Geramifard an Cr-legierten NiAl-Proben zeigten, dass ein zu hoher Cr-Gehalt zum Abplatzen der schützenden Oxidschicht führt [124].

Das binäre System Ru-Cr ist in der Literatur nur in sehr geringem Umfang beschrieben und es existieren nur wenige thermodynamische Daten. Das Phasendiagramm (siehe Anhang Abbildung 7.7) ist durch die Bildung zweier intermetallischer Hochtemperaturphasen Cr_3Ru und Cr_2Ru gekennzeichnet, wohingegen bei Raumtemperatur ein Zweiphasengebiet aus der hdp Ru-Phase und der krz Cr-Phase vorliegt [125]. Eine Besonderheit ist hier die sehr hohe Löslichkeit von Cr

in einem Ru-Mischkristall von bis zu 48 at. % bei Raumtemperatur. Auf der Cr-reichen Seite ist die Löslichkeit von Ru in der krz Cr-Phase bei Raumtemperatur im Bereich von 1 at %, steigt aber auf ca. 32 at. % bei 1610 °C kontinuierlich an [126].

Das binäre System Al-Cr ist hingegen ein sehr ausführlich untersuchtes System (Phasendiagramm siehe Anhang Abbildung 7.6). Mehrere intermetallische Phasen treten hier auf, wobei die meisten davon auf der Al-reichen Seite des Phasendiagramms angesiedelt sind. Die Randlöslichkeit von Cr in der kfz Al-Phase ist < 1 at. % und führt sehr schnell zur Bildung der CrAl_7 -Phase. Auf der Cr-reichen Seite ist die Randlöslichkeit von Al in der krz Cr-Phase ebenfalls sehr gering bei RT, steigert sich aber auf ca. 45 at. % bei höheren Temperaturen [127].

Das ternäre System Al-Ru-Cr wurde in der wissenschaftlichen Literatur bislang nur unzureichend erörtert. Es existieren vereinzelt experimentelle Ergebnisse zu experimentell hergestellten Legierungen in diesem System und zu deren Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften. Acosta untersuchte zum Beispiel den Einfluss von Cr auf die Mikrostruktur Ru-reicher Legierungen und leitete daraus einen Ansatz zweier isothermer Schnitte bei 1100 °C und 1500 °C für dieses System ab, welche von Raghavan angepasst wurden (siehe Abbildung 2.12) [128, 129]. Demnach existiert ein ausgedehnter Phasenbereich der RuAl B2-Phase mit einer Löslichkeit für Cr von bis zu ca. 45 at. %. Da der untersuchte Konzentrationsbereich sich nur auf die Ru-reiche Seite beschränkt, existieren keine Informationen über die Phasenbildung in Al-reichen Al-Ru-Cr-Legierungen. Es wird jedoch angenommen, dass es keine Löslichkeit von Cr im Ru-Untergitter der RuAl-Phase gibt. Diese Annahme wird durch die Berechnung von Antistruktur-Defekt-Energien unterstützt, wonach Cr eine Präferenz für das Al-Gitter aufweist [130].

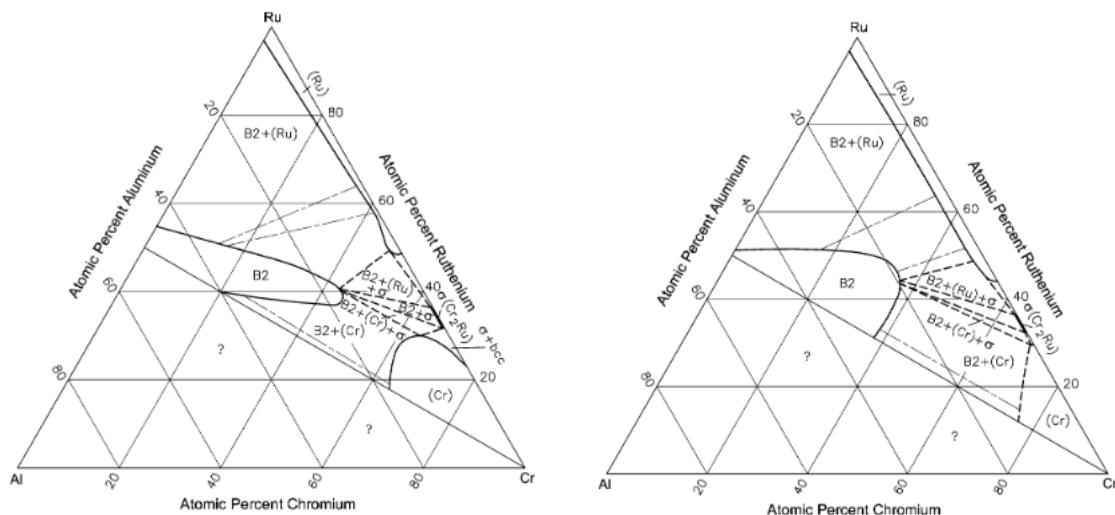


Abbildung 2.12: Isotherme Schnitte des ternären Al-Ru-Cr-Systems bei 1100 °C (links) und 1500 °C (rechts) nach [129]

2.5.5.3 Kupfer als potenzielles Legierungselement in RuAl

Kupfer kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ und verfügt demnach über eine vollständig gefüllte 3d-Schale und ein

einzelnes Elektron im 4s-Orbital. Die Besetzung der Orbitale als auch die Elektroneutralität folgt theoretisch in einer erheblichen Abweichung der Bildungsverhältnisse für die Substitution auf dem Ru-Untergitter in der RuAl-Phase. Ähnlich wie Cr, beträgt der Atomradius des Kupfers 128 pm, was wie im zuvor betrachteten Fall eine geringe Abweichung vom Atomradius des Rutheniums darstellt.

Das Phasendiagramm des binären Systems Kupfer-Ruthenium (Cu-Ru) in Abbildung 7.9 des Anhangs, zeigt nahezu keine Löslichkeiten der beiden Elemente sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand. Dies bedeutet, dass Kupfer und Ruthenium weder im festen noch im flüssigen Zustand Mischkristalle mit ausgedehnten Phasenbreiten bilden [131].

Das binäre System Al-Cu ist eines der wichtigsten binären metallischen Systeme, was insbesondere für die Entwicklung von Hochleistungs-Aluminiumlegierungen Anwendung findet. Es zeigt eine komplexe Phasenzusammensetzung mit mehreren intermetallischen Phasen, welche vor allem in der Ausscheidungshärtung von großer Bedeutung sind (siehe Phasendiagramm Anhang Abbildung 7.8). Die Randlöslichkeit von Cu auf der Al-reichen Seite des Phasengebiets ist sehr gering und beträgt im Maximum 2,48 at. %. Demnach bildet sich schon bei geringen Beimengungen an Cu in Al die Θ -Phase CuAl_2 . In der reinen kubisch flächenzentrierten Cu-Phase gibt es hingegen eine erhebliche Löslichkeit von bis zu ca. 20 at. % Al, wodurch über einen ausgedehnten Bereich ein Mischkristall entsteht. Die bestehenden experimentellen und theoretischen Daten zum Al-Cu-System wurden von Gröbner in einer ausführlichen Evaluierung dargestellt [132].

Das ternäre System Al-Ru-Cu erlangte vor allem durch Untersuchungen der icosahedralen quasis kristallinen $\text{Al}_7\text{Ru}_2\text{Cu}$ -Phase Aufmerksamkeit [133]. Infolgedessen wurden vermehrt Untersuchungen zur Phasenbildung in Al-reichen Regionen des ternären Systems durchgeführt. Mi und Grushko zeigten dabei an schmelzmetallurgisch hergestellten Proben die Existenz mehrerer ternärer Phasen so wie eine sehr hohe Löslichkeit von Cu in der B2 RuAl-Phase von bis zu 50 at. % in einer $\text{Al}_{44,5}\text{Cu}_{50,5}\text{Ru}_5$ -Legierung, die bei 800 °C stabil ist. Auf dieser Grundlage wurden mehrere mögliche isotherme Schnitte des ternären Phasendiagramms erarbeitet, anhand derer sich ein Maximum der Cu-Löslichkeit in der B2 RuAl-Phase bei 800 °C ergibt, welche mit zunehmender Temperatur abnimmt. Der partielle isotherme Schnitt bei 890 °C ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Unterhalb einer Temperatur von 800 °C liegen keine Angaben zur Bildung eines Mischkristalls in CsCl-Struktur vor. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse lässt sich eine Präferenz der Cu-Atome für den Einbau in das Ru-Untergitter der B2-Struktur ableiten. Zudem nimmt der maximale Al-Gehalt mit zunehmendem Cu-Gehalt ab. Diese Beobachtung lässt auf einen Defektmechanismus der Ru-Substitution im Al-Gitter schließen [134]. Eine Übersicht über die existierende Literatur in diesem ternären System wurde 2006 von Raghavan vorgelegt, welcher die Phasengebiete und ihre Temperaturabhängigkeit zusammengefasst darstellt [135].

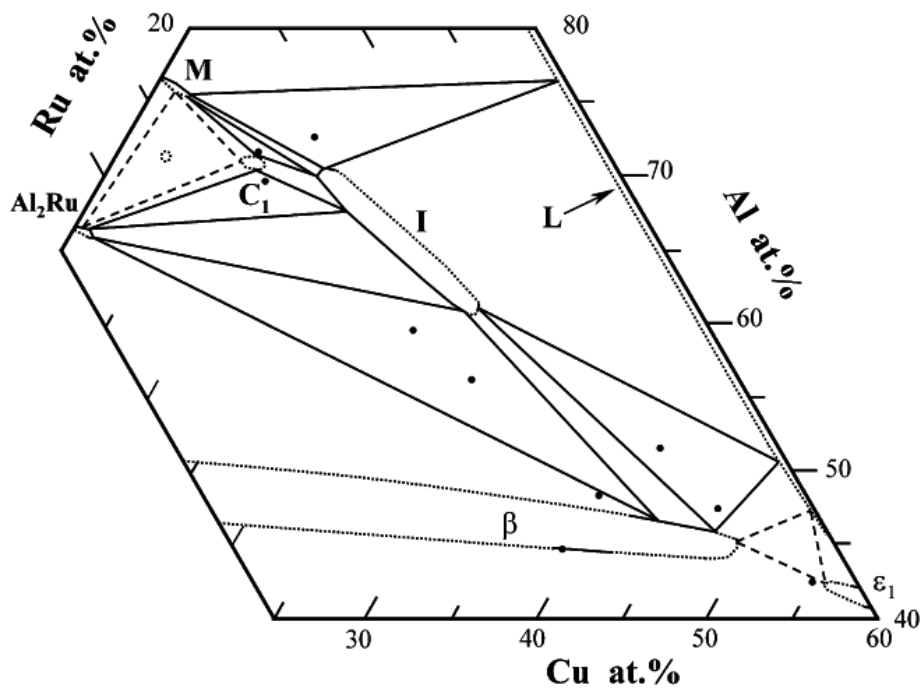


Abbildung 2.13: Partieller isothermer Schnitt von Al-Cu-Ru bei 890 °C. Die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen sind durch die durchgezogenen Kreise (bestätigtes Gleichgewicht) und den offenen Kreis (Gleichgewicht nicht erreicht) gekennzeichnet. Die Schmelze ist mit L bezeichnet. Die vorläufigen Verbindungslinien sind durch gestrichelte Linien dargestellt, die vorläufigen Phasengrenzen durch gepunktete Linien. (Aus [134])

3 Kathodenzerstäuben und Grundlagen des Schichtwachstums

Die physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapor deposition (PVD)) umfasst eine Reihe technischer hochrelevanter Verfahren im Bereich der Beschichtungstechnologie. Der abzuscheidende Werkstoff wird dabei über physikalische Prozesse in die Gasphase überführt und kondensiert anschließend auf der gewünschten Substratoberfläche. In Abhängigkeit des Verfahrens können dabei nahezu alle kristallinen Feststoffe sowie auch amorphe Materialien als Beschichtungswerkstoffe eingesetzt werden. Je nach Anwendungsfall kommen unterschiedliche Verfahren zur Anwendung. Historisch gesehen ist die am häufigsten verwendete und nach wie vor technologisch relevante Methode, das thermische Verdampfen, bei dem der Beschichtungswerkstoff im Vakuum auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt wird, infolgedessen in die Gasphase übergeht und auf der gewünschten Substratoberfläche kondensiert. Hauptanwendung findet dieses Verfahren in der Mikroelektronikindustrie für die Herstellung von Leiterbahnen, Kontakten und Elektroden. Aber auch Beschichtungen für optische Instrumente, wie Linsen, Filter und Spiegel werden über Verdampfungsprozesse aufgebracht, da sie gute Oberflächenqualitäten mit hoher Reinheit bei gleichzeitig geringen Kosten und einfacher Prozessführung kombinieren [136, 137].

Neben den Verdampfungsprozessen ist das Kathodenzerstäuben und seine Varianten eines der technisch relevantesten Verfahren zur Beschichtung auf der Mikro- und Nanoskala. Im Gegensatz zum Verdampfen wird hier der Beschichtungswerkstoff nicht über thermische Prozesse, sondern durch das atomare Zerstäuben mittels kinetischer Stoßprozesse im sogenannten Target, ausgelöst durch mit Ionen aus einem Niederdruckplasma, in die Gasphase überführt. Das Plasma besteht aus Elektronen, Ionen, neutralen Atomen sowie teilweise metastabilen Spezies, die durch eine Hochspannungsentladung in einem Arbeitsgas (z. B. Argon) erzeugt werden. Das Plasma wird über eine Glimmentladung zwischen einer Anode und einer Kathode (genannt Target) in einer Niederdruck-Gasatmosphäre erzeugt. Das Substrat wird in der Regel parallel einige Zentimeter vom Target entfernt platziert. In den Rezipienten wird das verwendete Gas oder auch Gasgemisch, z.B. Ar, eingeleitet [138]. Der grundsätzliche schematische Aufbau einer planaren Zerstäubungsdiode, bestehend aus zwei parallel angeordneten Elektroden. Die Prozesse im Plasma sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

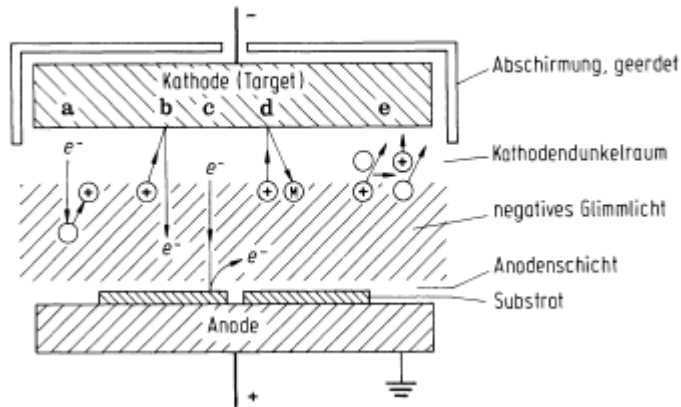


Abbildung 3.1: Beispielhafte Darstellung von Prozessen beim planaren Diodenzerstäuben: **a** Ionisation durch Elektronenstoß, **b** ioneninduzierte Elektronenemission an der Kathode, **c** elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode, **d** Zerstäubung durch Ionenbeschuss, **e** Umwandlungsprozess: schnelles Argonion + langsames Argonatom → schnelles Argonatom + langsames Argonion [137, S. 95]

Der Ionisierungsprozess zur Erzeugung eines Plasmas erfolgt demnach durch das Anlegen einer Gleichspannung und der dadurch induzierten Glimmentladung in einem verdünnten Gas. Dabei werden Elektronen durch das zwischen der Anode (Substratteller) und der Kathode (Beschichtungswerkstoff/Target) angelegte stationäre elektrische Feld beschleunigt. Besitzen die beschleunigten Elektronen beim Stoß mit dem Prozessgas mindestens die Ionisierungsenergie des Prozessgases, so kann ein weiteres Ladungsträgerpaar erzeugt werden. (z.B. 1. Ionisierungsenergie des Argonatoms: 15,78 eV, wird im Folgenden beispielhaft verwendet) [139]. Dies führt letztlich zu einer Vervielfachung der Ladungsträger. Die notwendige Zündspannung wird durch das Paschen-Gesetz beschrieben und hängt von verschiedenen Faktoren wie dem Arbeitsgas, dem Abstand zwischen den Elektroden und dem Druck im Rezipienten ab [140]. Durch den Ionisierungsprozess der Ar-Atome, bildet sich ein Plasma, das ein quasi-neutrales Gemisch aus Ionen und Elektronen darstellt. Eine Kenngröße zur Beschreibung eines Plasmas ist die Debye-Länge λ_D . Diese beschreibt den Radius einer Kugel innerhalb derer sich die Ladungsträger (Elektronen und Ionen) nahezu kompensieren [141]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad 3.1$$

Dabei ist ϵ_0 die elektrische Dielektrizitätskonstante des Vakuums, k_B die Boltzmann-Konstante und T_e die Elektronentemperatur. Der Zähler enthält die Elektronendichte n_e und die Elementarladung der Elektronen e . Eine hohe Elektronendichte führt demnach zu einer kleinen Debye-Länge, wohingegen eine hohe Elektronentemperatur T_e eine hohe Debye-Länge bewirkt. Die Abschirmung der Ladungen gegen ihre Umgebung ist eine wesentliche Voraussetzung für die Stabilität des Plasmas. Große Debye-Längen können zu elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Umgebung führen, was wiederum Instabilitäten zur Folge haben kann. Es lässt sich ableiten,

dass die Debye-Länge deutlich kleiner als die Plasmaausdehnung sein muss, um ein makroskopisch neutrales Plasma zu erhalten.

Der Zerstäubungsprozess der Kathode wird durch die anliegende negative Spannung am Target induziert. In der Folge werden die gebildeten, positiv geladenen Ar^+ -Ionen im Kathodenfallraum des Plasmas beschleunigt und treffen auf die Kathode. Typischerweise liegt die Energie der Ar-Ionen zwischen 100 eV und 1000 eV. Das Herauslösen von Target-Atomen geschieht in Folge stoßmechanischer Wechselwirkungen der auftreffenden Ar-Ionen und dem Targetmaterial, was schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Das auf die Oberfläche treffende Ar-Ion löst eine Stoßkaskade in einem Bereich von 5-10 nm unterhalb der Oberfläche des Targets aus. Durch Stöße zwischen den Atomen kommt es zu einer Kaskade, welche im günstigen Fall zu einer partiell rückwärtsgerichteten Bewegung der Target-Atome führt. Ist die kinetische Energie hoch genug, können in der Folge Atome aus der Oberfläche des Targets herausgeschlagen werden und in die Gasphase übergehen. Für geringe Energien der einfallenden Ar-Ionen ist die Zerstäubung dabei durch sogenannte „Einzelstöße“ dominiert, wobei für höhere Energien (1 keV) eine lineare Stoßkaskade den primären Zerstäubungsprozess darstellt. Ist die kinetische Energie mit einigen 100 keV sehr hoch, kommt es zur Ausbildung eines „thermischen Pulses“, d.h. in einem kleinen Volumen (1000 nm^3) ist für eine kurze Zeit (10^{-10} s) die Teilchenbeweglichkeit extrem erhöht. Die Bindungsenergie der Targetatome liegt typischerweise bei einigen Elektronenvolt, wobei die Schwelle für die Zerstäubung im Bereich von 12 eV bis 35 eV liegt [138].

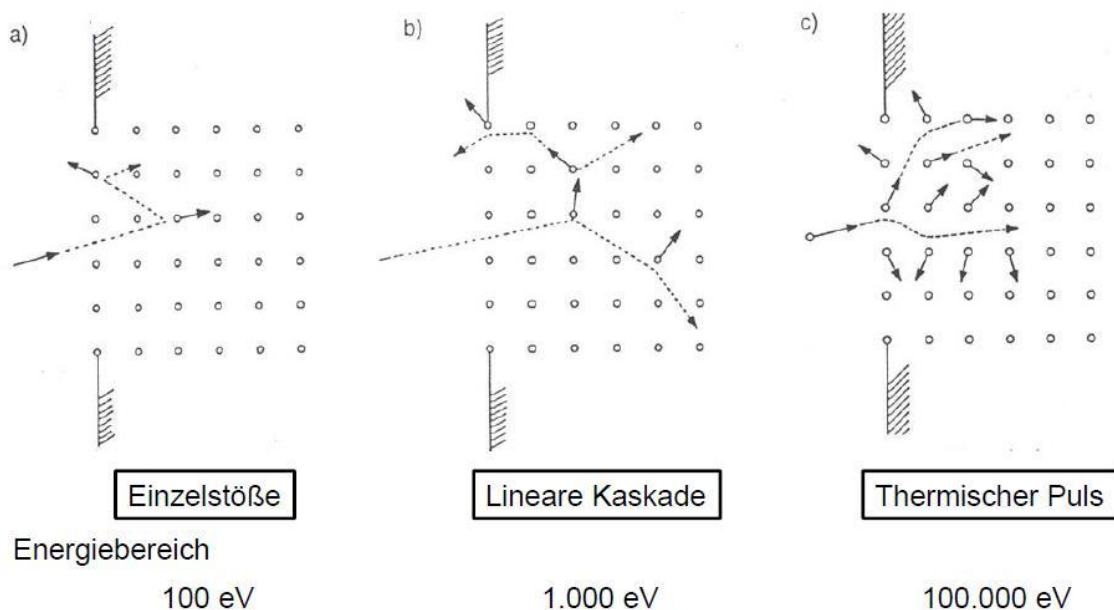


Abbildung 3.2: Stoßkaskade im Kristallgitter des Targets in Folge eines Ionenbeschusses mit unterschiedlichen Elektronenenergien (nach [142, S. 16])

Wie viele Atome je einfallendem Ion zerstäubt werden, kann über die Zerstäubungsausbeute Y beschrieben werden:

$$Y = \frac{\text{Anzahl zerstäubter Targetatome}}{\text{einfallendes Ion}} \quad 3.2$$

Untersuchungen von Eckstein und Behrisch zeigen, dass die Zerstäubungsausbeute Y im niederenergetischen Bereich proportional zur Ionenenergie sowie einer Energieverlustfunktion, die beschreibt, wie viel Energie vom Ion beim Durchdringen des Materials an die Gitteratome abgegeben wird, verhält. Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Massenverhältnis zwischen den einfallenden Ionen-Spezies und den Targetatomen. Je größer die Oberflächenbindungsenergie, desto geringer ist die Zerstäubungsausbeute. Zusätzlich zeigt sich eine Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute. Wenn der Winkel zur Oberflächennormalen erhöht wird, dann nimmt die Zerstäubungsausbeute bis zu einem Winkel von 60° bis 70° zunächst zu, danach wieder ab, bis sie bei 90° Null wird. Darüber hinaus zeigt die Targetkonstitution im Sinne der Mikrostruktur und eventuellen Vorzugsorientierungen des Gefüges einen Einfluss auf die Zerstäubungsausbeute [138].

Die kinetische Energie eines zerstäubten Teilchens, welches sich im Plasma bewegt, ist mit der mittleren freien Weglänge gekoppelt, welche von der Art und dem Druck des Arbeitsgases sowie der zerstäubten Spezies abhängt. Sie beschreibt die Strecke, die das jeweilige Teilchen zurücklegt, bevor es mit einem anderen Teilchen zusammenstößt, und wird über folgende Gleichung beschrieben:

$$\lambda = \frac{k_B T}{p * \sigma} \quad 3.3$$

Dabei beschreibt k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, p der Druck im Rezipienten und σ den Stoßquerschnitt der beteiligten Teilchen. Der Stoßquerschnitt zweier verschiedener Spezies (A und B) kann dabei über:

$$\sigma = \pi(r_A + r_B)^2 \sqrt{\left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right)} \quad 3.4$$

bestimmt werden. Demnach ändert sich dieser in Abhängigkeit der Atomradien der Spezies A (r_A) und des Stoßpartners B (r_B), sowie der Atommassen der beiden Spezies (m_A und m_B) [143].

Bei Verwendung eines Legierungstargets, bestehend aus zwei oder mehr Komponenten mit unterschiedlicher Zerstäubungsausbeute Y , erfolgt eine Anreicherung der schwerer zu zerstäuben Komponente an der Targetoberfläche. Aus Gründen der Masseerhaltung stellt sich nach einer gewissen Anlaufzeit ein stationärer Zustand ein, in dem das Produkt aus Oberflächenkonzentration und Zerstäubungsausbeute für jede Komponente ihrer Konzentration im Target proportional ist. Dies hat zur Folge, dass die Zusammensetzung des Stroms der zerstäubten Teilchen den Volumenkonzentrationen im Target entspricht [144]. Transport und Anlagerungsprozesse am Substrat werden hier jedoch nicht berücksichtigt.

3.1.1 Magnetron Kathodenzerstäuben

Das Magnetron Kathodenzerstäuben (engl.: magnetron sputtering) stellt eine Variante des konventionellen Kathodenzerstäubens dar, wobei der entscheidende Unterschied zum Dioden-Zerstäuben in der Anordnung eines Magnetsystems hinter dem Target liegt (Magnetron). In der Konsequenz kommt es zu einer Überlagerung von elektrischen und magnetischen Feldern im Plasma. Die resultierende Wechselwirkung führt zur Ausbildung eines sogenannten Plasmatorus in der Nähe der Targetoberfläche. Dies wird durch unterschiedliche Driftbewegungen und Effekte im Torus bedingt: Gyration um die Feldlinien der magnetischen Flussdichte, magnetische Spiegel in der Nähe der magnetischen Pole, der $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift und der $q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ -Drift. Die Verweildauer der Elektronen im Plasma verlängert sich dabei erheblich, was zu einer Verringerung der Plasma-Wandverlusten führt und dadurch eine Erhöhung der Elektronentemperatur und der Ladungsträgerkonzentration zur Folge hat. Infolgedessen kommt es zu einer Zunahme der Anzahl der Stöße sowie der Energie der Stöße mit Argon-Atomen, was eine höhere Ionisationsquote zufolge hat [145]. Deshalb nimmt die Targetzerstäubung in der Nähe des Plasmatorus zu, was folglich zu einer gesteigerten Zerstäubungsleistung im Vergleich zu einer Anordnung ohne Magnetron führt. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung besteht in der geringeren Substraterwärmung durch die Konzentration des Plasmas in der Nähe des Targets

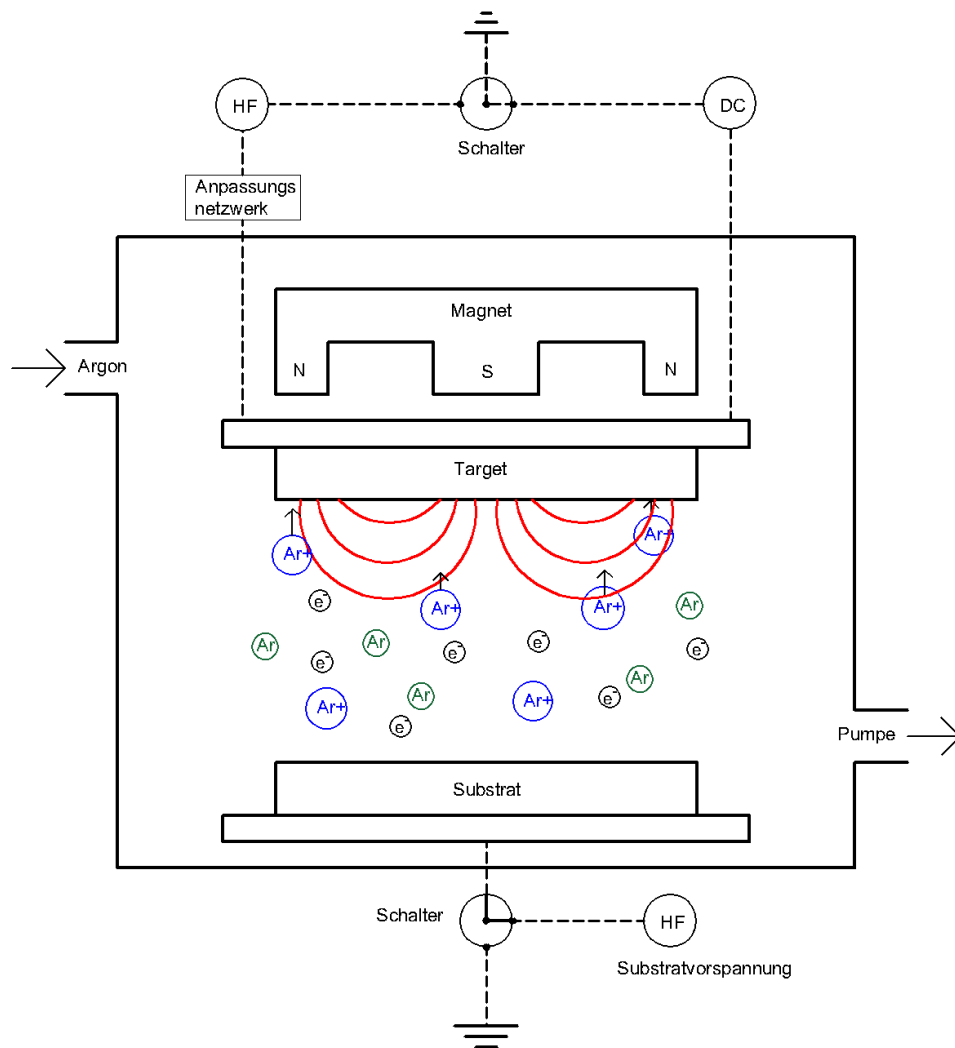


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Magnetrons zur Kathodenzerstäubung mit Argon als Prozessgas. Die roten Linien unterhalb des Targets stellen die Feldlinien der magnetischen Flussdichte dar. Sowohl die Spannungsquelle (hochfrequente Wechselspannung oder Gleichspannung) als auch das Potential des Substrats (Substratvorspannung oder Erdung) können eingestellt werden.

Wie kurz erwähnt, beruht die Entstehung des Plasmatorus auf einer Kombination verschiedener physikalischer Effekte, die im Folgenden exemplarisch beschrieben werden [146]:

Rotation um die Feldlinien der magnetischen Flussdichte:

Durch die Bewegung der Elektronen im Magnetfeld B wirkt auf sie die Lorentzkraft. Dadurch rotieren die Elektronen um die Feldlinien auf dem so genannten Larmor-Kreis. Dieser ist durch die Elektronenmasse (m_e), die Elementarladung (e), ihre Geschwindigkeit (v) und magnetische Flussdichte (B) beschrieben.

$$r_{Larmor} = \frac{m_e \vec{v}_\perp}{eB}$$

3.5

$\vec{E} \times \vec{B}$ Drift:

Durch die Überlagerung der beiden Felder kommt es zu einer Driftbewegung mit der Geschwindigkeit v_D der Elektronen senkrecht zu diesen. Diese ist sowohl für Elektronen als auch für Ionen gleich und gilt für eine konstante äußere Kraft F , was hier dem elektrischen Feld E entspricht.

$$\vec{v}_D = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad 3.6$$

Magnetische Spiegel:

In der Nähe der Targetoberfläche, ist eine Zunahme der magnetischen Feldstärke innerhalb des Torus zu verzeichnen. Infolgedessen wird der Larmor-Kreis aufgrund der Intensivierung des Magnetfeldes zunehmend kleiner, während die Gyrationbewegung senkrecht zu den Feldlinien ansteigt. Aufgrund der Invarianz des magnetischen Moments bleibt dieses erhalten, wobei die Energieerhaltung gilt.

$$\frac{1}{2}m(\vec{v}_{\parallel}^2 + \vec{v}_{\perp}^2) = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 \quad 3.7$$

Die Zunahme der Geschwindigkeit erfolgt dabei senkrecht zu den magnetischen Feldlinien, was eine Abnahme der parallelen Komponente zur Folge hat. Die resultierende Kraft wirkt den Elektronen entgegen und führt zu einer Abbremsung und in der Folge einer rückwärtsgerichteten Bewegung in Richtung der Feldlinien. Dieser Effekt gewährleistet, dass die Elektronen im Plasmatorus gefangen bleiben.

 $\vec{q} \cdot \vec{\nabla} B \times \vec{B}$ Drift:

Eine zusätzliche Driftbewegung wird durch magnetische Feldinhomogenitäten induziert. In der Nähe der Targetoberfläche, an den Polen, ist die magnetische Flussdichte höher, was zur Bildung eines Gradienten führt. Dies impliziert eine Drift, welcher unabhängig vom E-Feld ist.

$$\vec{v}_D = \frac{m\vec{v}_{\perp}^2}{2qB^3} \vec{\nabla} B \times \vec{B} \quad 3.8$$

3.1.2 Hochfrequenzwechselstrom Kathodenzerstäuben

Durch das Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung am Target, deren Frequenz in der Regel bei 13,56 MHz liegt, kann im Gegensatz zur Verwendung von Gleichspannung, auch auf elektrisch nichtleitende oder magnetische Targets zurückgegriffen werden. Infolge der

angelegten Spannung oszillieren die Elektronen im Plasma mit der gewählten Frequenz im hochfrequenten Wechselfeld. Während einer positiven Halbwelle treffen, aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen, mehr Elektronen als Ionen auf die Kathode. Dies führt zu einer Ladungsdifferenz zwischen Kathode und Plasma, die sogenannte Kathodenfallzone, welche durch einen entsprechenden Gegenfluss an positiven Ladungsträgern kompensiert werden muss, um den Zustand der Quasi-Neutralität zu gewährleisten. Da die schwereren Ionen der hohen Wechselselfrequenz von 13,56 MHz nicht folgen können, erfolgt ein Ladungsausgleich in Form eines konstanten Ionenflusses zur Kathodenoberfläche.

Ein Nachteil hinsichtlich der Anwendung einer hochfrequenten Wechselspannung an die elektrischen Targets besteht in der schlechten Wärmeleitfähigkeit sowie den hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten der meisten elektrischen Isolatoren. Infolge der Umwandlung des überwiegenden Anteils der kinetischen Energie der einfallenden Ionen in Wärme, können bei hohen Leistungen signifikante thermische Gradienten erzeugt werden, die potenziell zum Bruch des Targets führen können.

3.1.3 Nukleation und Schichtwachstum

Die Abscheidung dünner Schichten durch Kathodenzerstäubung ist maßgeblich durch Diffusionsprozesse geprägt, welche das Schichtwachstum bestimmen. Infolge der, in der Regel niedrigen Substrattemperatur ($< 500\text{ °C}$), der Energie der schichtbildenden Teilchen und Ionen (1-10 eV) sowie der hohen Abkühlgeschwindigkeiten von bis zu 10^{13} K/s ist es jedoch möglich Schichtmaterialien so abzuscheiden, dass Keimbildungs- und Wachstumsprozesse deutlich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts ablaufen können. Eine gezielte Einstellung der Konstitution, Mikrostruktur und Eigenschaften der Schichten ist dabei über eine gezielte Einstellung der Parameter der Abscheidung (z.B. Druck, Temperatur, Konzentrationsverhältnisse) und der plasmaphysikalischen Parameter (z.B. Teilchenflüsse, Teilchenenergien) möglich. Die ablaufenden Prozesse beim Auftreffen eines zerstäubten Targetatoms auf die Substratoberfläche lassen sich dabei grundsätzlich in drei Phasen unterteilen.

- Abscheidung des Targetatoms als loses Adatom auf der Substratoberfläche.
- In Abhängigkeit der Energie des Adatoms sowie der Materialkonstitution des Substrats, nimmt das Atom durch Oberflächendiffusion den für sich am energetisch günstigsten Platz ein.
- Durch Nukleation und anschließender Volumendiffusion der Atome kommt es zum Schichtwachstum.

Die entstehende Schichtmorphologie wird maßgeblich durch die Diffusionslänge der ankommenden Spezies bestimmt. Ist die mögliche Diffusionslänge aufgrund zu geringen Energien der Adatome zu klein ($< 1\text{ eV}$), so können die Atome auf der Substratoberfläche nicht ausreichend diffundieren, um eine kritische Keimgröße zu erreichen. In der Folge kann es zur Bildung amorpher Netzwerke kommen. Übersteigt die Energie der Adatome die kritische Keimbildungsenergie, bildet sich eine kristalline Phase mit Fernordnung, sofern neben den kinetischen auch die

thermodynamischen Bedingungen erfüllt sind. Die Diffusionslänge ist grundsätzlich von der Temperatur und deren Verhältnis zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials, sowie der Oberflächenenergie des Substrats abhängig. Auf Basis der Erkenntnisse von Movchan und Demchis hin wurde ein Strukturzonenmodell für das Wachstum von metallischen Schichten entwickelt, welches ursprünglich für aufgedampfte Schichten konzipiert wurde [147]. In einer Studie von Thornton wurde das Modell auch auf dünne, durch Kathodenzerstäubung hergestellte Schichten angewendet und validiert. Dabei wird die Schichtmorphologie als Funktion der homologen Temperatur, also dem Verhältnis von Substrattemperatur zu Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials (T/T_m) über den Prozessgasdruck aufgetragen. Für den realen Anwendungsfall spielen aber auch die Ionen- und Atomenergie, der Abstand des Substrats zur Kathode, Rückzerstäubungseffekte, Materialzusammensetzungen, Verunreinigungen und viele weitere Parameter eine Rolle für die Mikrostrukturentwicklung [148].

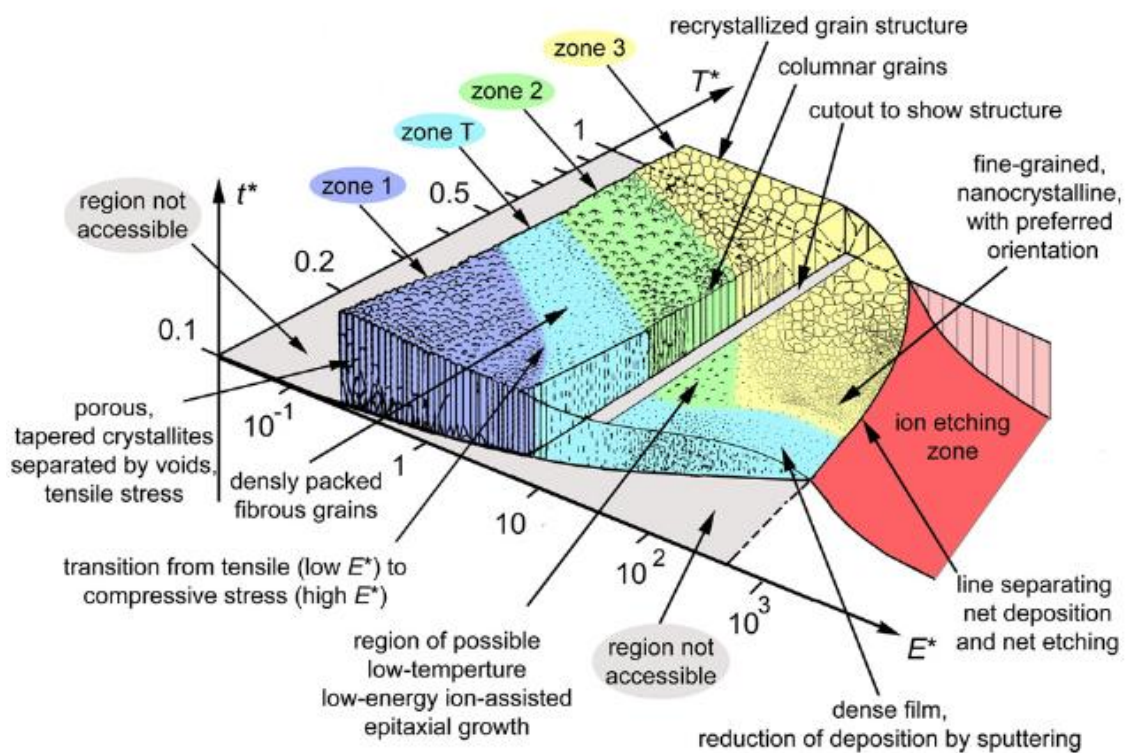


Abbildung 3.4: Strukturzonenmodell nach Anders: Die verallgemeinerte homologe Temperatur T^* , und der normierte Energiefluss E^* sind im Verhältnis zur Nettodicke t^* der entstehenden Schichten aufgetragen. Die Grenzen zwischen den Zonen sind fließend und dienen nur der Veranschaulichung. Die Zahlen auf den Achsen dienen der Orientierung - die tatsächlichen Werte hängen vom Material und vielen anderen Bedingungen ab. Abbildung und Beschreibung nach [149]

Die Keimbildung ist die Grundlage für die Schichtbildung aus den zerstäubten Spezies. Abhängig vom zugrundeliegenden System und den Bedingungen während des Zerstäubungsprozesses gibt

es verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Keimbildung, wobei in der Praxis häufig eine Überlagerung der Mechanismen auftritt [150, 151, 152]:

- Bei der zweidimensionalen Frank-van der Merwe-Betrachtung kommt es zu einem lagenartigen Aufwachsen der einfallenden Spezies. Dabei wird eine flächige Benetzung der Substratoberfläche erzielt. Diese Beobachtung ist auf die größere Wechselwirkung zwischen Substrat- und Schichtatomen zurückzuführen, im Vergleich zu benachbarten Schichtatomen.
- Im Volmer-Weber-Modus entstehen separate dreidimensionale Inseln auf dem Substrat, die durch die Anlagerung weiterer Adatome wachsen. Die Wechselwirkung zwischen den Schichtatomen ist dabei größer als die zwischen benachbarten Schicht- und Substratatomen.
- Das Stranski-Krastanov-Modell (SK-Modell) beschreibt die Nukleation als einen zweistufigen Wachstumsprozess, bei dem zunächst eine dünne, homogene Lage auf dem Substrat gebildet wird, gefolgt von der Bildung dreidimensionaler Inseln. Die Nukleation dieser 3D-Inseln erfolgt meist als Reaktion auf den zunehmenden Spannungszustand, der durch die Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Wachstumsfilm entsteht.

Eine Einteilung der Wachstumsmodi kann auch anhand der Oberflächenenergien der jeweiligen betrachteten Spezies und des Substratmaterials vorgenommen werden, wobei die Young'sche Gleichung (s. Formel 3.9) zu berücksichtigen ist. Diese beschreibt den Benetzungswinkel $\cos \theta$ eines Keims des Material A auf einem Substrat B. Wobei γ_B die Oberflächenenergie des Substrats, γ_A die Oberflächenenergie des Filmmaterials und γ^* die Grenzflächenenergie zwischen Film und Substrat beschreibt.

$$\gamma_B = \gamma^* + \gamma_A \cos \theta$$

3.9

Ein Inselwachstum erfordert dabei einen Benetzungswinkel $\theta > 0^\circ$, was impliziert, dass $\gamma_B < \gamma^* + \gamma_A$, während ein durchgehendes lagenartiges Schichtwachstum $\gamma_B > \gamma^* + \gamma_A$ erfordert. Der Stranski-Krastanov-Modus ergibt sich aus einer Änderung der Oberflächenenergie während des Wachstumsprozesses, so dass die Oberflächenenergie mit der Dicke der Schicht zunimmt. Häufig kommt es dabei durch Anpassungseffekte zu einer Adaption der ersten Mono-Lage der schichtbildenden Teilchen an die Substratoberfläche, was zu intrinsischen Spannungen führen kann. Um die dadurch eingebrachte Erhöhung der Gesamtenergie des Systems zu minimieren, kommt es zum Wachstum dreidimensionaler Inseln gemäß dem Volmer-Weber-Modus.

Die Steuerung der daraus resultierenden mikrostrukturellen Entwicklung erfolgt durch Wachstumsprozesse, welche stark von der Prozessführung und den damit verbundenen physikalischen Gegebenheiten des Zerstäubungs- und Transportvorgangs abhängen. Dazu gehören neben der Keimbildung und dem Inselwachstum, das Aufeinandertreffen und Zusammenwachsen von Inseln (Koaleszenz), die Bildung von polykristallinen Inseln, die Ausbildung und das Wachstum der Gefügestruktur sowie das letztlich damit verbundene Schichtwachstum. Die treibende Kraft ist die Freisetzung von Volumen- und Oberflächenenergie im Zusammenhang mit der

Inselkoaleszenz und der Ausbildung einer kompakten Schicht. Bei niedrigeren Temperaturen oder geringerer Energie der Adatome ist die Vergrößerung langsamer und erfolgt durch Korngrenz-Migration. Dabei findet eine Vergrößerung der Körner während der Koaleszenz der sich berührenden Kristalle statt, bis die lokale Korngröße so groß ist, dass die Korngrenzen unbeweglich sind.

Das Schichtwachstum verläuft dabei in den meisten Fällen nicht zufällig. In Abhängigkeit der Adatom-Energien und den äußeren physikalischen Parametern wie Druck und Temperatur, zeigen die meisten Elemente bevorzugtes Wachstum entlang bestimmter Kristallorientierungen, welche stark mit dem Kristallsystem verknüpft sind. In der Regel werden Kristallebenen mit der höchsten Packungsdichte energetisch favorisiert, d. h. Netzebenen mit (111)-Indizierung für eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur, Netzebenen mit (002)-Indizierung für eine hexagonal-dichtest gepackte Kristallstruktur und solche mit (110) Indizierung für ein kubisch-raumzentriertes Gitter. Daraus ergeben sich Texturen, da diese Orientierungen schnellere Wachstumsraten aufgrund der erleichterten Adatom Inkorporation aufweisen und somit das Wachstum anderer Orientierungen unterdrückt wird [153].

3.2 Konzepte für den Aufbau von Schichten

Wie aus den vorhergehenden Erläuterungen zu entnehmen ist, bietet das Kathodenzerstäuben eine Vielzahl an Möglichkeiten, sowohl die Konstitution, Mikrostruktur und die Eigenschaften von Dünnschichtwerkstoffen gezielt einzustellen. Grundlegende Aspekte des Schichtwachstums werden dabei in den meisten Fällen anhand von Einlagenschichten diskutiert, wobei die Abscheidebedingungen sowie die Zusammensetzung der jeweiligen Schichten während des Beschichtungsprozesses weitestgehend konstant sind. Abweichend von diesem einfachsten Fall der Synthese von Dünnschichten wurden im Laufe der Zeit unterschiedlichste Schichtkonzepte entwickelt, um die Eigenschaften für die verschiedensten Anwendungen anzupassen. Das Kathodenzerstäuben als variables Werkzeug der Beschichtungstechnik bietet die Möglichkeit gezielt in-situ mikrostrukturelle, aber auch konstitutionelle Veränderungen der Schichten durchzuführen. Dies kann durch die Verwendung mehrerer Beschichtungswerkstoffe oder nicht-uniformer Schichtaufbauten mit variablen Eigenschaften erfolgen. Im Folgenden werden bedeutende individuelle Schichtkonzepte dargestellt und anhand von Beispielen erläutert.

Einlagenschichten:

Das wichtigste Konzept in Bezug auf Schichten, die über die Kathodenzerstäubung hergestellt werden, sind kristalline Einlagenschichten mit homogenen Eigenschaften. Dabei stehen sowohl einphasige Werkstoffe als auch mehrphasige Gefüge im Fokus der Wissenschaft und industriellen Anwendungen. Einphasige Werkstoffe spielen eine zentrale Rolle in der Entwicklung von Schichten mit definierten elektronischen, optischen und mechanischen Eigenschaften. Besonders in der Werkzeugbeschichtung haben sich Materialien wie TiN, (Ti,Al)N, TiC oder CrN etabliert [154, 155, 156, 157]. Während die ersten Entwicklungen auf einphasigen Schichten basierten, werden heute meist prozessoptimierte Mehrlagenstrukturen eingesetzt, um Eigenschaften

wie Härte, Temperaturbeständigkeit und Verschleißfestigkeit weiter zu optimieren (siehe Abschnitt zu Viellagenschichten). In der Mikroelektronik und Optik bleibt die Notwendigkeit möglichst defektfreier, einphasiger Mikrostrukturen weiterhin von großer Bedeutung. Beispiele hierfür sind AlN als piezoelektrisches Material in der Sensortechnik oder ITO (Indium-Zinn-Oxid) als transparente leitfähige Schicht in Displays und Touchscreens [158]. Auch hochreflektierende metallische Schichten, etwa für Spiegel oder optische Filter, profitieren von einer einphasigen Mikrostruktur, um höchste Qualität und Stabilität zu gewährleisten. Derzeitige Forschungsschwerpunkte liegen aber auch in der Synthese mehrelementigen Schichtsystemen wie den Hoch-Entropie-Legierungen (engl.: high entropy alloys (HEA)) oder den sogenannten MAX-Phasen [159] [160, 161], aber auch intermetallischen Werkstoffen. In Abhängigkeit der Thermodynamik und den kinetischen Bedingungen während der Abscheidung können sich für mehrelementige Systeme jedoch auch mehrphasige Gefüge ausbilden. Dazu gehören heterogene Gefüge, Nanokomposite oder die Phasensegregation. Diese können rein kristalliner Natur aber auch in Form von kristallin/amorpher-Komposite auftreten, wie zum Beispiel in TiC/a-C-Schichten [162, 163].

Amorphe Schichten:

Mittels Kathodenzerstäuben synthetisierte Dünnschichten sind im Normalfall von kristalliner Natur und zeigen eine Fernordnung der konstituierenden Atome. Maßgeblich verantwortlich dafür sind die bei der Beschichtung zur Verfügung stehende Energie der schichtbildenden Teilchen, ein Ionenbeschuss oder auch die Temperatur während der Abscheidung. Ist die zur Verfügung stehende Energie nicht ausreichend, um eine atomar geordnete Struktur mit regelmäßiger Fernordnung aufzubauen, kann es zur Ausbildung von amorphen Gefügeanteilen oder einem gänzlich amorphen Netzwerk kommen. Diese besitzen meistens lediglich eine Nahordnung der Atome, wodurch grundsätzlich abweichende Werkstoffeigenschaften in solchen Werkstoffen auftreten. So führt die regellose Verteilung der Atome zu einem isotropen Werkstoffverhalten, das unabhängig von der Betrachtungsrichtung gleichmäßige optische, elektrische und mechanische Eigenschaften ermöglicht. Das Fehlen der für polykristalline Werkstoffe typischen mikrostrukturellen Defekte wie Korngrenzen und Versetzungen, hat demnach Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und auf den Stofftransport. In der Folge weisen diese oftmals eine hohe Härte auf, zeigen aber eine fehlende plastische Deformationsfähigkeit. Im Hinblick auf den Wärme- und Stofftransport können diese mikrostrukturellen Charakteristika aber aufgrund der fehlenden Kristallstruktur Diffusionseffekte verringern und die Wärmeleitung über Gitterschwingungen erschweren. Die Synthese von amorphen Schichten ist neben den Prozessparametern vor allem an die Kinetik, demnach die Möglichkeit zur Diffusion der Beschichtungswerkstoffe geknüpft. Hochschmelzende Verbindungen, wie zum Beispiel Oxide oder Boride der Übergangsmetalle, bilden demnach bei der Abscheidung in der Hochleistungs-Kathodenzerstäubung häufig amorphe Strukturen, da die bei der Beschichtung verfügbare Energie für die Adatom-Diffusion nicht ausreicht, um eine kristalline Phase zu bilden. Aber auch metallische Gläser wie zum Beispiel Vitreloy 1, mit der typischen chemischen Zusammensetzung $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, bilden eine technisch relevante amorphe Werkstoffklasse, welche vor allem aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Duktilität und den interessanten elektrischen

Eigenschaften vermehrt in den Fokus gerückt sind [164]. Eine weitere, äußerst relevante Werkstoffklasse stellt die der amorphen (diamantähnlichen/diamantartigen) Kohlenstoffschichten dar (engl.: diamond like carbon (DLC)), die mittels Verfahren der Kathodenzerstäubung hergestellt werden. Das Spektrum der Schichten erstreckt sich von wasserstofffreien, a-C, bis hochwasserstoffhaltigen, a-C:H Werkstoffen. Diese zeichnen sich durch eine hohe Härte, bei gleichzeitig guten Verschleißigenschaften für Anwendungstemperaturen von 250 °C bis 350 °C aus. Sie finden daher in einer Vielzahl von Einsatzgebieten Anwendung, darunter im Automobilbau, in Dieseleinspritzpumpen, aber auch Werkzeugbeschichtungen für die Zerspanung [165, 166].

Mehrlagenschichten:

Oftmals erfüllen individuelle Schichten der bisher beschriebenen Arten nicht alle Anforderungen einer technisch komplexen Anwendung. Zur Lösung solcher Herausforderungen wurde das Konzept der Viellagenschichten entwickelt. Hier werden in einem mehrlagigen Aufbau strukturell ähnliche oder verschiedene individuelle Schichtwerkstoffe kombiniert, wobei neben der Werkstoffauswahl insbesondere das Design der Viellagenschichten (z.B. die Dicke der einzelnen Lagen, ihre Anordnung und Stapelfolge) und die Einbringung künstlicher Grenzflächen zwischen den Lagen, einen erheblichen Fortschritt hinsichtlich der Einstellung multifunktionaler Eigenschaftsprofile solcher Schichten möglich machte.

Beispielhaft bestehen für manche Substrat/Schicht-Kombinationen Haftungsprobleme, die entweder Strukturbedingt oder auch energetischer Natur sind. Um die Haftung zwischen Substrat und Dünnschicht zu erhöhen, kommen dann sogenannte Haftvermittlerschichten zum Einsatz. Diese sind häufig metallischer Art und vermeiden Haftungsprobleme, welche häufig beim Aufwachsen von Metallen auf Keramiken oder vice versa auftreten. Durch die eingefügte Zwischenschicht können Wachstumsspannungen abgebaut werden und durch kohärentes Aufwachsen der Funktionsschicht eine optimale Haftung ermöglicht werden [167, 168]. Besonders im Bereich der Werkzeugbeschichtungen hat sich weiterführend das Konzept von Viellagenschichten breitflächig durchgesetzt. Durch den Ansatz eines alternierenden Lagenaufbaus können Vorteile verschiedener Werkstoffe kombiniert werden und gleichzeitig strukturelle Vorteile im Bereich der Bruchmechanik erzielt werden. Grundlegende Arbeiten in diesem Bereich wurden von Holleck et al. vorgelegt, der sich vor allem mit dem Einfluss des Viellagendesigns und dessen Auswirkung auf die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von verschleißfesten Werkstoffen befasste [169, 170]. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeiten liegt auf den Grenzflächen und deren Auswirkung auf das Werkstoffverhalten. Vor allem für spröde Werkstoffe, wie sie meistens in Schutzschichten vorkommen, kann demnach ein Viellagenaufbau die fehlende Bruchzähigkeit ersetzen, indem die Grenzflächen den Rissfortschritt behindern. Dieser Ansatz findet auch heute noch Anwendung und demonstriert eindrucksvoll die elementare Bedeutung eines geeigneten Schichtdesigns für die Funktion einer Dünnschicht. Darauf aufbauend wurde dieses Konzept auf verschiedene Anwendungen ausgedehnt und findet sich auch in funktionellen Schichten wieder. Insbesondere im Bereich der magnetischen Dünnschicht-Sensoren ist die funktionelle Eigenschaft bei gleichzeitiger schützender Funktion des Viellagenaufbaus von entscheidender Bedeutung, da sie ein tragendes Element der Funktionsweise darstellt [171, 172]. Mehrlagige

Schichtaufbauten spielen auch im Zusammenhang mit der Betrachtung nanoskaliger Wärme- und Stoffübertragung und der daraus resultierenden mikrostrukturellen Veränderung des Schichtsystems eine nach wie vor wichtige Rolle. Insbesondere im Kontext metallischer Viellagenschichten manifestieren sich überlagerte Effekte der Thermodynamik und Kinetik, die für die Funktionsfähigkeit mehrlagiger Schichtaufbauten sowie für die Synthese neuartiger Werkstoffe von elementarer Bedeutung sind.

Gradienten Schichten:

Ein Beispiel für das kombinierte Schichtdesign von Einlagen- und Viellagenschichten, stellen Gradientenschichten mit variierenden Eigenschaften über die Schichtdicke dar. Hierbei wird durch eine Variation der Beschichtungsparameter während der Deposition, die Mikrostruktur des Beschichtungsmaterials entsprechend dem Einsatzzweck angepasst. In den meisten Fällen soll dadurch eine verbesserte Interaktion zwischen Substrat und schichtbildenden Teilchen erreicht werden, während die Oberfläche dem jeweiligen Anwendungszweck angepasst ist. Häufig sind auch intrinsische Eigenspannungszustände während des Schichtwachstums ein Faktor für ein Versagen der Dünnschicht durch Abplatzen, weshalb meist ein möglichst spannungsarmer Zustand an der Grenzfläche erwünscht ist. Durch eine Variation der Prozessparameter können Eigenspannungen graduell abgebaut oder auch aufgebaut werden. In den meisten Fällen soll die mit dem korrespondierenden Medium (Werkstück, Atmosphäre, etc.) in Kontakt stehende Oberfläche der Schicht durch Modifikation der Konstitution oder Eigenspannung eine höhere Verschleißbeständigkeit mit sich bringen. Häufig wird der Gradient durch Änderung des Reaktivgasflusses während des Beschichtungsprozesses realisiert, so dass mit zunehmender Schichtdicke der Anteil an nitridischen oder oxidischen Phasen zunimmt [173, 174] Gradientenschichten bieten dadurch eine vielseitige Möglichkeit, Bereiche mit verschiedenen mechanischen oder funktionellen Eigenschaften innerhalb einer Dünnschicht nur durch Variation der Beschichtungsparameter zu erhalten.

Composite:

Aus den initialen Dünnschichten nach dem Beschichtungsprozess lassen sich, ähnlich der Schmelzmetallurgie, durch geeignete Wärmebehandlungen neuartige Werkstoffe mit veränderten Eigenschaften erzielen. Dies gilt für alle zuvor genannten Schichtkonzepte und hat stets die Intuition, gezielt eine gewünschte Mikrostruktur zu erreichen. Dies kann in Form von Ausscheidungen oder auch in der Bildung neuer Phasen geschehen.

3.3 Thermisch induzierte Phasenbildung in nanoskaligen metallischen Viellagensystemen

Wie im vorangegangenen Kapitel erörtert wurde, gestatten nanoskalige Viellagenschichten die Analyse skalenabhängiger Effekte der thermisch induzierten Phasenbildung. Metallische Werkstoffe in Form von Viellagendünnschichten erweisen sich sowohl aus technischer als auch aus wissenschaftlicher Sicht als geeignet für derartige Untersuchungen. Sie finden in vielen

Einsatzbereichen Anwendung und es existiert eine solide Datenbasis für die thermodynamische und kinetische Charakterisierung von Massivwerkstoffen. Bei der Betrachtung eines wärmebehandelten, makroskopischen metallischen Diffusionspaares (in Abbildung 3.5 beispielhaft am System Nickel-Titan) zeigen sich in Abhängigkeit der Wachstumskinetik alle, laut Phasendiagramm für die jeweilige Temperatur stabilen Phasen, zur selben Zeit. An der Grenzfläche des ursprünglichen Diffusionspaares bildet sich für diesen Fall diffusionskontrolliert eine mehrphasige Zwischenschicht aus, wobei die vorliegenden Phasen meist über ein parabolisches Wachstumsgesetz wachsen, jedoch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen können [175]. Dies führt in bestimmten Fällen dazu, dass obwohl eine Phase theoretisch gebildet wird, die Wachstumsgeschwindigkeit so gering ist, dass diese mit den gängigen Verfahren der Phasenanalyse nicht nachweisbar ist. Dabei befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit einem linearen Zusammenhang der treibenden Kraft F der Diffusion und dem daraus resultierenden atomaren Fluss J [176]. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur für hinreichend große Diffusionswege in einem quasi-unendlichen Diffusionspaar.

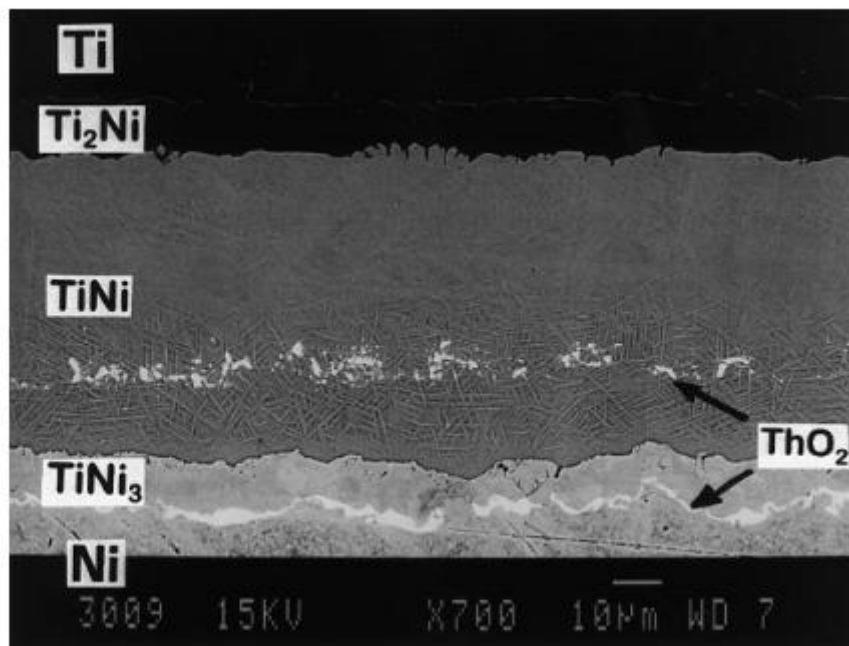


Abbildung 3.5: Rückstreuelektronenbild (Rasterelektronenmikroskop) eines Querschnitts eines makroskopischen Ni/Ti-Diffusionspaares, das 196 h lang bei 850 °C geglüht wurde. ThO₂-Partikel wurden als inerte Markierungen zwischen den beiden Diffusionselementen verwendet [177]

Verändert man das vorliegende System dahingehend, dass besagter Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird, so verändern sich auch die Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der thermodynamischen Triebkräfte für die Phasenbildung sowie deren Kinetik. Ein solches System kann durch verschiedene Mechanismen erzeugt werden, wobei die maßgeblichen Faktoren die mögliche Diffusionslänge, die chemischen Gradienten sowie Defekte in Form von Grenzflächen, Korngrenzen aber auch Punkt- und Liniendefekte, darstellen. Das Zusammenspiel dieser mikrostrukturellen Aspekte und der daraus abgeleiteten Diffusion, also der Teilchenbewegung, in Kombination

mit den thermodynamischen Triebkräften, bestimmt die spezifische Phasenbildung dieser Systeme. Für makroskopische Gefüge sind die atomaren Wechselwirkungen unter Wärmeeinfluss meist bekannt und können über die Gesetze der Thermodynamik und Kinetik beschrieben werden. Ein Nichtgleichgewichtszustand in Form von nanoskaligen Systemen unterscheidet sich hiervon grundsätzlich und lässt sich nicht über klassische Modelle darstellen. Um ein solches nanoskaliges System modellhaft zu beschreiben, bedarf es Vereinfachungen hinsichtlich der Beschreibung der Viellagenarchitektur, um den Einfluss verschiedener Parameter hinsichtlich des Gefüges, der Grenzflächen, etc. gezielt untersuchen zu können. Ein zentrales Thema in diesem Zusammenhang ist der Anteil des Grenzflächenvolumens im Verhältnis zum Gesamtvolumen der jeweiligen Phasen in einem binären System. Dieses spielt dabei vor allem hinsichtlich der Phasenbildung durch diffusionsgesteuerte Prozesse eine große Rolle. Ein bewährter Ansatz zur Untersuchung dieses Zusammenhangs nutzt das Modell multiskaliger Viellagenschichtsysteme. Diese bieten den Vorteil eines eindeutig definierbaren Schichtdesigns (und somit eines eindeutig definierten atomaren Aufbaus), welches systematisch variiert werden kann, um die eine Änderung des Schichtaufbaus mit den beobachteten Ergebnissen zu korrelieren. Dadurch kann eine Systematik konzipiert werden, welche die Vorteile der Syntheseroute über nanoskalige Viellagenschichten, bestmöglich für die Schichtentwicklung nutzbar macht.

3.3.1 Modelle zur Beschreibung der thermisch induzierten Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten

Von wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung wurde die Untersuchung von größenabhängigen Effekten der Phasenbildung mit dem Aufkommen von Mikrochips und der damit einhergehenden Beschichtung von Silizium. Über die Jahre zeigte sich anhand grundlegender Untersuchungen der mikrostrukturellen Phasenbildung an Grenzflächen zunehmend eine Diskrepanz zwischen den Beobachtungen der Phasenbildung in Nichtgleichgewichtssystemen dünner Schichten und denen der theoretischen Festkörperbetrachtungen im thermodynamischen Gleichgewicht. Dadurch wurden intensive Anstrengungen unternommen, die auftretenden Effekte der Phasenbildung und deren Auswirkungen auf die Funktionsfähigkeit eingehend zu untersuchen und zu beschreiben.

Auf Grundlage dessen beschäftigten sich viele Wissenschaftler mit der experimentellen und theoretischen Beschreibung der Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten und entwickelten unterschiedliche Ansätze, die werkstoffwissenschaftlichen Vorgänge in solchen Nanosystemen zu erklären. Grundsätzliche Betrachtungen des Grenzflächeneinflusses auf die thermodynamische Betrachtung von binären Stoffsystemen entwickelten Cahn und Hilliard im Jahr 1956 [178]. Sie konnten nachweisen, dass die Grenzflächen in einem nicht Gleichgewichtszustand in Form von Konzentrationsänderungen, zu einer Unterdrückung der Keimbildung beziehungsweise des Wachstums einer bestimmten Phase führen können. Dies wird durch den Einfluss des Konzentrationsgradienten und dessen Beitrag zur freien Energie F und damit zur Triebkraft auf die Nukleation einer intermetallischen Phase beschrieben (s. Gleichung 3.1). Dafür führten sie den Gradientenenergieterm κ ein, welcher von der Mikrostruktur des betrachteten

Systems abhängig ist. Dieser spielt eine entscheidende Rolle bei der Stabilität und Form der Phasengrenzen, da ohne diesen Term Phasenübergänge als scharfe Grenzfläche angenommen würden. Solche scharfen Grenzen sind zwar in klassischen thermodynamischen Modellen häufig verwendet, stimmen jedoch nicht mit den reellen Gegebenheiten einer Phasengrenze in einem nanoskaligen System überein. Dies führte zu der Beschreibung einer räumlichen Variation der Dichte ρ in der Nähe der Grenzflächen, wodurch die energetischen Beiträge in Abhängigkeit der Position beeinflusst werden.

$$F = \int_V \left[f(\rho) + \frac{\kappa}{2} (\nabla \rho)^2 \right] dV \quad 3.10$$

Besonders deutlich wird die Betrachtung der Grenzflächen und deren Einfluss auf den Verlauf der Phasenbildung im Zuge einer thermischen Aktivierung. Anders als in Gleichgewichtssystemen zeigt sich in nanoskaligen Schichtsystemen eine schrittweise Phasenbildung, bei der jeweils nur eine Phase zu einem Zeitpunkt gebildet wird [179]. Welche Phase dabei zuerst nukleiert wurde von Walser und Bené für Silizide erarbeitet und später auch auf Metall-Metall Schichtsysteme ausgeweitet [180]. Dabei wird von einer bevorzugten Bildung der Phase ausgegangen, welche sich am nächsten zum niedrigsten Schmelzpunkt (Eutektikum) im binären System befindet. Hintergrund sind hier Konzentrationsschwankungen, die die Keimbildung antreiben, welche durch einen Diffusionsmechanismus erzeugt werden.

Gösele und Tu präsentierten ein theoretisches Modell, dass signifikante Unterschiede in der Wachstumskinetik intermetallischer Phasen zwischen Dünnschicht- und Festkörpersystemen zeigt [181]. Grundlage ist auch hier, dass in massiven Festkörper-Systemen der Materialfluss durch die Volumendiffusion dominiert wird, welche eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. In Dünnschichten hingegen spielen die Grenzflächendiffusion sowie die reduzierte Dimension des Volumens eine wesentlich größere Rolle. In diesem Fall verläuft der Stofftransport erheblich schneller, da die Atome kürzere Wege entlang der Grenzflächen oder Oberflächen zurücklegen müssen. Infolgedessen können sich neue Phasen mit erhöhter Geschwindigkeit bilden, wobei auch metastabile Phasen entstehen können, die in Festkörpermateriale thermodynamisch instabil wären [182]. Aus dieser Annahme leitet sich ein Modell ab, wonach das Wachstum einer intermetallischen Phase durch die Schichtdicke der Einzellagen maßgeblich beeinflusst werden kann. Eine Verringerung der Lagendicken der individuellen metallischen Partner führt zu einer Verkürzung der Diffusionswege und kann zu einer Beschleunigung der Wachstumsrate neuer Phasen führen. Es zeigt sich also, dass in einem geeigneten binären metallischen Viellagensystem für eine Schichtdicke unterhalb eines kritischen Werts die Bildung intermetallischer Phasen primär durch Grenzflächendiffusion und nicht wie in Festkörpern durch Volumendiffusion erfolgt.

Die Grundlage für die Bildung einer intermetallischen Phase ist immer auch an die Keimbildung und das Wachstum gekoppelt. Die Vermutung liegt nahe, dass für nanoskalige Viellagensysteme auch die Nukleation besondere Charakteristika aufweist. Entsprechend den Untersuchungen von Coffey et al. an Nb/Al- und Ni/Si-Viellagenschichten, verläuft die Keimbildung in diesen

Fällen in einem zweistufigen Prozess ab, welcher zuerst die Keimbildung entlang der Grenzflächen beschreibt, welche dann durch Diffusionsmechanismen entlang der Grenzfläche wachsen, bis sich eine durchgängige neue Lage der Produktphase gebildet hat. Dabei wird, in Abhängigkeit der Stöchiometrie der sich bildenden Phase, eine der Eduktlagen aufgebraucht [183]. Dieser Prozess setzt sich fort, bis sich die neue Phase gemäß der allgemeinen Zusammensetzung des Systems eingestellt hat. Untersuchungen an nanoskaligen Viellagenschichten zeigen jedoch, dass in vielen binären metallischen Systemen manche intermediären Phasen verzögert oder gar nicht auftreten. Begründet wird dies über sogenannte Keimbildungsbarrieren. Für die Nukleation einer intermediären Phase muss grundsätzlich eine kritische Keimgröße überwunden werden. Diese hängt von der Grenzflächenenergie sowie von der Übersättigung einer der Ausgangsphasen (bestehend aus einem reinen Element) ab. D’Heuerle erklärte dieses Phänomen durch die „fast is first“-Theorie. Das heißt die am schnellsten wachsende Phase mit dem höchsten Diffusionsvermögen unterdrückt die Bildung, beziehungsweise das Wachstum anderer Phasen. Oftmals wird die kritische Keimgröße r_{krit} jedoch gar nicht erst überschritten. Die Keime, die infolge natürlicher Heterophasenfluktuationen entstehen, befinden sich von Anfang an in einem stark inhomogenen System und sind daher an diffusiven Wechselwirkungen beteiligt. Aufgrund der diffusiven Unterdrückung durch eine benachbarte, schnell wachsende Phase, können diese lokal auftretenden Keime auf eine unterkritische Größe schrumpfen. Eine solche diffusive Unterdrückung der kritischen Keimgröße findet statt, wenn die Triebkräfte für Diffusionsbewegungen aufgrund der zeitgleich schneller wachsenden Phase, unterhalb eines Minimums liegt [184]. Teilweise können demnach Phasen durchaus gebildet sein, liegen aber unterhalb einer Detektionsgrenze mittels herkömmlicher Analyseverfahren.

Ein weiteres Modell von Gösele und Tu untersucht den Einfluss der Grenzflächen auf die thermodynamischen und kinetischen Triebkräfte. Es wird davon ausgegangen, dass das anfängliche oftmals lineare Phasenwachstum durch Grenzflächenbarrieren verursacht wird [181]. Im Falle der Bildung einer einzelnen intermediären Phase an der binären Grenzfläche, resultiert die Präsenz von Grenzflächenbarrieren in einer Verlangsamung der Bildungsrate, sodass diese statt parabolisch linear verläuft. Dehnt man das Modell auf den Fall der Bildung zweiphasiger Zwischenschichten aus, können die Barrieren dazu führen, dass die Wachstumsrate einer der beiden Phasen selbst bei einer Dicke von Null formal negativ ist. Dies impliziert, dass die betreffende Phase im System nicht gebildet werden kann. Über dieses Modell lässt sich ein Unterdrückungs-/Wachstumskriterium und eine bestimmte kritische Dicke der ersten wachsenden Phase ableiten, unterhalb derer das Wachstum anderer Phasen kinetisch unterdrückt wird. Desre und Yavari stellten ein alternatives Modell zur Lösung des Problems der Phasenkonkurrenz vor, das die thermodynamischen Beschränkungen für die Keimbildung berücksichtigt, die durch den scharfen Konzentrationsgradienten ∇c in einer Diffusionszone entstehen [185]. Kommt es vor der Bildung der erwarteten intermediären Phase zur Ausbildung eines metastabilen Mischkristalls oder einer amorphen Legierung an der Grenzfläche, so führt der scharfe Konzentrationsgradient innerhalb dieser Schicht zu einer Verringerung der gesamten treibenden Kraft der Keimbildung und zu einer entsprechenden Erhöhung der Keimbildungsbarriere.

Ein semi-empirisches Modell zur Vorhersage der sich bildenden Phasen entwickelte Pretorius. Das Modell für die schrittweise Phasenbildung in nanoskaligen Viellagensystemen bietet einen theoretischen Rahmen zur Beschreibung der Phasenentwicklungen und Reaktionsmechanismen, die für dünne Lagendicken in metallischen Systemen (Me-Si-, Me-Al-Systeme) bei thermischer Behandlung auftreten. Ziel dieses Modells ist es, die Abfolge der auftretenden Phasen vorherzusagen, wodurch ein umfassenderes Verständnis für die Faktoren der Bildung und Stabilität spezifischer Phasen gewonnen werden kann.

Dabei spielt die von ihm vorgeschlagene effektive Bildungsenthalpie ΔH_{eff} eine zentrale Rolle, um die Entstehung und Stabilität der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Schichtdicke und den thermodynamischen Bedingungen zu beschreiben. Die effektive Bildungsenthalpie, auch als "effective heat of formation" bezeichnet, ist eine modifizierte thermodynamische Größe, die die Energieverhältnisse bei der Bildung neuer Phasen in nanoskaligen Systemen quantifiziert. Pretorius beschreibt diese effektive Bildungsenthalpie einer Phase durch das Zusammenspiel der Bildungsenthalpie der Produktphase und den Oberflächen- und Grenzflächeneffekten der Edukte. In nanoskaligen Schichtsystemen tragen die Oberflächenenergien signifikant zur Gesamtenthalpie des Systems bei, da die Grenzflächen im Vergleich zu makroskopischen Systemen einen großen Anteil der gesamten Struktur ausmachen.

Es wird angenommen, dass eine Phase nur dann entstehen kann, wenn ihre effektive Bildungsenthalpie für eine betrachtete Stöchiometrie niedriger ist als die der anderen möglichen Phasen im System. Die niedrigste effektive Bildungsenthalpie bestimmt daher die bevorzugte Phasenbildung unter den gegebenen Bedingungen. Dazu stellt Pretorius die Theorie auf, dass an jeder Grenzfläche A/B eine charakteristische Konzentration vorliegt, die als effektive Konzentration c_{eff} bezeichnet wird. Diese weicht von der Gesamtstöchiometrie c der Viellagenschicht ab. Eine geringere effektive Konzentration c_{eff} als die Konzentration des betreffenden Elements in der Phase A_xB_y resultiert in einer Begrenzung der Phasenbildung durch dieses Element. Dies wird über die Multiplikation mit der freien Bildungsenthalpie ΔH_f in Gleichung 3.11 dargestellt. Der Wert von c_{eff} wird maßgeblich von atomaren Mobilitäten und demnach der Diffusivitäten beeinflusst. Hinsichtlich der Durchmischung von A und B zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie proportional zum Schmelzpunkt beziehungsweise Liquiduspunkt, einer jeden Zusammensetzung ist. Folglich ist die höchste atomare Mobilität und damit der höchste Grad an Grenzflächendurchmischung für die Konzentration des niedrigsten Eutektikums im System zu verzeichnen. Daher wird für c_{eff} die Zusammensetzung des niedrigsten Eutektikums für das betrachtete System gewählt.

$$\Delta H_{eff} = \Delta H_f * \frac{c_{eff}}{c} \quad 3.11$$

Die Berechnung der effektiven Bildungsenthalpie ermöglicht es, die Phasenabfolge zu bestimmen und zu verstehen, warum in nanoskaligen Systemen die Bildung mancher Phasen ausbleibt, oder metastabile Phasen gebildet werden, bevor eine stabilere Endphase erreicht wird. Pretorius' Konzept der effektiven Bildungsenthalpie ist daher entscheidend, um die Bildung und Stabilität von Phasen im Rahmen der thermodynamischen und kinetischen Gegebenheiten in

nanoskaligen Systemen zu erklären. Zur graphischen Darstellung werden, wie in Abbildung 3.6 exemplarisch für das System Cr-Si gezeigt, die effektiven Bildungsenthalpien über der atomaren Zusammensetzung aufgetragen und Verbindungslinien zu den reinen Metallen gezogen. Aus diesem Diagramm lässt sich ähnlich der ΔG -Kurven eines Systems, die stabilste Phase für eine beliebige Zusammensetzung des betrachteten Systems ermitteln. Es sei darauf hingewiesen, dass nicht kongruent schmelzende Verbindungen, kinetische Hemmnisse sowie komplexe Kristallsysteme in manchen Fällen zusätzliche Restriktionen erfahren. In einem Grenzfall, in dem sich die effektiven Bildungsenthalpien von zwei oder mehr Phasen für eine Zusammensetzung in einem ähnlichen Bereich befinden, wird die Bildung eben dieser Phase unterdrückt.

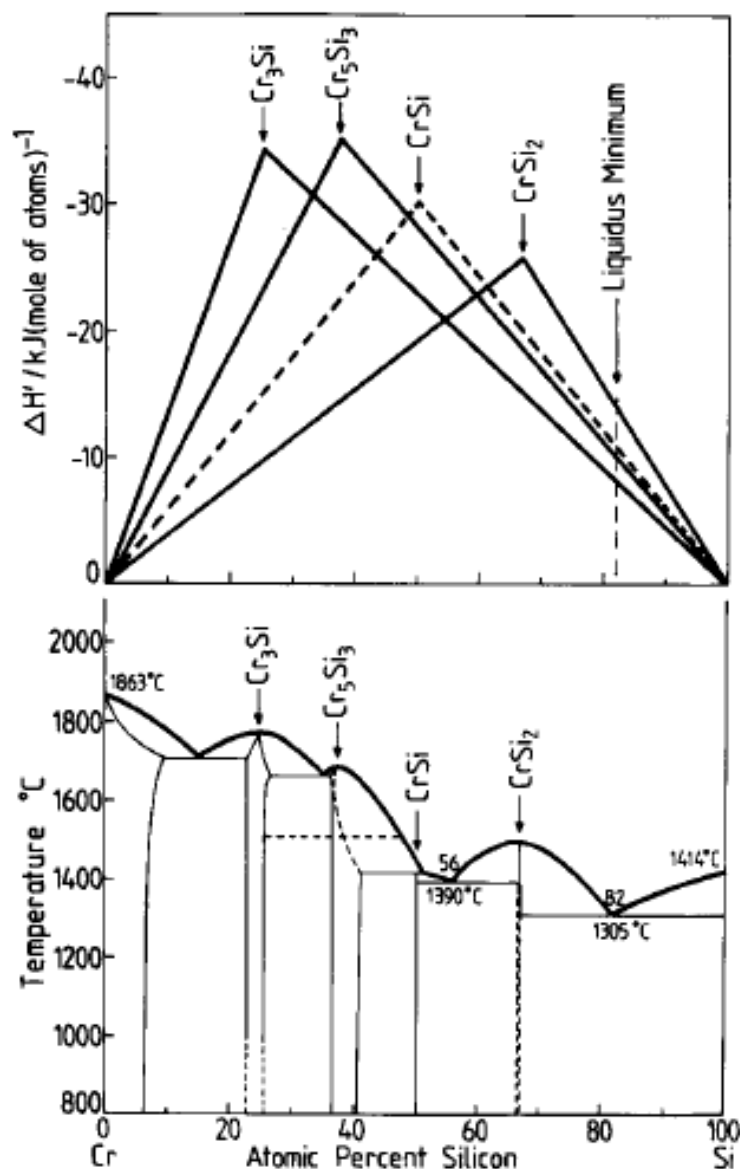


Abbildung 3.6: Diagramm der effektiven Bildungswärme (ΔH_{eff}) für die Bildung der jeweiligen Verbundphasen (oben) und das Phasendiagramm (unten) für das Cr-Si-System. Jedes Dreieck des Diagramms der effektiven Bildungswärme repräsentiert die Energie, die als Funktion der Konzentration während der Bildung einer bestimmten

Chromsilicid-Phase freigesetzt wird. Ein gestricheltes Dreieck zeigt eine nicht kongruente Phase an, da sie im Fall der Silizide Schwierigkeiten bei der Keimbildung haben (nach [186])

4 Experimentelle Grundlagen

4.1 Methodik und Systematik der Schichtsynthese

Die in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten wurden allesamt in einer Beschichtungsanlage des Typs Z550 der Firma *Leybold* mit dem Verfahren der Hochleistungskathodenzerstäubung (magnetron sputtering) angefertigt. Diese verfügt über einen zylindrischen Rezipienten mit vier individuellen Kathoden, sowie einer hochfrequenten Spannungsquelle zum Anlegen einer Spannung am Substrattisch, welche für das Plasmaätzen verwendet werden kann. Ein Querschnitt des rotationssymmetrischen Rezipienten und den darin verbauten Komponenten der Beschichtungsanlage ist in Abbildung 4.1 gezeigt. An dieser Anlage verläuft der Beschichtungsprozess in einem sogenannten „top-down“-Prozess (übersetzt: von oben nach unten), was bedeutet, dass sich die verwendeten Targets auf der Oberseite des Rezipienten befinden und die Substrate auf einem Substrattisch darunter platziert werden. Zusätzlich kommt hier eine Lochblende, knapp unterhalb der Kathodenoberfläche zum Einsatz, die dafür Sorge trägt, dass die Beschichtung der Substrate nur an der jeweiligen Öffnung der Blende stattfindet. Dies ist zum Beispiel während des Vorzerstäubens der Targets vor der Beschichtung von großer Bedeutung, um eine ungewollte Beschichtung der Substrate zu vermeiden. Unterhalb des Substrattisches ist eine Dunkelfeldabschirmung angebracht, welche eine Beschichtung der Kammerwände verhindert. Sowohl die Blende als auch der Substrattisch sind getrennt voneinander individuell steuerbar.

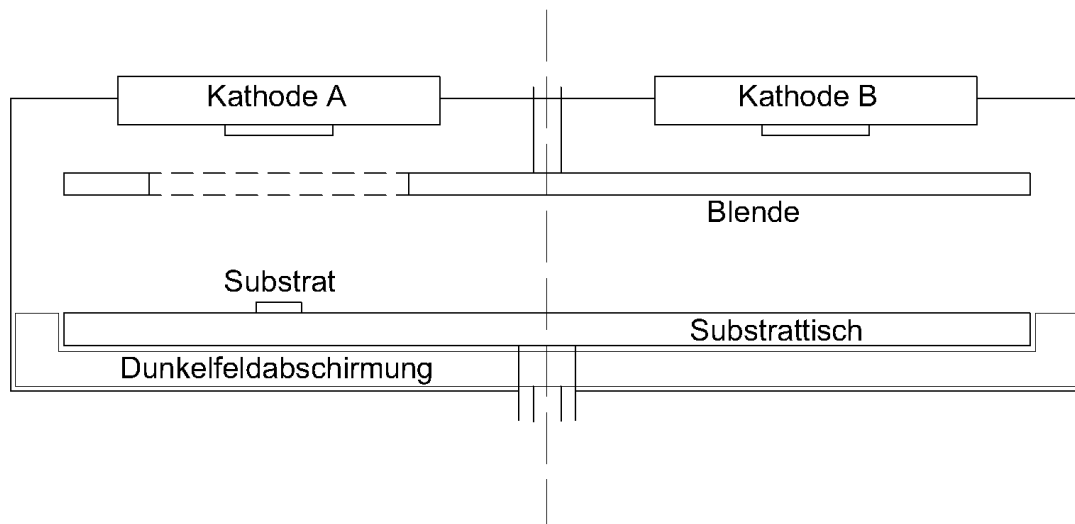


Abbildung 4.1: Querschnitt des Rezipienten der in dieser Arbeit verwendeten Kathodenzerstäubungsanlage von Typ Leybold Z550.

Zusätzlich ist eine programmierbare elektronische Viellagensteuerung verbaut, welche es ermöglicht, durch eine gekoppelte Bewegung von Substratteller und Blende an drei gewünschten Positionen (und demnach mit drei Kathoden), Viellagenschichten zu synthetisieren, was

schematisch in Abbildung 4.2 abgebildet ist. Der Beschichtungsprozess für eine Viellagenschicht verläuft dabei im „Start-Stopp“-Modus, bei dem die Lagendicke einer spezifischen Schicht des Viellagenverbundes (in dieser Arbeit am Beispiel des jeweiligen betrachteten Metalls) anhand der Beschichtungszeit unter der Kathode in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter bestimmt wird. Dadurch kann neben der Gesamtanzahl an Einzellagen auch deren genaue Abmessung eingestellt werden. Es bewegt sich dabei stets im Uhrzeigersinn zuerst die Lochblende unter die vorgesehene Kathode, während der Tisch im Anschluss nachfährt. Nach Ablauf der eingestellten Beschichtungszeit fährt die Öffnung der Blende zur nächsten Kathode. Es können so bis zu drei Kathoden für den Viellagenaufbau eingesetzt werden, wodurch in dieser Arbeit Lagenstapel in ABAB- sowie ABCABC-Folge realisiert werden.

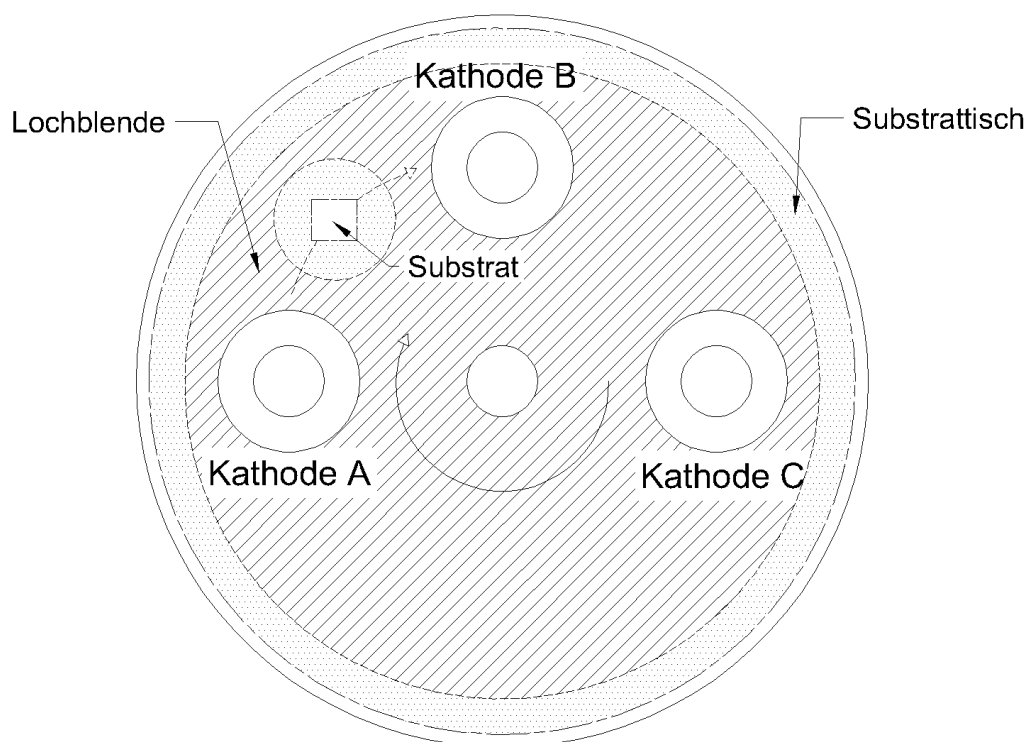


Abbildung 4.2: Draufsicht des Rezipienten mit drei verfügbaren Kathodenpositionen, der darunterliegenden Lochblende (gestreift) sowie dem darunter befindlichen Substratteller (gepunktet) mit Substrat.

Für die Beschichtung stehen vier Spannungsquellen zur Verfügung, wovon jeweils zwei eine elektrische Leistung in Form einer Gleichspannung liefern und zwei eine hochfrequente Wechselspannung bereitstellen. Die Hochfrequenz-Spannungsquellen erfordern für den Betrieb einer Kathode ein Anpassungsnetzwerk (d.h. eine regelbare elektrische Schaltung aus Spulen, Kondensatoren und Filtern), das dazu dient, die Impedanz auf das jeweilig verwendete Beschichtungsmaterial einzustellen. An der Beschichtungsanlage sind zwei solcher Anpassungsnetzwerke für den hochfrequenten Betrieb von Kathoden fest verbaut. Somit können die hochfrequenten Spannungsversorgungen aufgrund der Bauweise nur an spezifischen Kathodenpositionen verwendet werden. Dadurch entstehen Restriktionen in der Anordnung und in der möglichen Kombination der Spannungsquellen im Betrieb der Kathoden. Die in Abbildung 4.2 abgebildeten

Kathodenpositionen A, B und C können nur mit bestimmten Spannungsquellen verbunden werden. Eine Kathode in Kathodenposition A ist daher nur im Betrieb mit einer HF-Spannungsquelle möglich, während eine Kathode in Kathodenposition B nur mit einer DC-Spannungsquelle betrieben werden kann. Für eine Kathode in Kathodenposition C besteht die Möglichkeit sowohl eine HF- als auch eine DC-Spannungsquelle anzuschließen. Der Abstand zwischen den Targets und den Substraten beträgt ca. 50 mm. Das für den Beschichtungsprozess notwendige Hochvakuum wird über einen Pumpstand, bestehend aus einer Vorpumpe sowie einer Vakuumturbomolekularpumpe, erzeugt. Der Restgasdruck im Rezipienten war für alle Versuche $< 5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Die Steuerung des Prozessgasflusses erfolgte mittels eines Massenflussreglers des Typs "Multi Gas Controller 547C" der Firma *MKS Instruments*. Vor jeder Schichtabscheidung wurden die verwendeten Targets für 3 min mit 200 W der anliegenden Spannungsquelle (HF/DC) gegen die Blende zerstäubt, um Verunreinigungen, wie native Oxidschichten oder Fremdpartikel, zu entfernen. Auf einen Plasmaätzprozess und eine Substratvorspannung wird in den durchgeführten Experimenten verzichtet und der Substrattisch ist geerdet.

Die verwendeten Substratwerkstoffe wurden gemäß der erforderlichen Analysemethoden sowie der vorgesehenen Wärmebehandlung der abgeschiedenen Schichten ausgewählt. Als Modellwerkstoff in der Beschichtungsentwicklung sind einkristalline Silizium-Wafer weitverbreitet. Dies bringt den Vorteil einer hochpolierten Oberfläche sowie einer geringen Defektdichte, wodurch eine klar definierte Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erzeugt werden kann. In dieser Arbeit wurden quadratische einkristalline Si-Substrate mit einer (100)-Orientierung (*CrysTec GmbH*), welche mit einer thermischen Oxidschicht von 1 μm versehen sind, verwendet. Diese haben eine Kantenlänge von 9 mm und eine Dicke von 380 μm . Für die Untersuchungen der Phasenbildung bei einer nachgelagerten Wärmebehandlung wurden einkristalline Saphir-Substrate der Firma *Korth Kristallzucht GmbH* verwendet. Diese sind ebenfalls quadratisch mit einer Kantenlänge von 10 mm und eine Dicke von 1 mm. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung in einem Ultraschallbad für 10 min in Aceton gereinigt, um Kontaminationen der Oberfläche zu minimieren.

4.1.1 Einlagerschichten im System Ru-Al

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben wurde, zeichnet sich die RuAl-Phase durch eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften aus, was sie zu einem potenziellen Kandidaten für den Einsatz als Schutzschicht in hochbeanspruchten Bauteilen macht. Gleichzeitig zeigt sich jedoch auch, dass die Synthese dieser Phase nicht trivial ist und meist nur durch komplexe Prozessführungen erreicht wird. Für diese Arbeit wurde ein neuartiges pulvermetallurgisches Ru-Al-Target der Firma *Plansee Composite Materials GmbH* verwendet, das eine nominelle Zusammensetzung von 50/50 at. % Ru/Al aufweist. Da es, Stand heute, keinerlei Daten über das Zerstäubungsverhalten eines solchen Targets gibt, wurde in dieser Arbeit eine breiter angelegte Studie aufgesetzt, welche die Prozessparameter und die Mikrostruktur der entstehenden Dünnschichten in Korrelation setzt. Voruntersuchungen an NiAl-Einlagerschichten zeigten, dass der sensitivste Parameter bei der Dünnschichtsynthese der intermetallischen B2-Phasen der Argon-Gasdruck während

des Beschichtungsprozesses ist. Andere Parameter wie die Leistung am Target oder die Substratvorspannung zeigten ebenfalls einen Einfluss, der jedoch eine kleinere Auswirkung auf die Mikrostruktur zu haben scheint. Auf Grundlage dieser Erfahrungswerte wurden für die Abscheidung der Ru-Al-Dünnschichten unter Verwendung des pulvermetallurgischen Targets fünf verschiedene Werte für den Argon-Gasdruck ausgewählt, insbesondere mit Bezug zu den mittleren freien Weglängen und der räumlichen Verteilung der zerstäubten Atome in der Kathodenzerstäubung sowie unter Berücksichtigung der Verhältnisse an der Leybold-Beschichtungsanlage (siehe Tabelle 4-1). Die restlichen Prozessparameter, also die angelegte Leistung von 250 W ohne Substratvorspannung und ohne Heizelement, wurden als konstant gewählt. Das Strukturzonen-Modell nach Thornton bildet die Grundlage für die werkstoffwissenschaftliche Auswahl der Prozessgasdrücke. Diese wurden so gewählt, dass unterschiedliche Morphologien und deren Auswirkung auf die Schichteigenschaften identifiziert werden können. Nach der Schichtsynthese wurden diese Proben im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung, Wachstumsmorphologie, Wachstumsrate, Mikrostruktur sowie mechanische Eigenschaften untersucht.

Das verwendete Target wurde aus elementarem, nicht legiertem Aluminium- und Rutheniumpulver in einem Verhältnis von 50/50 at. %, mit einer durchschnittlichen Korngröße unter 50 µm, pulvermechanisch hergestellt. Die Verdichtung der für die Herstellung des Targets verwendeten Ru- und Al-Körner erfolgte durch anschließendes Pressen und Schmieden bei einer Höchsttemperatur im Bereich von 400 °C, um die Bildung intermetallischer Phasen zu vermeiden. Infolgedessen wurde ein Verbundwerkstoff aus Ruthenium-Körnern eingebettet in eine Aluminiummatrix erzeugt, der keine weiteren Phasenbestandteile aufweist. Die metallische Reinheit der Ausgangsmaterialien betrug jeweils 99,9 %, und die Dichte des fertiggestellten Targets liegt über 95 % der theoretischen Dichte von RuAl. Im Rahmen der Versuchsreihe wurden dünne Schichten mit einer Gesamtdicke von je ≈ 4 µm abgeschieden. Die Substrate (polierte einkristalline Saphirsubstrate (10x10x1 mm³) mit einer c-Achsen-Orientierung) wurden nicht zusätzlich erhitzt, sodass die Temperaturen während der Abscheidung im Bereich von 80 °C-120 °C lagen (Erwärmung aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Plasma). Nach Erreichen eines Basisdrucks von $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ Pa, wurde das Ru-Al-Target 3 min lang bei 250 W DC-Targetleistung in einer Ar-Atmosphäre (Reinheit 6.0) gegen die verwendete Blende zerstäubt. Für die Versuche wurde in allen Fällen eine Gleichstromspannung von 250 W angelegt und der Substrattisch wurde geerdet.

Tabelle 4-1: Prozessparameter der Dünnschichtabscheidung von einem 50/50 Ru/Al-Target bei einer Gleichspannungs-Leistung von je 250 W

Probe	A	B	C	D	E
Ar-Druck [Pa]	0,1	0,4	0,6	1,0	2,0

4.1.2 Synthese binärer Ru/Al-Viellagenschichten

Um die Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten im System Ru/Al gezielt untersuchen zu können, werden binäre Viellagenschichten aus Ruthenium- und Aluminium-Lagen mit variierender Doppellagendicke λ abgeschieden. Als Target Materialien werden zwei Platten aus

Aluminium (Reinheit 4N, *FHR Anlagenbau*) und Ruthenium (Reinheit 3N, *Kurt J. Lesker*) mit einem Durchmesser von 75 mm und einer Dicke von 5 mm (Al) beziehungsweise 3 mm (Ru) verwendet, welche auf einem wassergekühlten Kupferhalter aufgebracht sind. Diese sind in einer 180°-Anordnung auf Kathodenposition B (Ru) und C (Al) im rotationssymmetrischen Rezipienten angeordnet. Jedes der verwendeten Targets ist an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen, sodass die an die Kathoden angelegte Leistung individuell variiert werden kann. Die Viellagenarchitektur wird im Top-Down-Beschichtungsprozess durch sequenzielle Abscheidung im Start-Stopp-Verfahren auf dem zuvor beschriebenen rotierenden Substrattisch mit einem vertikalen Abstand von 50 mm zu den Targets erzeugt. Das Verhältnis der Schichtdicken bei einer atomaren Gesamtzusammensetzung von 1:1 Al/Ru beträgt 1,22 und wird für alle mehrlagigen Dünnschichten berücksichtigt. Dies wurde unter Vernachlässigung der spezifischen Dichte aus den molaren Volumen der beiden Elemente errechnet. Als Substrate werden sowohl polierte Saphir-Einkristalle (c-Achsen orientiert, 10x10x1 mm³) als auch einkristalline Si-Substrate mit (100)-Orientierung mit thermischem Oxid verwendet. Erstere kommen zur Verwendung, um Wechselwirkungen mit den Schichtmaterialien bei der anschließenden Wärmebehandlung zu vermeiden, während die Schichten auf Si zur Schichtcharakterisierung im abgeschiedenen Zustand dienen. Vor der Dünnschichtabscheidung wird die Vakuumkammer auf einen Restdruck von unter $3 \cdot 10^{-4}$ Pa evakuiert, bevor das Arbeitgas Ar 6.0 zugeführt wird.

Die Abscheidung erfolgt bei einem konstanten Argondruck von 0,4 Pa und einer Leistung von 60 W an jedem der beiden Targets, was zu einer Abscheiderate von 24 nm/min für Ru und 37,5 nm/min für Al führt. Vor der Beschichtung werden die Kathoden für drei Minuten bei einer Leistung von jeweils 250 W gegen die Blende zerstäubt, um jegliche Oberflächenverunreinigung zu entfernen. Die Lagendicken der jeweiligen Elemente Al und Ru in einer Doppellage sowie die angestrebte Doppellagendicke sind in Tabelle 4-2 abgebildet und ergeben sich aus den Betrachtungen der Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten in Kapitel 3.3.

Tabelle 4-2: Systematik der binären Viellagenschichten im System Ru/Al

Bilayerperiode [nm]	Gesamtdicke [µm]	Lagendicke Al [nm]	Lagendicke Ru [nm]	Bilayer-Anzahl
160	4	88	72	25
80	4	44	36	50
40	4	22	18	100
20	4	11	9	200
10	4	5,5	4,5	400

4.1.3 Synthese ternärer Ru-Al-X (X=Hf, Cr, Cu) Viellagenschichten

Die Untersuchungen an ternären Viellagenschichten stellen ein Experiment dar, bei dem der Einfluss einer teilweisen Substitution des Ruthenium-Gehaltes durch die Legierungselemente Hafnium, Chrom und Kupfer auf die Phasenbildung sowie die daraus resultierende Mikrostruktur der Dünnschichten und deren Eigenschaften untersucht wird. Wie zu Beginn dieses Kapitels

beschrieben bietet die für diese Arbeit verwendete Beschichtungsanlage die Möglichkeit, drei Kathoden gleichzeitig oder sequenziell zu betreiben. Dies folgert für die verwendete Konfiguration der Beschichtungsanlage zwangsläufig in einem ABCABC...-Aufbau der Viellagenstruktur, wodurch jedes der konstituierenden Elemente jeweils mit den beiden anderen Elementen eine Grenzfläche bildet. Die Untersuchungen dieser Arbeit beziehen sich auf eine Substitution des Ru-Anteils von 10 at. % durch das Legierungselement X, was folglich einem Gesamtanteil von 5 at. % in den Viellagenschichten entspricht. Aus den Verhältnissen der molaren Volumina der jeweiligen Elemente resultieren die angestrebten Lagendicken wie sie in Tabelle 4-3 abgebildet sind. Die dazu verwendeten planaren Targets mit einem Durchmesser von 75 mm aus Hf (Reinheit 3N5, *Sindlhauser Materials GmbH*), Cr (Reinheit 3N5, *Sindlhauser Materials GmbH*) und Cu (Reinheit 4N, *EVOCHEM Advanced Materials GmbH*) sind auf Kathodenposition A mit einer hochfrequenten Spannungsquelle verbunden. Die Ru-Kathode befindet sich demnach auf Position A und die Al-Kathode auf Position C, welche mit einer Gleichspannungsquelle verbunden sind. Die verwendeten Substrate gleichen sich mit denen der zuvor beschriebenen Experimente, ebenso die Prozessparameter mit Blick auf den Arbeitsgasdruck (0,4 Pa) und die verwendete Leistung an den beiden Kathoden von Ru und Al. Die angelegte Leistung auf der Kathodenposition A wurde je nach Lagendicke variiert, um eine möglichst exakte Abscheidung der gewünschten Abmessungen zu erzielen. Diese beläuft sich in Abhängigkeit der Zerstäubungsrate auf Werte zwischen 20 und 80 W.

Tabelle 4-3: Systematik der ternären Viellagenschichten in den Systemen X/Ru/Al (X=Hf, Cr, Cu)

Trilayerperiode [nm]	Legierungselement X	Lagendicke Al [nm]	Lagendicke Ru [nm]	Lagendicke X [nm]	Ru-Substitution [at. %]	Trilayer-Anzahl
160	Hf	88,1	60,8	11,1	10	25
40	Hf	22,0	15,2	2,8	10	100
10	Hf	5,5	3,8	0,7	10	400
160	Cr	88,10	65,5	6,4	10	25
40	Cr	22,0	16,4	1,6	10	100
10	Cr	5,5	4,1	0,4	10	400
160	Cu	88,1	65,5	6,4	10	25
40	Cu	22,0	16,4	1,6	10	100
10	Cu	5,5	4,1	0,4	10	400

4.2 Methodik und Systematik der Schichtanalyse

4.2.1 Phasenidentifikation mittels Röntgendiffraktometrie

Seit der erstmaligen Vorstellung der Röntgendiffraktometrie im Jahre 1912 durch M. Laue, W. Friedrich und P. Knipping, etablierte sie sich zu einem der am häufigsten angewendeten Verfahren zur Untersuchung von Kristallstrukturen [187]. Das zugrundeliegende Prinzip basiert auf der Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome eines Festkörperversatzs,

wodurch Informationen über das zugrundeliegende Kristallsystem aber auch Aussagen bezüglich der Kristallitgröße, der Gitterparameter sowie der Eigenspannungen abgeleitet werden können.

Die für die Phasenanalyse der untersuchten Proben in dieser Arbeit verwendete Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Detektor, ist die Bragg-Brentano Geometrie wie sie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Diese stellt die am häufigsten verwendete Messmethode im Bereich der Röntgendiffraktometrie dar. Dabei befinden sich Röntgenquelle und Detektor auf einem Fokussierungskreis in dessen Zentrum die Probe liegt. Quelle und Detektor stehen dabei stets im selben Winkel und Abstand zur Probe, wodurch gewährleistet ist, dass der reflektierte Röntgenstrahl auf den Detektor trifft. Die Anordnung wird aufgrund der Winkelverhältnisse auch $\theta - 2\theta$ -Anordnung genannt.

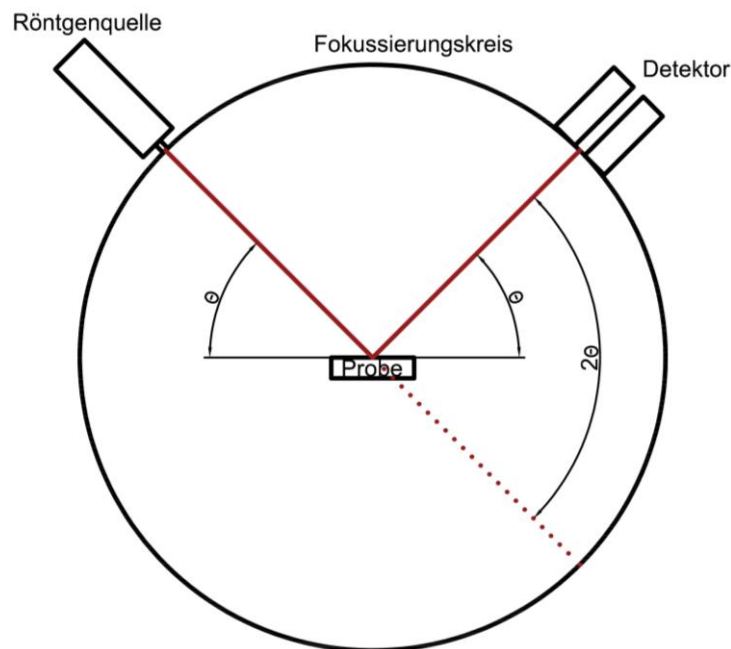


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers in der Bragg-Brentano-Anordnung

Die Analyse der Kristallstruktur der vorliegenden Phasen erfolgt über die konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlung an parallel zur Oberfläche (0° 2θ) liegenden Netzebenen (hkl) der zu untersuchenden Materialien. Dieser Effekt tritt auf, sofern die Bragg'sche Gleichung zwischen der einfallenden Strahlung mit Wellenlänge λ und dem Netzebenenabstand d_{hkl} erfüllt ist:

$$n_R * \lambda = 2 * d_{hkl} * \sin \theta \quad 4.1$$

Die Ordnung der Reflektion im reziproken Raum wird dabei über n_R beschrieben und ist ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ . Die vom Detektor gezählten auftreffenden Röntgenquanten werden dabei in der Einheit „Anzahl“ (engl.: *counts*) oder „Anzahl pro Sekunde“ (engl.: *counts per second (cps)*) über den 2θ -Winkel aufgetragen. Über die strukturspezifischen Reflexe

aufgrund der Interferenzen lassen sich die vorhandenen Phasen und deren Netzebenenabstände ableiten, wobei die Intensität der Beugungsreflexe von der Streufähigkeit der jeweiligen Netzebene abhängt und somit erlaubt Textur-Effekte aus den erhaltenen Daten abzuleiten.

Neben der Phasenidentifikation und deren Orientierung gibt es noch weitere Kenngrößen, die sich über die Röntgenbeugungsanalyse bestimmen lassen. So lassen sich über die Intensität, Form und Lage der Reflexe Rückschlüsse auf die Kristallitgröße sowie die Gitterkonstanten ziehen:

1918 entdeckte P. Scherrer einen Zusammenhang zwischen dem spezifischen Röntgendiffraktogramm eines Werkstoffs und seiner Korngröße [188]. Es wurde beobachtet, dass die Anzahl der Netzebenen, welche mit den Röntgenstrahlen interagieren, eine Auswirkung auf die Reflexbreite hat. Dies ist mit der zunehmenden kohärenten Streuung bei einer größeren Einstrahltiefe zu erklären, was zu einer Aufweitung des Reflexes führt. Der Zusammenhang wird über die Scherrer-Gleichung beschrieben:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad 4.2$$

D_{hkl} beschreibt dabei die Kristallitgröße eines Kristallits, welcher der ausgewerteten Netzebene entspricht. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist λ , B die Halbwertsbreite des Reflexes (FWHM; aus dem engl.: Full width at half maximum) und θ_{hkl} die Lage des Röntgenbeugungsreflexes aus der 2-Theta-Auftragung. Mit K wird ein Formfaktor beschrieben, der je nach Kristallstruktur Werte zwischen 0,89 und 1 annimmt. Von der Halbwertsbreite des Reflexes muss zusätzlich eine technisch bedingte Instrumentenverbreiterung abgezogen werden, welche durch Einflüsse von Optiken, Filtern und anderen Bauteilen verursacht wird. Da auch weitere kristallspezifische Eigenschaften, wie Gitterfehler einen Einfluss auf die Reflexbreite haben, lässt sich aus der Scherrer-Gleichung lediglich eine Mindestkorngröße bestimmen. [5] Des Weiteren gilt ein direkter Zusammenhang zwischen einem Netzebenenabstand d_{hkl} und den Gitterkonstanten des jeweiligen Werkstoffs. Über die Bragg-Gleichung (Formel 4.1) lassen sich die Winkel der Beugungsreflexe in die Netzebenenabstände d_{hkl} überführen. Für den einfachsten Fall eines kubischen Systems lässt sich aus Gleichung 4.3 die Gitterkonstante a berechnen:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 4.3$$

Für ein hexagonales System ergibt sich aus Gleichung 4.4:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \rightarrow d = \frac{\sqrt{3} a}{2\sqrt{h^2 + k^2 + hk}} + \frac{c}{l} \quad 4.4$$

Es lässt sich leicht erkennen, dass für hexagonale Systeme die Bestimmung der Gitterkonstanten nicht trivial ist. Je nach Anzahl der vorhandenen Netzebenen lässt sich die Gleichung, beziehungsweise das Gleichungssystem, eindeutig lösen. Darüber hinaus kommt es aufgrund der Instrumentenverbreiterung wie auch der Kristallitgröße und Gitterverzerrungen (ϵ) des

Werkstoffs zu einer Verbreiterung des Beugungsreflexes, was die exakte Winkelbestimmung erschwert. Dies hat zur Folge, dass die erhaltenen Werte lediglich als qualitative Abschätzung dienen und vor allem für nanokristalline Gefüge nur schwer zu interpretieren sind.

Eine weitere und darauf aufbauende Methode ist die Bestimmung der Kristallitgröße über die Auftragung des Williamson-Hall-Plots [189]. Dieser bietet eine Methode zur Bestimmung von Korngröße und Gitterverzerrungen in kristallinen Materialien mittels der, über die Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsreflektionen, deren Halbwertsbreite durch zwei Hauptfaktoren beeinflusst werden: die Größe der Kristallite und die mikrostrukturellen Gitterverzerrungen innerhalb des Werkstoffs. Der Williamson-Hall-Plot basiert auf einer Modifikation der Scherrer-Gleichung und berücksichtigt dabei die Gitterverzerrungen ε . Dazu wird angenommen, dass diese eine Verbreiterung des Beugungsreflexes proportional zu $\tan \theta$ verursachen. Der Zusammenhang zwischen Gitterverzerrungen und der Halbwertsbreite kann über die Theorie der elastischen Dehnungen im Kristallgitter hergeleitet werden. Eine mikrostrukturelle Verzerrung, beschrieben durch ε , führt zu einer breiteren Streuung der Röntgenstrahlen am verzerrten Kristallgitter, wodurch der Winkelbereich, in welchem die konstruktive Interferenz auftritt, variiert. Die Breitenzunahme des Beugungsreflexes ist proportional zur Verzerrung und steigt mit zunehmendem Beugungswinkel 2θ . Zusätzlich wurde aus empirischen Daten ein Faktor 4 bestimmt, welcher sich aus der Berücksichtigung symmetrischer Effekte der Verzerrung auf beiden Seiten des Beugungsreflexes sowie aus der Streuung an dreidimensionalen Strukturen ergibt. Der zusätzliche Term für die Reflexverbreiterung, welcher durch die Verzerrung eingeführt wird, kann demnach mit $4 \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta$ beschrieben werden. Die Gesamtbreite B ergibt sich somit als Summe der beiden Effekte zu:

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} + (4 \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta) \quad 4.5$$

Durch Multiplikation beider Seiten mit $\cos \theta$ ergibt sich die lineare Williamson-Hall-Gleichung (Gleichung 4.6), in welcher nur die Mikroverzerrungen der untersuchten Probe vom betrachteten Winkel des Beugungsreflexes abhängig ist.

$$B \cdot \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{D} + (4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta) \quad 4.6$$

Unter Anwendung auf mehrere Beugungsreflexe einer vorliegenden Phase, kann diese Gleichung nun grafisch als lineare Beziehung zwischen $B \cdot \cos \theta$ und $4 \cdot \sin \theta$ dargestellt werden, wobei aus dem erhaltenen y-Achsenabschnitt $\frac{K \cdot \lambda}{D}$ die Korngröße D ermittelt werden kann. Die Steigung der Ausgleichsgeraden zwischen den berechneten Punkten entspricht folglich der Gitterverzerrung ε .

Eine weitere mikrostrukturelle Kenngröße, die aus der Analyse der Röntgendiffraktometrie abgeleitet werden kann, ist der Gitterparameter der vorliegenden Phase über die Nelson-Riley-Methode [190]. Diese nutzt die Winkelabhängigkeit der Messfehler bei der Bestimmung von Gitterparametern durch eine Korrekturfunktion, die den systematischen Fehler minimiert. Hintergrund ist die Genauigkeit der Winkelmessung in der röntgenographischen Analyse, welche

mit dem Beugungswinkel 2θ korreliert, wobei die Genauigkeit bei mittleren Winkeln (etwa bei $2\theta=45^\circ$) am höchsten ist und bei kleinen und großen Winkeln abnimmt. Die Nelson-Riley-Methode korrigiert diese systematischen Abweichungen indem sie die Gitterparameter für verschiedene Beugungswinkel an eine spezifische Funktion des Winkels koppelt und die Werte dann durch Extrapolation auf den idealen Gitterparameterwert optimiert. Grundlage ist die Nelson-Riley-Funktion:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\cos^2 \theta + \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad 4.7$$

Diese Korrekturfunktion wurde empirisch abgeleitet, um die winkelabhängigen Fehler in der Gitterparameterbestimmung zu minimieren. Ihre Form ermöglicht eine lineare Beziehung zwischen der Korrekturfunktion und dem gemessenen Gitterparameter, wodurch sich der tatsächliche Gitterparameter aus den Daten extrapolieren lässt. Für die Bestimmung des Gitterparameters a einer vorliegenden Phase wird zunächst anhand der Röntgenbeugungsdaten, die Gitterparameter $a(\vartheta)$ der gemessenen Netzebenenorientierungen über Gleichung 4.3 berechnet. Zusätzlich wird die Nelson-Riley-Funktion $f(\theta)$ für die gemessenen Reflexlagen bestimmt. Die berechneten Gitterparameter $a(\theta)$ werden gegen die berechneten Werte von $f(\vartheta)$ in einem Diagramm aufgetragen. Aus diesem lässt sich nun die Abhängigkeit der Gitterparameter von den Korrekturfaktoren anhand einer linearen Verteilung der erhaltenen Werte zeigen. Für die Auswertung wird eine Ausgleichsgerade durch die erhaltenen Punkte gelegt, wobei der y-Achsenabschnitt dieser Geraden bei $f(\theta)=0$ den korrigierten Gitterparameter a angibt.

Da die Synthese von Dünnschichtwerkstoffen häufig mit der Ausbildung von Vorzugsorientierungen spezifischer Netzebenen der sich bildenden Phasen einhergeht, benötigt es ein Werkzeug, um diese qualitativ beschreiben zu können. Zu diesem Zweck können röntgenographische Polfiguren aufgenommen werden, welche die räumliche Orientierung bestimmter Kristallebenen in einem polykristallinen oder texturierten Material zeigt. Sie wird in der Röntgenbeugungsanalyse verwendet, um die kristallographische Textur eines Materials zu erfassen, d.h., die bevorzugten Orientierungen der Kristallite in Bezug auf eine bestimmte Netzebenenlage im Werkstoff. Die Messung einer Polfigur erfolgt in der verwendeten Röntgenbeugungsapparatur durch systematisches Kippen und Drehen der Probe relativ zum Röntgenstrahl bei einem fixen Einstrahlwinkel θ , welcher sich auf die Reflexlage einer Beugungsebene bezieht. Ein exemplarischer Aufbau der Messgeometrie ist in Abbildung 4.4 abgebildet. Um alle Raumrichtungen der Ebene (hkl) zu erfassen, wird die Probe um 360° um die senkrechte Achse rotiert (Azimutwinkel ϕ) und dabei in Abhängigkeit des Winkels die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung ermittelt. Im nächsten Schritt wird die Probe um die horizontale Achse gekippt (Neigungswinkel ψ) und wiederum um ϕ rotiert. Durch das systematische Variieren dieser beiden Winkel werden die Intensitäten der Reflexe aus unterschiedlichen Richtungen aufgezeichnet. Die Intensität der gebeugten Röntgenquanten der untersuchte Netzebenenschar (hkl) wird in Abhängigkeit der Winkel ϕ und ψ erfasst und das resultierende Datenset in eine stereographische Projektion (Polfigur) umgewandelt.

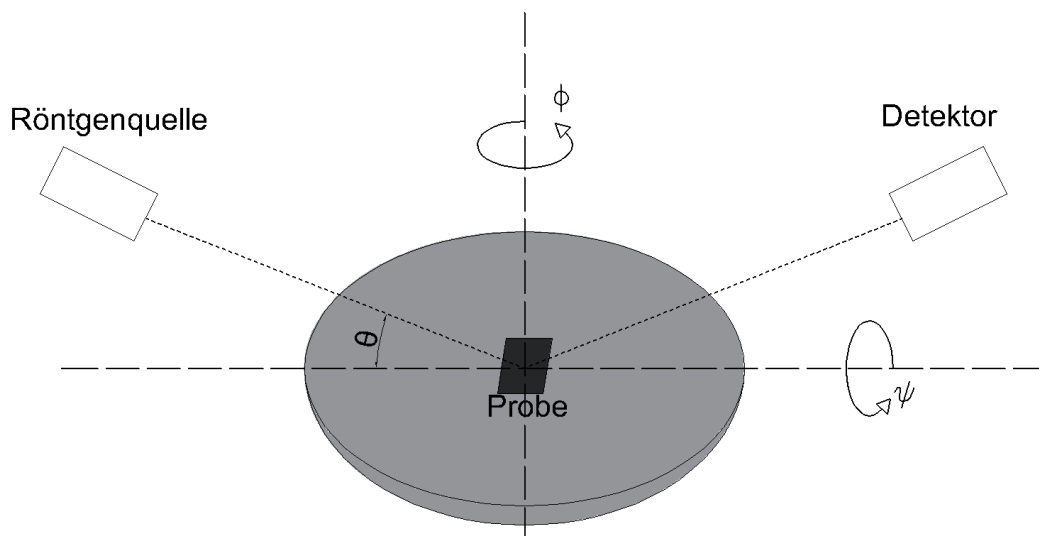


Abbildung 4.4: Exemplarischer Messaufbau einer röntgenographischen Polfiguranalyse. Bei fixem Einstrahlwinkel Θ der Röntgenquanten, wird die Probe systematisch um den Winkel ψ verkippt und für jeden Winkel ψ die Intensität über den Azimutwinkel ϕ aufgetragen.

In dieser Arbeit erfolgte die Phasenanalyse und die Mikrostrukturcharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) mit einem Panalytical Empyrean-System der Firma *Malvern Panalytical GmbH*. Dieses ist als flexibles und modulares Röntgendiffraktometersystem, für eine Vielzahl von Anwendungen in der Werkstoffcharakterisierung konzipiert, wodurch unterschiedliche Messtechniken zum Einsatz kommen.

Die Phasenanalyse wurde in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem „Omega-shift“ (Verkipfung der Oberflächennormalen der Probe um 2° gegenüber dem einfallenden Strahl) unter Verwendung von Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) durchgeführt. Hierzu wird die „i-core Optik“ verwendet, welche neben automatischen Blenden und Masken primär der Strahlkonditionierung, also der Fokussierung, Kollimation und teilweise Filterung des Röntgenstrahls dient. Die Schrittweite der Messung beträgt $0,0131^\circ$ mit einer Messzeit von 150 s pro Schritt. Als 1D-Liniendetektor wurde ein PIXCEL3D Medipix3 1x1 verwendet, mit dem ein Messbereich von $3,347^\circ$ gleichzeitig ausgewertet werden kann. Der bei diesen Messungen abgedeckte 2θ -Bereich betrug 10° - 100° . Die Bestrahlungslänge der Probe wurde durch den automatischen Divergenzspalt konstant auf 8 mm festgelegt. Die Auswertung der XRD-Rohdaten erfolgte mit der *Highscore*-Software unter Verwendung der „Powder-Diffraction-Files“ (PDF) der *ICCD PDF5+*-Datenbank des *International Centre For Diffraction Data*, wodurch Informationen über Phasenzusammensetzung, Kristallinität, kristalline Struktur, Netzebenenorientierung und Texturbildung gewonnen werden konnten. Nähere Informationen zu den Referenzen dieser Arbeit sind im Anhang angegeben.

4.2.1.1 In-situ Hochtemperatur-Röntgenbeugungsanalyse

Zur Untersuchung der Phasenbildung während der Wärmebehandlung wurde eine in situ Hochtemperatur-XRD-Analyse (in-situ HT-XRD) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das zuvor

erwähnte Röntgenbeugungs-System verwendet, welches mit einer *HTK 1200N*-Kammer der Firma *Anton Paar Germany GmbH* ausgestattet ist. Ein schematischer Querschnitt der Kammer ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Der Aufbau ermöglicht die Erwärmung einer Probe unter verschiedenen Atmosphären (Vakuum, Arbeitsgas oder Luft) während gleichzeitig Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt werden können. Die Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen wird durch ein mit Graphit und Kapton abgedichtetes Fenster der zylindrischen Probenkammer gewährleistet, das gasdicht und temperaturbeständig ist. Die Probe wird auf einem Probenhalter aus Korund, der mit einem Temperatursensor ausgestattet ist, in der Mitte der Kammer platziert. Die Erwärmung der Probe erfolgt durch Strahlungsheizung über Heizelemente an den Kammerwänden. Diese sind wassergekühlt und zum Innenraum hin mit einer Korund Auskleidung versehen. Um unterschiedliche Probengeometrien berücksichtigen zu können, aber auch um thermische Ausdehnungseffekte auszugleichen kann der Probenhalter vertikal verfahren werden.

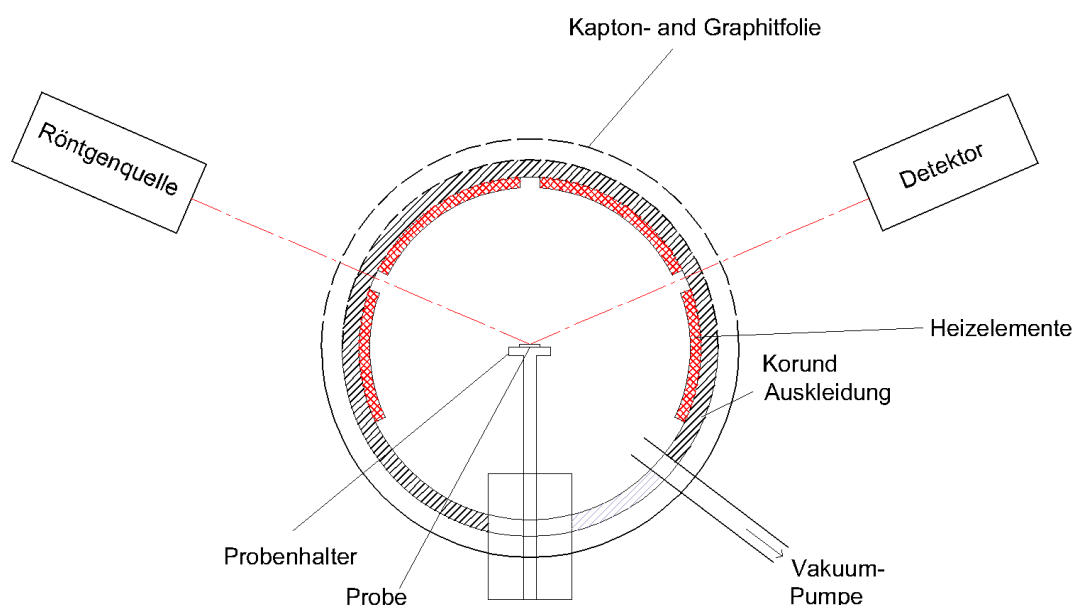


Abbildung 4.5: Querschnitt der Hochtemperatur in-situ Heizkammer des Typs HTK 1200N der Firma Anton-Paar

In dieser Arbeit wurde für alle untersuchten Proben ein Vakuum in der Kammer erzeugt, um Korrosionseffekte zu verringern. Dazu wird nach dem Laden der Probe die Kammer vakuumdicht verschlossen und dreimal mit Argon 6.0 gespült, bevor sie auf einen Basisdruck von 1 Pa evakuiert wird. Durch dieses Verfahren wird der Restsauerstoff in der Kammer verdrängt und durch Evakuierung entfernt. Die Wärmebehandlung und die XRD-Messungen werden dann im erzeugten Vakuum durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurde vor Beginn der Wärmebehandlung eine erste XRD-Messung bei Raumtemperatur durchgeführt, um die Proben im abgeschiedenen Zustand zu charakterisieren. Die Heizrate für die Versuche beträgt jeweils 10 K/min. Bei Erreichen einer Temperatur von 100 °C wird nach einer Verweilzeit von 10 Minuten ein Diffraktogramm mit einer Messzeit von etwa 20 Minuten aufgenommen. Im Folgenden wird jede Probe mit der gleichen Messsystematik jeweils immer in 50 K-Schritten auf die maximale Temperatur von 650 °C (für binäre Ru/Al-Viellagenschichten) beziehungsweise 1000 °C (für ternäre Ru/Al/X (X=

Hf, Cr, Cu)-Viellagenschichten) aufgeheizt. Im Anschluss wird die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Der sich daraus ergebende Verlauf der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 4.6 für eine in-situ Charakterisierung bis 1000 °C dargestellt.

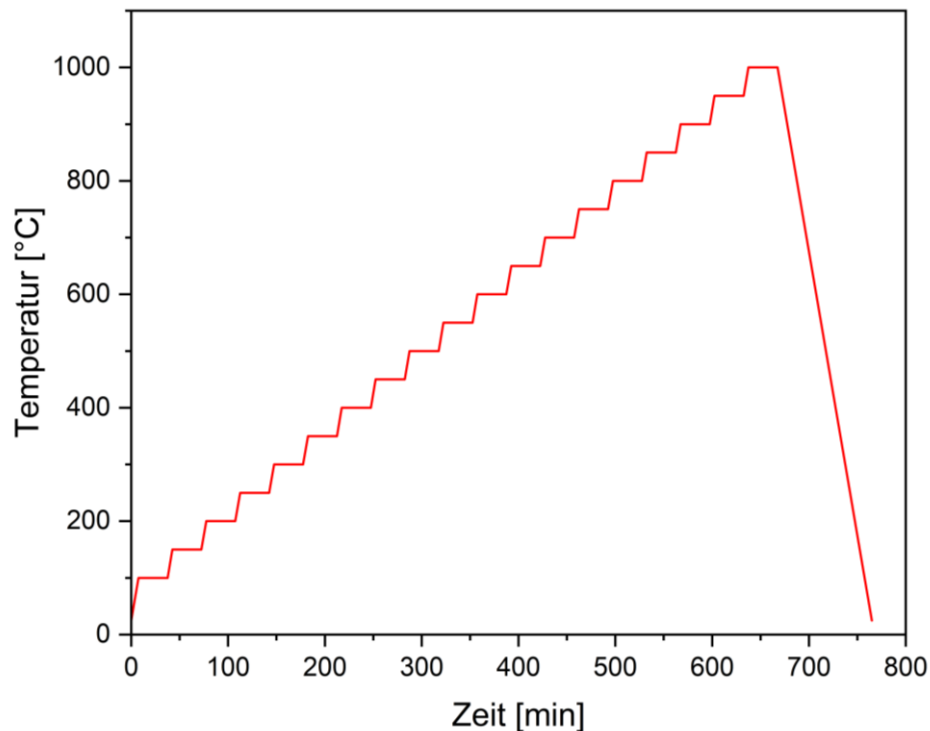


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der Temperatur während einer in-situ Hochtemperatur Röntgenbeugungsanalyse.

4.2.2 Mikrostrukturanalyse mittels Elektronenmikroskopie

In der heutigen Zeit sind elektronengestützte Verfahren zur Werkstoffanalyse nicht mehr wegzudenken. Diese bieten die Möglichkeit mikrostrukturelle Aspekte einer Probe zu visualisieren und ferner durch physikalische Interaktion der Elektronen mit dem Probenkörper werkstoffwissenschaftliche Kenngrößen zu ermitteln. Erste Entwicklungen auf diesem Bereich kamen mit dem Bau des ersten Transmissionselektronenmikroskops durch E. Ruska und M. Knoll im Jahre 1931 auf [191]. Im Vergleich zu den damals herkömmlichen Lichtmikroskopen wurden beschleunigte Elektronen verwendet, um eine deutlich höhere Auflösung zu erreichen. Zwei Jahre später verbesserte Ruska das Design, wodurch erstmals Strukturen sichtbar wurden, die weit unter den Auflösungsgrenzen eines Lichtmikroskops lagen. Auf Grundlage dessen wurde 1935 das Rasterelektronenmikroskop (REM) von Manfred von Ardenne entwickelt [192]. Dieser nutzte Elektronenstrahlen, die er rasterartig über eine Probe führte, um deren Oberfläche zu analysieren. Erst in den 1960er Jahren führten Fortschritte in der Elektronenoptik und Elektronik zur breiten Etablierung der Technik. Sie ist bis heute eine der am häufigsten verwendeten Analysemethoden im Bereich der Materialwissenschaften und Werkstofftechnik.

4.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das zugrundeliegende Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie basiert auf der Wechselwirkung zwischen Elektronen und der zu untersuchenden Festkörperoberfläche. Im Rahmen der Analytik erfolgt eine Abrasterung der Probe mittels eines fokussierten Elektronenstrahls. Dieser wird über eine Glühkathode aus einer Wolfram-Nadel oder einem LaB₆-Prisma durch thermische Anregung gewonnen. Die emittierten Elektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und über eine Anordnung aus magnetischen Spiegeln fokussiert. Die Anregungsenergie E_0 der auftreffenden Elektronen auf die Probenoberfläche führt zu Wechselwirkungen der konstituierenden Teilchen des untersuchten Werkstoffs. Im resultierenden Wechselwirkungsvolumen, auch als Anregungsbirne bezeichnet, entstehen neben Rückstreuelektronen (BSE, engl.: back scattered electrons) auch Sekundärelektronen (SE, engl.: secondary electrons) sowie charakteristische Röntgenstrahlung. Ein Abrastern der Probe ermöglicht eine komplettierende Analyse eines Probenbereichs, wobei durch die Wahl der Detektoren unterschiedliche Informationen gewonnen werden können. Dies erfolgt über eine Zuordnung der erfassten Signale zu dem jeweiligen abgerasterten Volumen. Das resultierende Bild stellt folglich keine optische Abbildung dar, sondern zeigt eine Mengenverteilung der erzeugten Elektronen aus dem Anregungsvolumen. Im Folgenden werden die Abbildungsmöglichkeiten kurz beschrieben:

Sekundärelektronen (SE)-Bilder:

- Ermöglichen die hochauflösende Darstellung der Topografie der Probenoberfläche.
- Werden durch niederenergetische Elektronen erzeugt, die aus der obersten Schicht der Probe stammen.

Rückstreuelektronen (BSE)-Bilder:

- Zeigen Kontraste basierend auf der Ordnungszahl der Elemente in der Probe (z. B. schwere Elemente erscheinen heller).
- Nützlich zur Analyse von Phasengrenzen, Verunreinigungen und Materialhomogenität.

Die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung findet hingegen Anwendung bei der Elementbestimmung. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) erlaubt die Darstellung von Elementverteilungen auf einer Oberfläche [193].

4.2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Anders als in der Rasterelektronenmikroskopie werden in der Transmissionselektronenmikroskopie Elektronen und deren Interaktionen mit einer durchstrahlbaren Probe analysiert. Die Dicke des untersuchten Bereichs muss in diesem Fall <100 nm sein, um eine Penetration der Elektronen zu gewährleisten. In Folge der Durchstrahlung der Probe treten verschiedene Effekte auf, welche anhand von Detektoren und Analysatoren in bildgebender aber auch qualitativ analytischer Form ausgewertet werden können [194]. Prinzipiell lassen sich zwei Arten von Wechselwirkungen der Elektronen, mit der zu untersuchenden Probe unterscheiden:

Elastische Wechselwirkungen:

Bei elastischen Wechselwirkungen geben die Elektronen keine Energie an die Probe ab, sondern ändern ihre Richtung aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung mit den Atomkernen oder Elektronenhüllen der Atome.

- **Transmittierte Elektronen:** Elektronen, die die Probe ohne Streuung durchqueren, tragen zur Bildgebung im Hellfeldmodus (HF, oder auch BF im englischen (bright field)) bei. Diese Elektronen liefern Informationen über die Dichte und Dicke der Probe. Der Kontrast entsteht durch Massenabsorption, Dickenschwankungen oder Beugungseffekte, die durch Defekte wie Versetzungen, Korngrenzen oder Phasengrenzen verstärkt werden. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Mikrostruktur ziehen.
- **Beugung (elastische Streuung an Kristallgittern):** Elektronen werden an den periodischen Gitterstrukturen der Kristalle gebeugt, was Beugungsmuster erzeugt. Diese Muster ermöglichen die Analyse von Kristallstrukturen, Phasen und Texturen des Materials. Anwendung findet dies im Verfahren der SAED (selected area electron diffraction). Ähnlich der Röntgenbeugung kann hier anhand der Beugungswinkel, beziehungsweise den daraus resultierenden Beugungsringen, eine Phasenanalyse vorgenommen werden.
- **Dunkelfeld-Kontrast:** Elektronen, die unter bestimmten Streuwinkeln abgelenkt werden, tragen zur Bildgebung im Dunkelfeldmodus (DF) bei. Dadurch lassen sich spezifische Gitterebenen oder Defekte in der Probe hervorheben. Dies kann, neben der Identifikation von Defekten, auch für die von Kristalliten und Phasen verwendet werden.
- **Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM):** Im Gegensatz zur klassischen Transmissionstechnik, kann ähnlich dem Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie, im STEM-Modus der Strahl stark fokussiert, punktwise rasternd über die Probe bewegt werden. Dabei werden verschiedene Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe genutzt, um zusätzliche, detaillierte Informationen über deren Struktur und Zusammensetzung auf atomarer Skala zu gewinnen. Eine besonders wichtige Bildgebungsmethode im STEM ist das Hochwinkelringdunkelfeld (HAADF, High-Angle Annular Dark Field), das einen direkten Z-Kontrast (Massekontrast) liefert und somit schwerere Elemente heller erscheinen lässt. Aber auch Abbildungen in Hellfeld- oder Dunkelfeldmodus sind hier möglich.
- **Interferenzeffekte:**
Ein vergleichsweise neuartiges bildgebendes Verfahren beruht auf der Wechselwirkung der Elektronen nach Durchstrahlen des Probenmaterials. Mittels Interferenz von direkt transmittierten und gebeugten Elektronenwellen, kann durch das Objektivsystem des Mikroskops die Information zu einem hochaufgelösten Bild zusammengesetzt werden (HR-TEM, high resolution TEM). Der Phasenkontrast ist dabei entscheidend für die Sichtbarkeit atomarer Strukturen und spiegelt die atomare Struktur wider. Durch Anwendung einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) wird die Umwandlung von Bildinformationen aus den Interferenzmustern (Mikrostruktur der Probe) räumlich aufgelöst, was

insbesondere für die Untersuchung der Kristallstruktur, der Orientierung, von Defekten und der Bildqualität hilfreich ist.

Inelastische Wechselwirkungen:

Bei inelastischen Wechselwirkungen verlieren die einfallenden Elektronen Energie, indem sie durch Stöße Energie an die Atome des Probenmaterials übertragen. Diese Energieverluste führen zu verschiedenen physikalischen Effekten, welche zur Analyse chemischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften der Probe genutzt werden können.

- **Anregung von Elektronen:** Elektronen können die Valenz- oder Kernniveaus eines Atoms anregen. Diese Prozesse führen zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen und ermöglichen chemische Analysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) oder Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS).
- **Kernnahe Ionisation:** Hochenergetische Elektronen können innere Schalen von Atomen ionisieren. Die daraus resultierende charakteristische Röntgenstrahlung erlaubt die Elementanalyse.

In dieser Arbeit kamen verschiedene Geräte für die bildgebende nanoskalige Gefügeanalyse zum Einsatz:

Für die TEM-Analyse der Ru-Al-Einlagenschichten wurden die Querschnittslamellen mit einem Thermo Fisher SCIOS 2 Gerät mit fokussiertem Ionenstrahl präpariert. Die TEM-Untersuchungen wurden an einem *FEI Tecnai F20* durchgeführt, welches mit einer Feldemissionskanone ausgestattet ist und mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde. Die Untersuchung der Mikrostruktur der Beschichtungen erfolgte mittels Hellfeld- und Dunkelfeldbildern in verschiedenen Variationen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf Basis hochauflösender TEM-Mikroaufnahmen sowie der Elektronenbeugungsmuster.

Für die Analyse der binären Ru/Al-Viellagenschichten wurde für die Präparation einer durchstrahlbaren Querschnittslamelle ein Rasterelektronenmikroskop mit fokussierter Ionenfeinstrahlanlage (*FEI Helios Nanolab600*) eingesetzt, welches mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM)-Detektor ausgestattet ist. Die Aufnahme der Elektronenbeugungsbilder erfolgte unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) des Typs *JEOL JEM 2010F*. Die STEM-Abbildung erfolgte bei einer Spannung von 30 kV unter Verwendung des STEM- und des SEM-Detektors in den Modi Hellfeld (BF), Dunkelfeld (DF) und Hochwinkelringdunkelfeld (HAADF). Im Rahmen der TEM-Charakterisierung wurde eine Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet, während ein Apertur-Durchmesser von 800 nm gewählt wurde, um Elektronenbeugungsmuster für spezifische Bereiche zu erlangen.

Die Analyse der ternären Ru/Al/X (X=Hf, Cr) wurde mittels eines Transmissionselektronenmikroskops des Typs *Talos F200X* der Firma *Thermo Fisher Scientific Inc.* mit Schottky X-FEG Emitter und einer Arbeitsspannung von 200 kV, durchgeführt. Das verwendete *Super-X* EDX-System mit 4 Detektoren ermöglicht eine schnelle Aufnahme 2D-EDX Elementverteilungsbilder. Des

Weiteren wurden mikrostrukturelle Analysen mittels unterschiedlicher Hellfeld- und Dunkelfelddetektoren, sowie der Elektronenbeugungsanalyse angewandt.

4.2.3 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse

Die Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse (auch Elektronenstrahl-Mikrosonde, engl. Electron Probe Micro-Analysis, EPMA) ist eine Methode zur quantitativen chemischen Analyse von Proben auf mikroskopischer Skala. Sie basiert auf der Wechselwirkung eines fokussierten Elektronenstrahls mit der zu untersuchenden Probe und der Analyse der dabei erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung. Die EPMA bietet eine sehr präzise Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung von Werkstoffen auf mikroskaligen Bereichen zu bestimmen. Dafür wird ein Elektronenstrahl in einer Elektronenkanone erzeugt (z. B. durch eine Wolframkathode oder LaB_6 -Kristalle). Dieser wird mithilfe von elektromagnetischen Linsen auf die Probe fokussiert und auf einen sehr kleinen Bereich (typischerweise mit einem Durchmesser von 1–2 μm) gebündelt. Die Elektronen treffen mit hohen Energien von 5–30 keV auf die Probenoberfläche und erzeugen eine sogenannte Anregungsbirne, in welcher die charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt wird. Die auftreffenden Elektronen kollidieren dabei mit den Elektronen der Atomhüllen des Probenkörpers. Wird ein Elektron aus einer niederen Schale herausgeschlagen, so wird die entstehende „Lücke“ aus einer Schale mit höherem Energieniveau wieder besetzt. Dabei entsteht eine elementspezifische charakteristische Röntgenstrahlung. Diese wird über einen wellenlängen-dispersiven Detektor, nach dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristall, gemäß dem Bragg'schen Gesetz analysiert. Dabei wird die von der Probe emittierte charakteristische Röntgenstrahlung, in ihre spezifischen Wellenlängen an einem Analysatorkristall aufgetrennt. Diese Wellenlängen sind element-spezifisch und erlauben eine präzise qualitative und quantitative Analyse.

Um unterschiedliche Wellenlängen (und damit verschiedene Elemente) zu analysieren, wird der Kristall gedreht, wobei sich der Beugungswinkel θ entsprechend ändert. Jeder Winkel entspricht einer spezifischen Wellenlänge, die auf den Detektor trifft, wobei die Intensität der Röntgenstrahlen mithilfe eines Gaszählrohrs oder eines Szintillationsdetektors gemessen wird. Die gemessene Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung ist proportional zur Konzentration des entsprechenden Elements in der Probe. Dadurch sind auch quantitative Analysen mit Genauigkeiten von unter 0,01 % möglich. Ein weiterer Vorteil gegenüber der verwandten EDX-Analyse ist der weite Bereich an detektierbaren Elementen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Analysatorkristalle (z. B. PET, LiF, TAP), wird die Analyse von leichten Elementen (z. B. Bor) bis zu schweren Elementen (z. B. Wolfram) ermöglicht.

Die Ru-Al-Einlagenschichten in dieser Arbeit wurden mit einem *Cameca SX 100* System durchgeführt, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV und einer Stromstärke von 30 nA betrieben wurde. Im Rahmen der Analyse wurden an jeder Probe drei verschiedene Oberflächenbereiche untersucht und die angegebenen Werte für die chemische Zusammensetzung

repräsentieren den Durchschnitt dieser Messungen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Analysatorkristalle (PET, PC2 und PC80) sowie Standardproben als Referenzen (VC, Ru, Al, AlFe, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) verwendet.

4.2.4 Charakterisierung mechanischer Eigenschaften mittels Mikroindentation

Die Mikroindentation hat ihre Wurzeln in der klassischen Härteprüfung, die erstmals im frühen 20. Jahrhundert entwickelt wurde, beispielsweise durch die Vickers- und Brinell-Härteverfahren. Diese makroskopischen Methoden sind jedoch hinsichtlich des untersuchten Werkstoffs auf größere Materialvolumina beschränkt und bieten keine Informationen zu lokalen Eigenschaften. Mit der fortschreitenden Entwicklung nanoskaliger Materialien und dem Aufkommen neuer Technologien in der Halbleiterindustrie und Nanotechnologie, wurde der Bedarf an präziseren, lokal begrenzten Messmethoden immer größer.

In den 1970er- und 1980er-Jahren wurde die Mikroindentation als Weiterentwicklung der konventionellen Härtemessung eingeführt. Durch Fortschritte in der Präzisionsmesstechnik und Elektronik war es nun möglich, die Eindringtiefe eines Indenters mit Nanometergenauigkeit zu messen und die Belastung kontrolliert zu steuern. Entscheidende Entwicklungen waren die Einführung piezoelektrischer und elektromagnetischer Kraftaufbringungssysteme sowie die Integration kapazitiver oder optischer Sensoren zur Tiefenmessung. Diese Innovationen ermöglichten die Aufzeichnung von Kraft-Eindringtiefe-Kurven, aus denen zusätzliche mechanische Eigenschaften wie der Elastizitätsmodul bestimmt werden konnten [195]. Die Mikroindentation wurde somit zu einem unverzichtbaren Werkzeug für die Charakterisierung von Dünnschichten und nanostrukturierten Materialien. Ein entscheidender Vorteil der Mikroindentation im Vergleich zur klassischen Härteprüfung ist, dass sie auf sehr kleinen Skalen arbeitet und dadurch lokale mechanische Eigenschaften erfassen kann. Dies macht die Methode besonders geeignet für die Untersuchung von Dünnschichten, welche meist nur wenige μm dick sind.

Die zu Grunde liegende Technik und deren Auswertung basiert auf den von Oliver und Pharr postulierten Zusammenhängen desgezielten Eindrückens eines harten Indenters mit definierter Geometrie in die Oberfläche eines Materials, wobei sowohl die aufgebrachte Kraft F [N] als auch die resultierende Eindringtiefe h [nm] bei der Be- und Entlastung kontinuierlich gemessen werden [196]. Die resultierende, sogenannte Kraft-Eindringtiefe-Kurve liefert die Grundlage für die Analyse der mechanischen Eigenschaften und ist schematisch in Abbildung 4.7 gezeigt. Besonders geeignet ist diese Methode für die Untersuchung von Dünnschichten, welche meist nur wenige μm dick sind. Messtechnisch lassen sich zwei unterschiedliche Verfahren unterteilen. Einerseits besteht die Möglichkeit der kraftgesteuerten Messung, bei welcher der Eindringkörper linear bis zu einer gewählten Kraft x in das zu untersuchende Material gedrückt wird und nach einer Haltezeit wieder entlastet wird. Eine weitere Möglichkeit ist die weggesteuerte Indentation, bei welcher die aufgebrachte Kraft des Eindringkörpers linear erhöht wird, bis eine

maximale Eindringtiefe erreicht wird. In beiden Modi kommt es zu verschiedenen werkstoffspezifischen Vorgängen, welche prinzipiell in drei Kategorien eingeteilt werden können:

Elastische Verformung:

Die reversible elastische Verformung entsteht durch eine Auslenkung der Atombindungen aus ihrem Grundzustand, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Dehnung ε gemäß dem Hookeschen Gesetz gilt:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad 4.8$$

Nach der Entlastung befinden sich die Atome wieder in ihrer Ausgangslage und die makroskopische Dehnung relaxiert. In der Mikroindentation kann dies über den Rücksprung des Materials bei der Entlastung charakterisiert werden.

Plastische Verformung:

Überschreitet die aufgebrachte Kraft die Streckgrenze R_p , kommt es zu irreversiblen mikromechanischen Verformungen. Diese treten in Form von Versetzungsbewegungen, Korngrenzgleiten oder Zwillingsbildung auf, welche wiederum die Eigenschaften des Werkstoffs beeinflussen. Die verbleibende Eindringtiefe nach Entlastung zeigt, welcher energetische Anteil des Eindrucks durch plastische Deformation hervorgerufen wurde.

Bruch:

Dieses mechanische Versagen durch Rissbildung und -ausbreitung tritt auf, wenn die Aufgebrachte Kraft die Festigkeit des Materials überschreitet. In der Mikroindentation tritt dies häufig für spröde Materialien auf, welche keine plastische Verformung aufweisen.

Für die Berechnung mechanischer Eigenschaften und zur werkstoffwissenschaftlichen Analyse wurden über die Jahre verschiedene Modelle entwickelt, um aus den erhaltenen Daten die gewünschten Kenngrößen zu ermitteln. Das wohl etablierteste Modell ist die Auswertung nach der Oliver-Pharr-Methode, welche es erlaubt, die ermittelten Daten der Mikroindentation für die Berechnung der gewünschten Werkstoffkenngrößen heranzuziehen. Da der Messaufbau auf dem prinzipiellen Konzept eines Härteprüfers aufgebaut ist, lässt sich auch hier die Härte (H) eines Materials anhand der betragsmäßig maximal aufgebrachten Kraft F_{\max} und der Kontaktfläche (A) des Eindrucks berechnen:

$$H = F_{\max} / A \quad 4.9$$

Neben der Härte ist der E-Modul (E) einer der wichtigsten Werkstoffparameter und beschreibt den Widerstand gegen eine elastische Dehnung des Materials. Nach Oliver-Pharr wird dieser aus der Entlastungskurve der Indentation berechnet, wobei die Kontaktsteifigkeit S der Steigung der Entlastungskurve entspricht, aus welcher der sogenannte reduzierte Modul E_r anhand der Sneddon-Gleichung bestimmt werden kann [197]:

$$E_r = 1/2 \frac{S}{\sqrt{\pi \cdot A}}$$

4.10

Dieser reduzierte E-Modul leitet sich aus der Annahme ab, dass auch der Eindringkörper einen Anteil an elastischer Dehnung aufweist, welcher das Ergebnis aus der Mikroindentation verfälscht.

Neben diesen klassischen Kenngrößen lassen sich auch Aussagen über das elastisch-plastische Werkstoffverhalten unter Last, also der Verformbarkeit des Materials, treffen. Hierzu können die Flächenintegrale unter der Last-Eindringkurve herangezogen werden, wobei sich diese in einen reversiblen Anteil elastischer Verformungsarbeit W_{elast} und einen irreversiblen plastischen Verformungsanteil W_{plast} unterteilen lassen. Die dazu herangezogenen Flächenintegrale lassen sich anhand der in Abbildung 4.7 gezeigten schematischen Kraft-Eindringkurve bestimmen. Demnach kann die insgesamt verrichtete Arbeit W_{tot} über das Flächenintegral bis zur maximalen Eindringtiefe h_m bestimmt werden. Der Verlauf der Entlastungskurve bestimmt demnach die Anteile der plastischen (hellgrau) und elastischen (schwarz) Flächenintegrale und damit die jeweiligen Anteile an der Formänderungsarbeit während der Indentation.

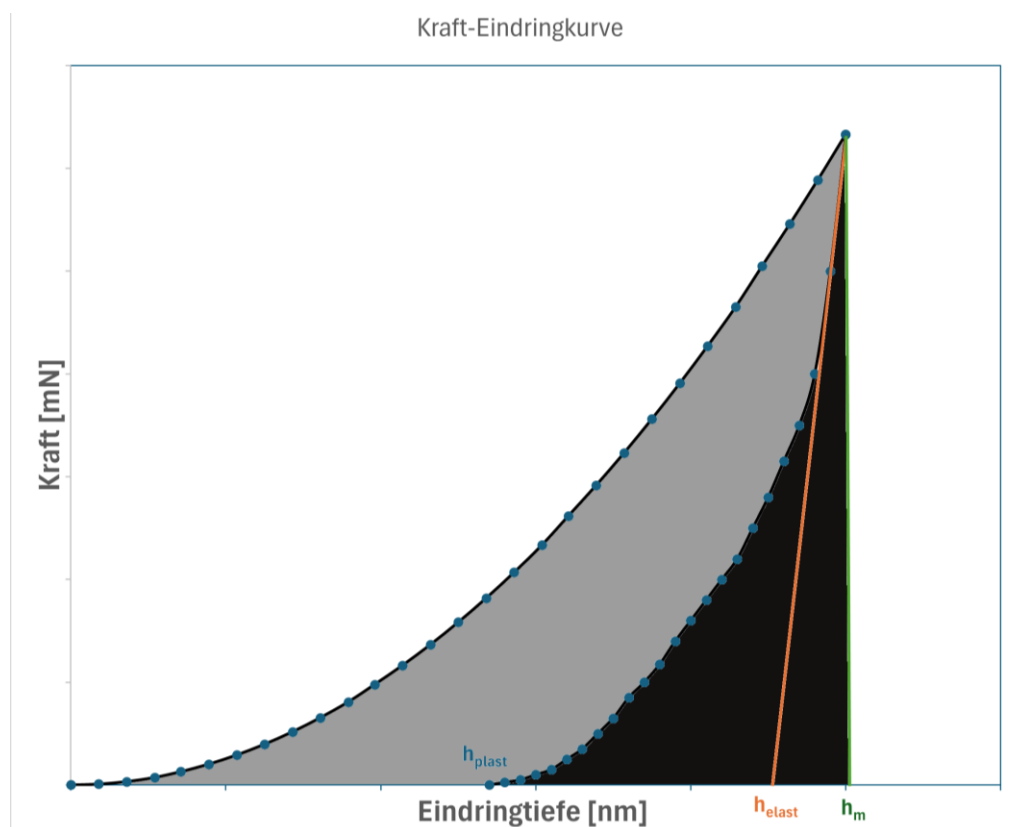


Abbildung 4.7: Schematische Kraft-Eindringkurve mit der plastischen (h_{plast}), elastischen (h_{elast}) und maximalen (h_m) Eindringtiefe. Die Kontaktsteifigkeit S entspricht der Steigung von h_{elast} . Die integrale Fläche der plastischen Formänderungsarbeit ist in hellgrau, die der elastischen Formänderungsarbeit in dunkelgrau eingefärbt.

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls, der Eindruckhärte sowie der elastischen und plastischen Verformungsenergien der dünnen Schichten wurde ein Mikrokombi-Prüfgerät vom Typ MCT der

Firma *CSM* (heute *Anton Paar Germany GmbH*) verwendet, wobei die Eindrücke gemäß der Methode von Oliver und Pharr durchgeführt wurden. Die Kraft-Weg-Kurven wurden im lastgesteuerten Betrieb aufgenommen. Die maximale Belastung des Vickers-Eindringkörpers wurde auf 100 mN festgelegt. Für jede Probe wurden neun Analysen durchgeführt und die in dieser Studie angegebenen Ergebnisse resultieren aus den Mittelwerten dieser einzelnen Analysen. Die elastischen und plastischen Dehnungsenergien wurden aus den Integralwerten der jeweiligen Teile der resultierenden Eindringkurven abgeleitet.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur strukturellen und phasenanalytischen Untersuchung von Aluminium-basierten Viellagenschichten vorgestellt. Im Fokus steht die Phasenbildung in binären (Al-Ru) sowie ternären (Al-Ru-X) Schichtsystemen, wobei X die Übergangsmetalle Hf, Cr oder Cu repräsentiert. Das gezielte Design und die Herstellung von Viellagenschichten auf Basis binärer und ternärer Aluminium-Metall-Systeme ermöglichen eine präzise Steuerung der Phasenbildung auf nanoskaliger Ebene. In dieser Arbeit steht die Untersuchung der strukturellen Entwicklung solcher Schichtsysteme im Fokus, wobei insbesondere die kontrollierte Ausbildung intermetallischer Phasen durch geeignete Wahl der Elementkombination, Schichtdicken und Stapelfolgen betrachtet wird. Aus diesem Grund wurden mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung Viellagenschichten mit definierten Elementabfolgen und Schichtarchitekturen abgeschieden. Dabei dienen sowohl das binäre System Ru-Al als auch die ternären Systeme als Modell für das Verständnis der Diffusions- und Reaktionsprozesse an den Grenzflächen. Durch Variation der Einzelschichtdicken sowie gezielte Wärmenachbehandlung konnten sowohl kinetische als auch thermodynamische Einflussfaktoren auf die Phasenbildung systematisch untersucht werden. Ein zentraler Fokus der Untersuchungen ist die gezielte Ausbildung der intermetallischen Phase RuAl in der kubisch geordneten B2-Struktur. Die Ergebnisse zeigen inwieweit sich diese gewünschte Phase durch nanoskaliges Schichtdesign stabilisieren und kontrolliert erzeugen lässt und welche Rolle dabei insbesondere ternäre Zusätze sowie Grenzflächeneffekte spielen. Zur bessern Interpretation der Ergebnisse wurden ebenfalls systematische Untersuchungen zur direkten Abscheidung von reinen Aluminium- und Ruthenium Einlagenschichten sowie zu Einlagenschichten aus einer B2 RuAl-Phase durchgeführt, welche als Referenz für werkstoffwissenschaftlichen Analysen der aus den Viellagenschichten synthetisierten Dünnschichten dienen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen Rückschlüsse auf die Mikrostruktur der jeweiligen Werkstoffe im Mehrschichtverbund zu.

5.1 Ruthenium- und Aluminium-Einlagenschichten

In systematischen Untersuchungen zur Abscheidung von reinen Ruthenium- und Aluminium-Einlagenschichten werden grundlegende Einflüsse der relevanten Zerstäubungsparameter (hier Kathodenleistung, Druck und Substratvorspannung) auf die Mikrostruktur der Dünnschichten untersucht. Zu diesem Zweck wurden Einlagenschichten mit einer Dicke von 4 μm der reinen Al- und Ru-Targets auf einkristallinen Si-Substraten synthetisiert und im Anschluss daran über die Röntgenbeugung sowie einer STEM-Analyse charakterisiert. Dazu wurden Dünnschichten unter variierenden Bedingungen des Arbeitsgasdrucks (0,4 Pa und 2 Pa), der Kathodenleistung (50 W, 100 W und 500 W), sowie der Substratvorspannung (Substrat geerdet oder -100 V) synthetisiert. Das Ziel besteht darin, die Auswirkungen physikalischer Gegebenheiten auf die variierten Prozessgrößen zu erfassen. Besonderes Augenmerk liegt neben den relevanten Erkenntnissen der

physikalischen Parameter (zum Beispiel der Entladungsspannung) auf den resultierenden Depositionsraten, sowie mikrostrukturellen Gefügemerkmalen der erhaltenen Dünnschicht in Form von möglichen Vorzugsorientierungen von spezifischen Netzebenen, aber auch auf Kristallitgrößen und makroskopische Defekte. Basierend auf diesen Erkenntnissen sollen optimale Schichtmorphologien und Mikrostrukturen identifiziert werden, die eine Untersuchung der thermisch induzierten Phasenbildung in nanoskaligen Viellagen ermöglichen. Hintergrund dazu ist das gezielte Design und die Synthese von Viellagenschichten auf Basis binärer und ternärer Aluminium-Metall-Systeme, welche eine präzise Steuerung der Phasenbildung auf nanoskaliger Ebene erlauben. In dieser Arbeit steht die Untersuchung der strukturellen Entwicklung solcher Schichtsysteme im Fokus, wobei insbesondere die kontrollierte Ausbildung intermetallischer Phasen durch geeignete Wahl der Elementkombination, Schichtdicken und Stapelfolgen betrachtet wird.

Neben den mikrostrukturellen Anforderungen an die jeweiligen Schichtlagen ergeben sich auch designtechnische Grenzen, welche die Wahl der Parameter weiter einschränkt. Dies bezieht sich vor allem auf die Ausbildung der Grenzflächen und die jeweiligen Lagendicke im Viellagenverbund. Die Durchmischung der Grenzflächen sollte demnach möglichst gering gehalten werden, um einerseits ein klar definiert System als Ausgangszustand zu erhalten, aber auch um die Bildung intermetallischer Phasen an den Grenzflächen zu vermeiden. Gleichzeitig ist die Abscheidung dieser Schichten an experimentelle Grundbedingungen und damit auch an einen Kosten- und Zeitaufwand gebunden. Diese technisch/wirtschaftlichen Randbedingungen führen zu Zielgrößen von einer Depositionsrate zwischen 20 nm/min und 40 nm/min. Für die Analysemethoden dieser Arbeit ergibt sich eine Mindestschichtdicke von ca. 4 µm und dementsprechend ergeben sich für die Abscheidung der Viellagenschichten mit einer breiten Variation an Doppellagendicken (zwischen 10 nm und 160 nm) unterschiedlich hohe Lagenanzahlen (siehe Kapite4.1.2). Die gewählten Parameter der Schichtsynthese und die sich daraus ergebenden Mikrostrukturen, Grenzflächeneffekte aber auch Depositionsraten müssen demnach für die Anwendung optimiert werden.

Ruthenium-Einlagenschichten: Grundsätzliche Beobachtungen

Ruthenium weist bei Standardbedingungen eine hexagonal dichtest gepackte Kristallstruktur auf und zeigt einen hohen Schmelzpunkt sowie eine hohe Massenzahl. Daraus leitet sich nach dem Thornton-Diagramm eine feinkolumnare Mikrostruktur bei niedrigem Prozessgasdruck ab. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu Einlagenschichten aus Ruthenium zeigen sehr deutliche Abhängigkeiten der Mikrostrukturen vom Gasdruck sowie einer Substratvorspannung. Diese Größen wirken sich indirekt auf die Ausprägung von Eigenspannungen in den Schichten und somit auf die jeweilige Schichthaftung aus. Es zeigt sich insbesondere, dass sich für geringe Leistungen von 50 W bis 100 W am Ru-Target und einer Abscheidung bei geringem Gasdruck (0,4 Pa Argon) das Anlegen einer Substratvorspannung negativ auswirkt und zum Abplatzen der Ru-Einlagenschichten führt. Ein ähnliches Phänomen ist auch für die Erhöhung des Ar-Gasdrucks von 0,4 Pa auf 2,0 Pa zu beobachten. Erst bei einer angelegten Gleichstrom-Leistung von 500 W ist die Schichthaftung unabhängig vom Ar-Gasdruck oder der gewählten Substratvorspannung. Da bei

einer solch hohen Leistungsdichte von ca. $11,3 \text{ W/cm}^2$ die Abscheiderate weit über der Zielgröße liegt, wurde für die weitere Versuchsdurchführung eine geringe Leistung von 50 W am Target und eine Schichtabscheidung ohne Substratvorspannung bei einem Ar-Druck von 0,4 Pa gewählt.

Ruthenium-Einlagenschichten, abgeschieden bei 50 W Targetleistung, 0,4 Pa Argon-Gasdruck, ohne Substratvorspannung

Die Oberfläche einer Ru-Dünnschicht in Abbildung 5.1 weist eine homogene Oberflächenstruktur, ohne erkennbare makroskopische und mikroskopische Wachstumsdefekte, Verunreinigungen oder Zweitphasen auf. Demnach können keine einzelnen Kristallite oder spezifische Wachstumsmorphologien bestimmt werden.

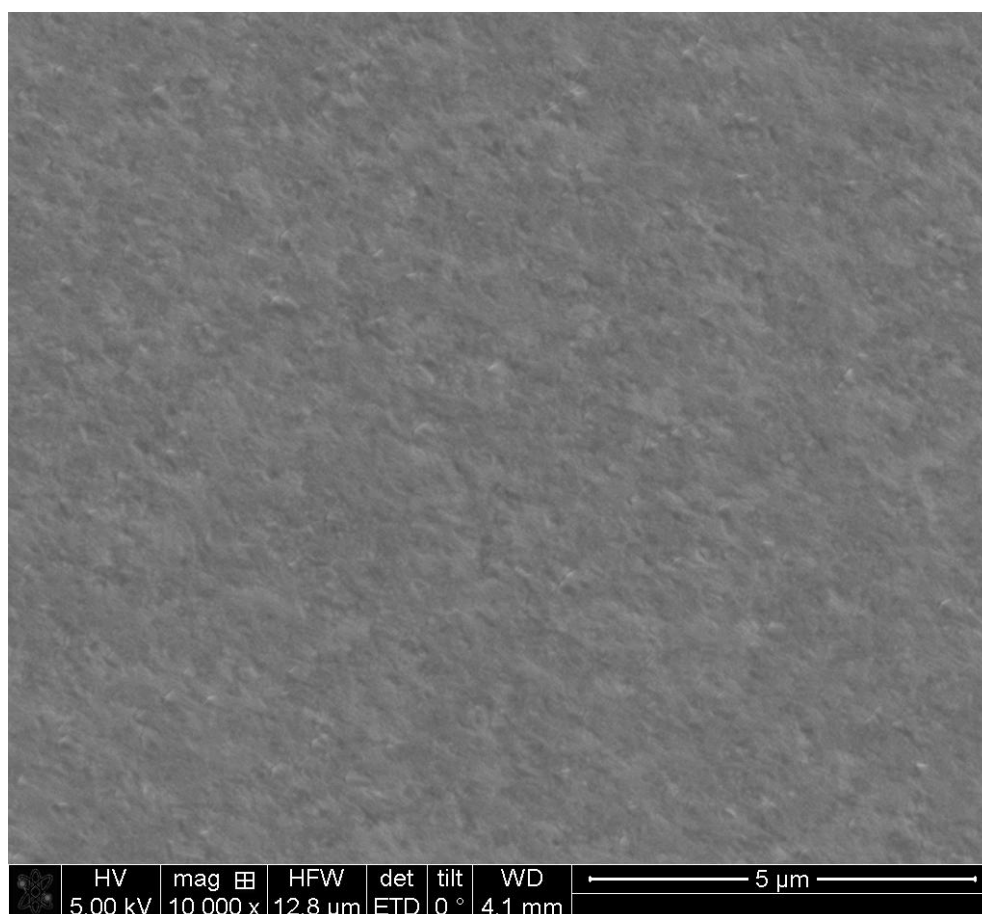


Abbildung 5.1: Sekundärelektronen-Aufnahme in einem REM der Oberfläche einer Ru-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde

Die Grundlage dafür bildet das feinkörnige Gefüge mit kolumnarem Wachstum, das aus einer Vielzahl stengelförmiger Kristallite mit einem hohen Längen-zu-Breiten-Verhältnis besteht. Dies ist in der Hellfeld-TEM-Aufnahme eines Schichtquerschnitts in Abbildung 5.2 dargestellt, welche auch eine Einschätzung der Keimbildung am Substrat und des Schichtwachstums ermöglicht. In

den substratnahen Bereichen ist eine hohe Keimdichte mit vielen kleinen Kristalliten festzustellen. Infolge des kompetitiven Wachstums entstehen die weiter oben beschriebenen stengelförmigen Kristallite, die V-förmig zur Oberfläche hin wachsen. In diesem Fall beträgt die laterale Ausdehnung bis zu 150 nm, wobei sich insgesamt eine heterogene Verteilung der Durchmesser der stengelförmigen Kristallite zeigt. In Wachstumsrichtung treten keine signifikanten Unterschiede in der Größe der Kristallite auf; die meisten erreichen eine Länge von bis zu 2 μm . Es zeigt sich auch eine Neigung der Kristallite von ca. 8° von der Schichtnormalen, was aufgrund der Position des Substrats im Verhältnis zum Erosionsgraben des Targets während der Beschichtung zustande kommt.

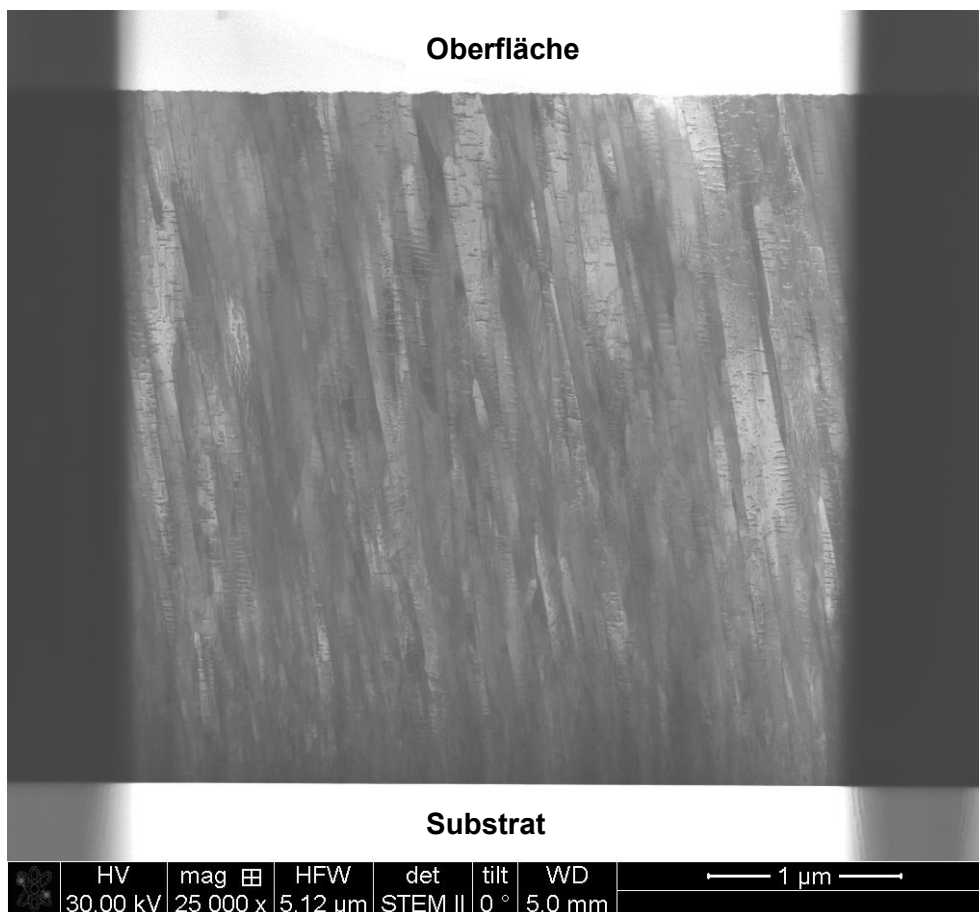


Abbildung 5.2: Hellfeld-STEM-Aufnahme in einem REM der Querschnittsfläche einer Ru-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie der Ru-Einlagenschicht in Abbildung 5.3 zeigen eine kristalline Mikrostruktur, mit einer sehr deutlichen Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen in der hexagonal dichtest gepackten Ru-Phase mit nur minimalen integralen Anteilen weiterer Beugungsebenen. Dies steht in Kontrast zu den theoretischen Intensitäten (schwarz gestrichelte Linien), wonach die (101)-Netzebenen die höchste Streufähigkeit in diesem System aufweisen (Referenz anhand *ICDD PDF Ru 00-006-0663*). Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Inkorporation

der Adatome im vorliegenden Fall der physikalischen Gegebenheiten, energetisch bevorzugt an der Oberfläche von (002)-Netzebenen stattfindet.

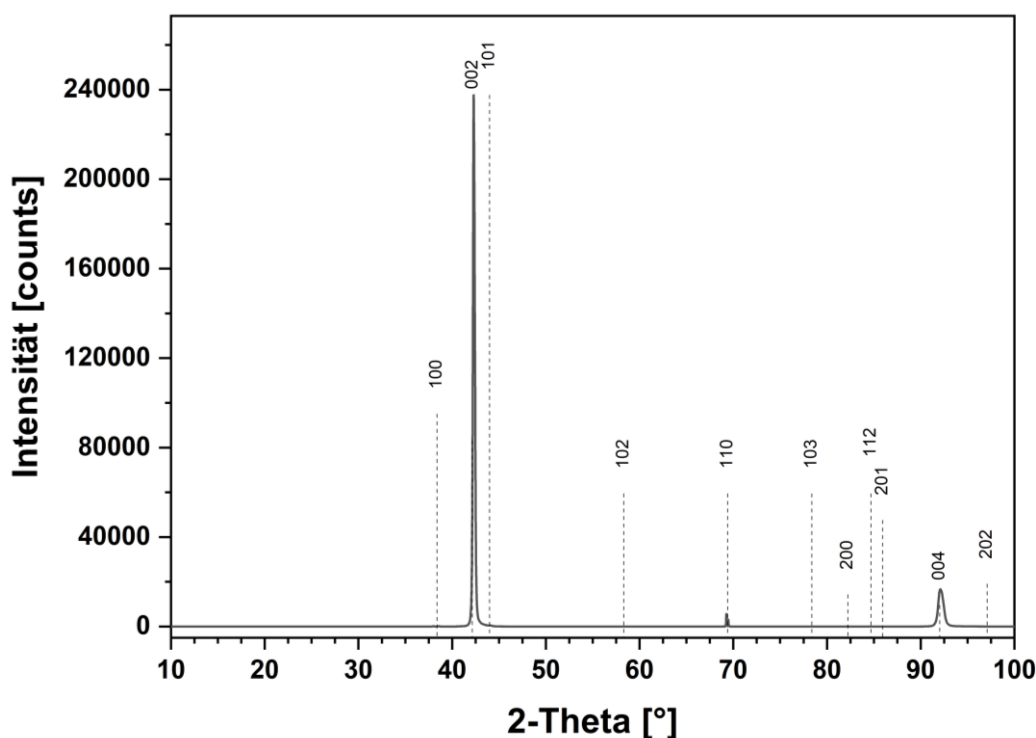


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramm einer Ru-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem einkristallinen Si-Substrat abgeschieden wurde sowie die korrespondierenden normierten Referenzwerte der hcp Ru-Phase nach *ICDD PDF Ru 00-006-0663* (schwarzen gestrichelten Linien)

Aluminium-Einlagenschichten: Grundsätzliche Beobachtungen

Aluminium kristallisiert bei Standardbedingungen in einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur und weist einen Schmelzpunkt von 660 °C auf. Demzufolge ist die homologe Temperatur für Al (0,4 bei einer angenommenen Substrattemperatur von 100 °C) während der Beschichtung im Verhältnis zum zuvor betrachteten Fall von Ru (0,14), vergleichsweise hoch, wonach eine grobkörnige Mikrostruktur mit ausgeprägten Kristalliten zu erwarten ist. Aluminium zeigt innerhalb der variierten Parameter (DC-Leistung zwischen 50 W und 500 W, Ar-Gasdruck zwischen 0,4 Pa und 2,0 Pa und Substratvorspannung zwischen 0 V und -100 V) eine gute Schichthaftung und, unabhängig von den physikalischen Konditionen, bildet sich eine kristalline einphasige Schicht aus. Eine Erhöhung der angelegten Leistung an der Kathode führt hier zur Ausbildung einer sehr starken Vorzugsorientierung, während eine negative Substratvorspannung eine homogenere Verteilung der Netzebenen parallel zur Oberfläche fördert. Der Prozessgasdruck zeigt keine eindeutige Systematik bezüglich der resultierenden Mikrostruktur. Da für die Abscheidung der Viellagenschichten die Substratvorspannung aber auch der Druck innerhalb des Beschichtungsrezipienten, für alle beteiligten Kathoden dieselben physikalischen Randbedingungen annehmen, wird auch hier für die weitere Versuchsdurchführung eine geringe

Leistung von 50 W am Target und eine Schichtabscheidung ohne Substratvorspannung bei einem Ar-Druck von 0,4 Pa gewählt.

Aluminium- Einlagenschichten, abgeschieden bei 50 W Targetleistung, 0,4 Pa Argon-Gasdruck, ohne Substratvorspannung

Die aus den Untersuchungen zur Abscheidung der Al-Einlagenschichten resultierenden Erkenntnisse demonstrieren, dass die angestrebte dichte Mikrostruktur, aber insbesondere auch die Depositionsrate, für Leistungen von 50 W ohne Substratvorspannung und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa erreicht werden konnte. Eine detaillierte Analyse der Oberfläche einer Al-Schicht auf einkristallinen (100)-orientierten Si-Substraten mittels Rasterelektronenmikroskopie mit Sekundärelektronendetektor in Abbildung 5.4 offenbart ein signifikantes Kornwachstum, welches die Ursache für die hohe Rauheit der Oberfläche ist. Die laterale Ausdehnung der Kristallite erreicht dabei partiell Werte über 1 μm , wobei deutlich facettierte Kristallite aus der Schichtoberfläche herausragen.

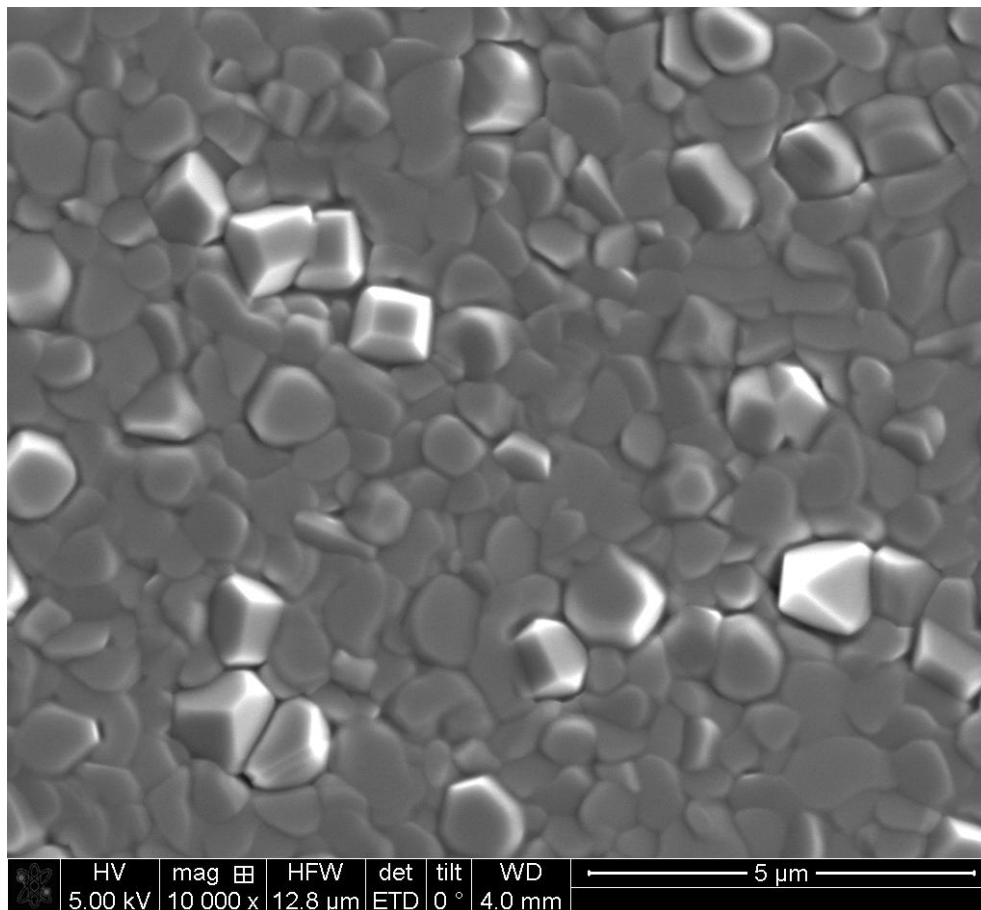


Abbildung 5.4: Sekundärelektronen-Aufnahme in einem REM der Oberfläche einer Al-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde

Die vorliegende Analyse der Morphologie der Al-Schicht basiert auf der Auswertung von Aufnahmen des Schichtquerschnitts, die mittels FIB-Präparation einer durchstrahlbaren Lamelle

angefertigt wurden. Die HAADF-Aufnahme in Abbildung 5.5 zeigt eine säulenförmige Mikrostruktur, wobei einige der Kristallite eine vertikale Ausdehnung über die gesamte Schichtdicke aufweisen. Diese Kristallite weisen größtenteils eine V-förmige Morphologie auf, wohingegen in Substratnähe vereinzelt ein kompetitives Wachstum unterschiedlicher Kristallite zu beobachten ist. Das Gefüge hat ein dichtes, porenfreies Erscheinungsbild mit einem ebenen Übergang von Substrat zur Al-Dünnschicht.

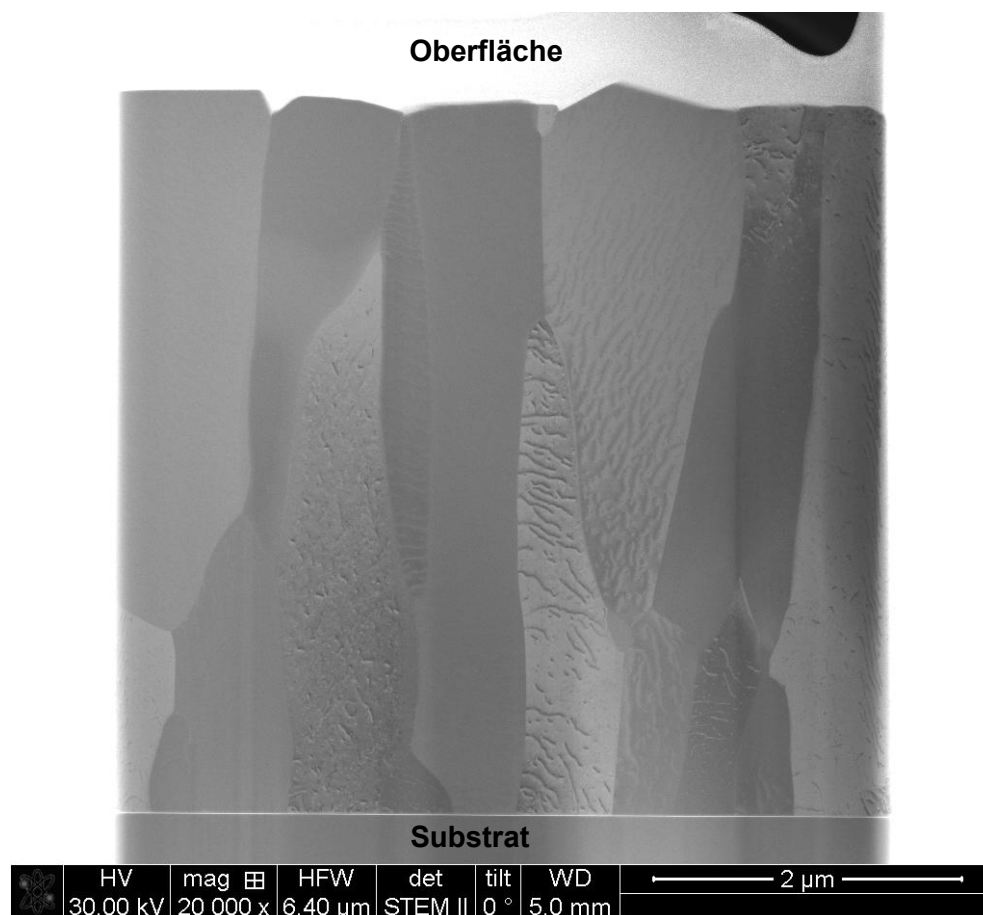


Abbildung 5.5: STEM-Aufnahme im HAADF-Modus in einem REM der Querschnittsfläche einer Al-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem geerdeten Si-Substrat abgeschieden wurde

Die Auswertung der Röntgendiffraktometrie dieser Al-Einlagenschicht in Abbildung 5.6 zeigt im analysierten 2-Theta-Winkelbereich von 10° - 100° 2-Theta nur Reflexionen der kubisch flächenzentrierten Al-Phase, wonach eine einphasige Schichtzusammensetzung gefolgert werden kann. Betrachtet man die normierten Werte der theoretischen Intensitäten der kfz Al-Phase, zeigen sich nur geringe Abweichungen von der Referenz (*ICDD PDF Al 00-004-0787*). Demnach liegt ein polykristallines Gefüge ohne deutliche Vorzugsorientierung vor. Die geringe Halbwertsbreite lässt auf eine hohe Kristallitgröße schließen, was zu den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie passt. Bezogen auf die Referenzdaten ($a = 0,40494 \text{ nm}$) zeigt sich nur eine minimale Abweichung der berechneten Gitterparameter ($a = 0,40466 \text{ nm}$) über die Nelson-Riley Methode von 0,07 %.

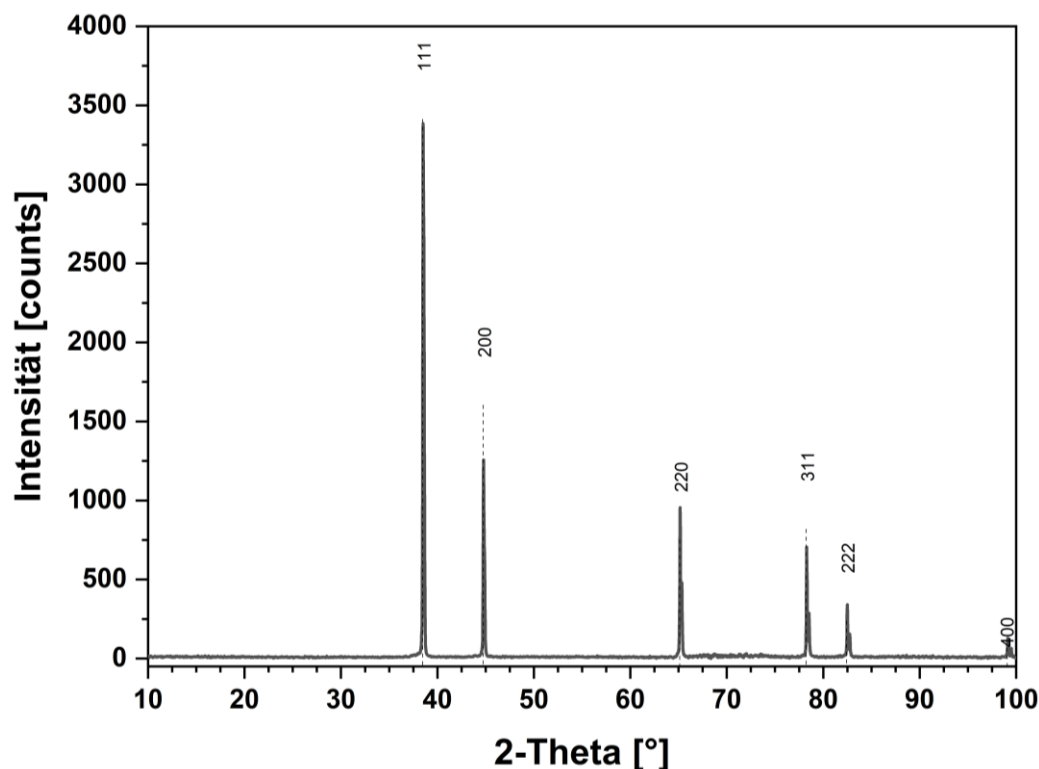


Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramm einer Al-Dünnschicht die bei 50 W Gleichstrom-Leistung am Al-Target und einem Ar-Gasdruck von 0,4 Pa auf einem einkristallinen Si-Substrat abgeschieden wurde sowie die korrespondierenden normierten Referenzwerte der hcp Ru-Phase nach ICDD PDF Al 00-004-0787 (gestrichelte schwarze Linien)

5.2 Ru-Al-Einlagenschichten

Ru-Al Einlagenschichten in kristalliner, einphasiger Struktur der intermetallischen Phase B2 RuAl wurden unter Verwendung des in Kapitel 4.1.1. beschriebenen pulvermetallurgischen Ru-Al-Targets mit einer Konzentration von je 50 Atomprozent Ruthenium und Aluminium hergestellt. Teile dieses Kapitels, sowie Abbildungen wurden in [198] veröffentlicht.

Die Dünnschichtabscheidung von diesem Target zeigte keinerlei Auffälligkeiten hinsichtlich des Zerstäubungsprozesses. Es konnte für alle Parameter der Schichtabscheidung ein stabiles Plasma mit deutlich erkennbarem Plasmatorus gezündet werden. Die die jeweiligen Betriebsparameter des Targets konnten über die Dauer eines Beschichtungsvorgangs konstant gehalten werden. Alle durchgeführten Beschichtungsprozesse waren reproduzierbar, sowohl bezüglich der Betriebsparameter des Targets (Strom, Spannung, Leistung), der Abscheideparameter als auch hinsichtlich der Mikrostruktur und Eigenschaften der jeweiligen Schichten. Demnach ist anzumerken, dass es zu keiner prozessbedingten Änderung der Targetkonstitution im Laufe der Versuchsreihe kam. Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, hat der Argon Prozessgasdruck einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur der synthetisierten Schichten, wodurch die gezeigten Ergebnisse in diesem Kapitel sich auf dessen Variation zwischen 0,1 Pa und 2 Pa beziehen.

Abbildung 5.7 zeigt die am Ru-Al-Target anliegende Spannung (bei einer konstanten Gleichspannungsleistung von 250 W) sowie die Aufwuchsrate der Ru-Al-Dünnschichten in Abhängigkeit vom Ar-Gasdruck während des Abscheidungsprozesses. Dadurch können Rückschlüsse auf plasmaphysikalische Einflüsse gezogen werden, welche den Zerstäubungsprozess maßgeblich beeinflussen. Die anliegende Targetspannung zeigt in den vorgenommenen Experimenten eine deutliche Tendenz und nimmt betragsmäßig, mit Ausnahme eines Zwischenplateaus, bei steigendem Ar-Gasdruck kontinuierlich von 420 V bei 0,1 Pa, auf 350 V bei 2,0 Pa ab. Dieser Effekt ist allgemein für das Zerstäuben homogener metallischer Targets bekannt und beruht darauf, dass die Zahl der ionisierten Ar-Atome mit steigendem Druck zunimmt und damit die für die Aufrechterhaltung der Glimmentladung erforderliche Spannung sinkt. Umgekehrt steigt die Wachstumsrate der Ru-Al-Dünnschichten mit zunehmendem Ar-Gasdruck mit ähnlicher Systematik unter Aufkommen eines Plateauwertes in geringem Maße leicht an, wonach die höhere Anzahl der ionisierten Ar-Ionen, die auf das Target beschleunigt werden, eine höhere Zahl schichtbildender zerstäubter Spezies bedingt.

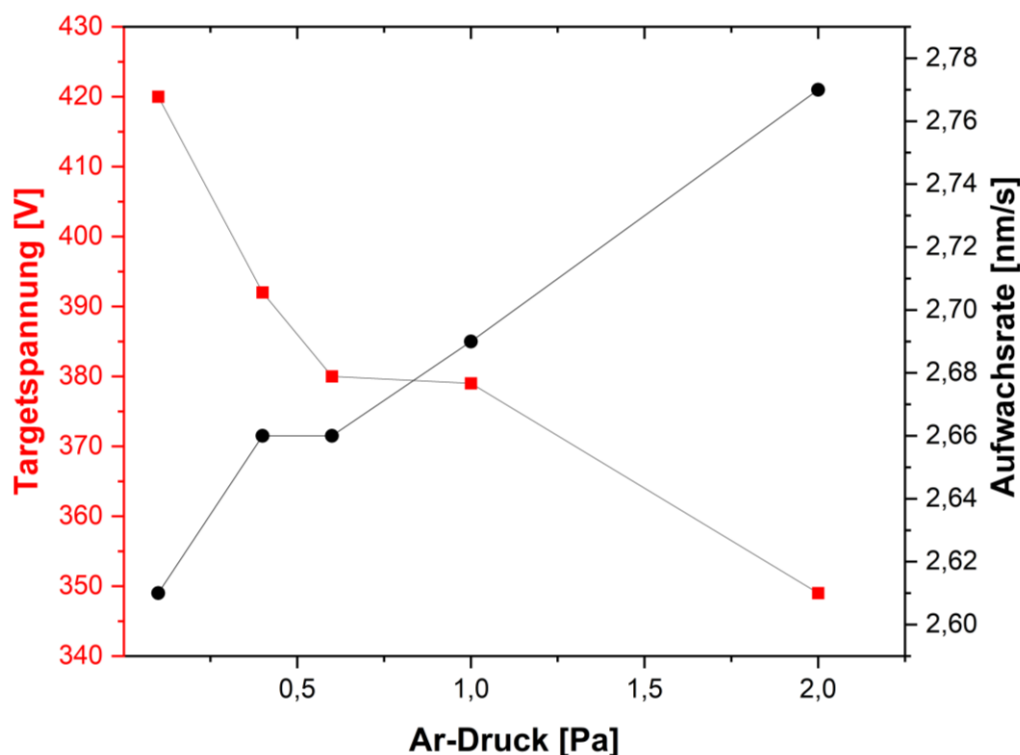


Abbildung 5.7: Betrag der negativen Targetspannung (rot) und die Aufwuchsrate (schwarz) der Ru-Al-Schichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks während eines Beschichtungsprozesses unter Verwendung des Ru-Al-Targets bei einer Targetleistung von 250 W im Gleichspannungsbetrieb (nach [198])

Der Zerstäubungsprozess und der anschließende Transport der Teilchen durch das Plasma vom Target zum Substrat sind grundsätzlich von der Art, sowie der Energie der betrachteten Spezies, aber auch vom Arbeitsdruck und damit von der mittleren freien Weglänge zwischen Target und Substrat, abhängig. Dementsprechend kann der in Abbildung 5.7 beschriebene Einfluss des Arbeitsgasdruckes Unterschiede bezüglich der Schichtkomposition, Morphologie, Konstitution und

Mikrostruktur hervorrufen. Abbildung 5.8 zeigt die Zusammensetzung der abgeschiedenen Ru-Al-Schichten und insbesondere die Verläufe der Konzentrationen der metallischen schichtbildenden Elemente Al und Ru in Abhängigkeit der Prozessgasdrücke. Markiert ist ebenso der maximale Ru-Gehalt der B2-RuAl-Phase nach dem Phasendiagramm von Mücklich und Ilic (gekennzeichnet durch die horizontale gestrichelte Linie). Der minimale Ru-Gehalt für diese Phase liegt bei Raumtemperatur bei 47 at. % und somit nicht mehr im Bereich der Abbildung. Ebenfalls nicht dargestellt sind die vorhandenen Verunreinigungskonzentrationen von Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Argon, welche aufsummiert im Bereich von 1,2 at. % - 2,3 at. % liegen. Diese Verunreinigungen sind statistisch gesehen in den verschiedenen Dünnschichten vorhanden (ohne erkennbare Korrelation mit dem Ar-Gasdruck) und werden in der folgenden Diskussion nicht weiter berücksichtigt. Alle abgeschiedenen Ru-Al-Dünnschichten (außer derjenigen, die bei einem Druck von 0,1 Pa abgeschieden wurden) weisen eine chemische Zusammensetzung innerhalb des Existenzbereichs der B2 RuAl-Phase auf. Dabei zeigt sich eine Variation der Zusammensetzung Ru/Al von 50,6 at. %/48,2 at. % für die Synthese bei 0,1 Pa Ar-Druck bis 48,7 at. %/48,9 at. % für die Synthese bei 2,0 Pa Ar-Druck (absolute Konzentrationen). Dies wiederum entspricht Konzentrationsverhältnissen von 51,2/48,8 at. % und 49,9/50,1 at. %, wenn sie auf den rein metallischen Ru/Al-Gehalt normiert werden. Für den normierten Ru-Gehalt würde dementsprechend auch die bei 0,4 Pa Ar-Druck hergestellte Dünnschicht einen etwas höheren Ru-Gehalt (51,0 at. %/49,0 at. %) aufweisen im Vergleich zu der angegebenen maximalen Raumtemperatur-Grenze von 50,6 at. % für die RuAl-Phase.

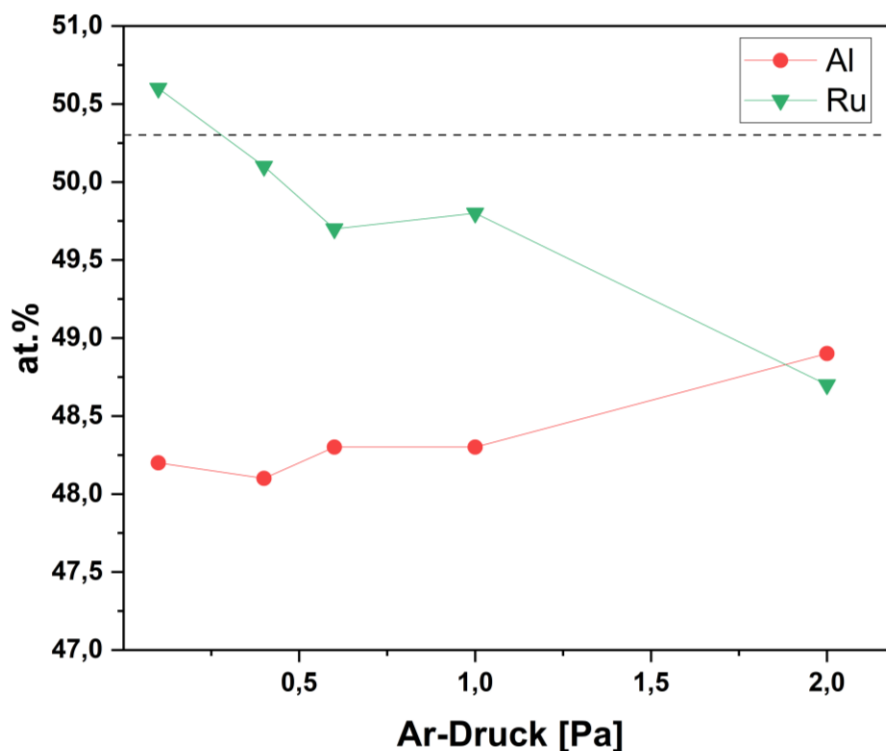


Abbildung 5.8: Elementare Zusammensetzung der metallischen Anteile der Ru-Al-Schichten in Abhängigkeit des verwendeten Ar-Drucks bei einer Gleichspannungsleistung von 250 W (nach [198])

5.2.1 Mikrostruktur der RuAl Einlagenschichten

Über die Röntgendiffraktometrie wurden neben der Phasenanalyse auch weitergehende Informationen über die kristallinen Phasenanteile der Schichten gewonnen, wodurch ein grundlegendes Verständnis über die Schichtmorphologie erlangt werden kann.

Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen für Ru-Al-Schichten, die bei Argon-Gasdrücken zwischen 0,1 Pa und 2,0 Pa abgeschieden wurden (auf einkristallinen (001)-orientierten Saphir-Substraten). Anhand der beobachteten Beugungsreflexe weisen alle untersuchten Schichten eine einphasige kristalline Mikrostruktur auf, welche der RuAl-Phase in der B2-Struktur zugeordnet werden können (Referenz: *ICDD PDF RuAl 04-003-2136*). Darüber hinaus zeigt sich ein stark ausgeprägtes bevorzugtes Wachstum senkrecht zur (110)-Netzebene unabhängig des verwendeten Prozessgasdrucks. Es zeigen sich jedoch Unterschiede in der Intensität, Form und Verteilung der auftretenden Beugungsreflexe in Abhängigkeit der gewählten Ar-Prozessgasdrücke. Die stark ausgeprägte Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen begründet auch die deutliche Ausprägung des (220)-Beugungsreflexes bei allen untersuchten Proben. Weitere Beugungsreflexe treten nur mit sehr geringen Intensitäten und in Abhängigkeit der Ar-Drucks auf. Der (100)- und der korrespondierende (200)-Beugungsreflex sind demnach nur für Schichten, welche bei einem vergleichsweise hohen Ar-Druck von 2,0 Pa abgeschieden wurden, präsent. Beugungsreflexe der (111)-Netzebenen sind für keine der abgeschiedenen Schichten zu beobachten. Die Beugung an (210)- und (211)-Netzebenen hingegen sind bei allen Proben mit geringer Intensität festzustellen.

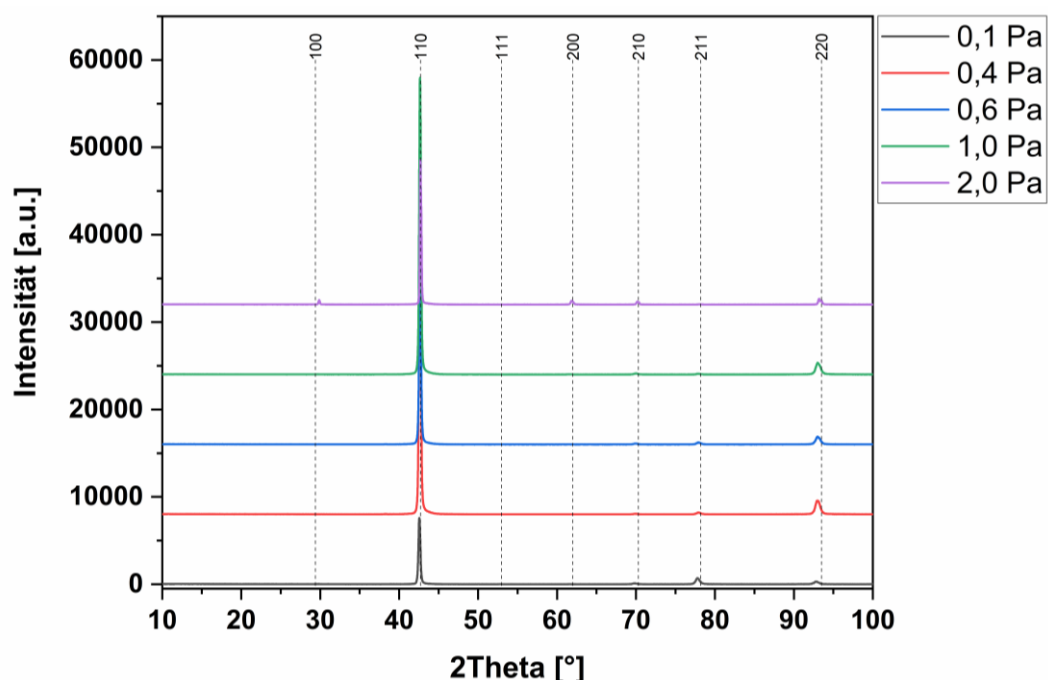


Abbildung 5.9: Röntgendiffraktogramme von Ru-Al Dünnschichten die bei 250 W Gleichstrom-Leistung am Ru-Al-Target bei verschiedenen Ar-Gasdrücken auf einem einkristallinen Saphir-Substrat abgeschieden wurde, sowie die korrespondierenden Referenzwerte der Reflexlagen der B2 RuAl-Phase nach *ICDD PDF RuAl 04-003-2136*

Da die Lage der Beugungsreflexe der vorliegenden RuAl-Schichten von den Lagen der Referenzwerte leicht abweicht, können Rückschlüsse auf die Stöchiometrie sowie daraus resultierenden Eigenspannungen getroffen werden. Für die untersuchten Schichten zeigt sich in Abbildung 5.10, dass die Beugungsreflexe der RuAl-Phase für Schichten bei steigendem Ar-Druck zu höheren Beugungswinkeln hin verschoben sind. Dies weist darauf hin, dass bei niedrigerem Gasdruck abgeschiedene Schichten tendenziell einen größeren Wert für den Gitterparameter a aufweisen als Schichten, die bei höheren Gasdrücken abgeschieden wurden (der Wert des Gitterparameters a wurde auf Basis des gemessenen Netzebenenabstandes der (110)-Netzebene der RuAl-Phase abgeleitet). Dies bedeutet, dass der Gitterparameter mit zunehmendem Ar-Druck systematisch abnimmt und bei einem Gasdruck von 2,0 Pa den theoretisch zu erwartenden Wert für stöchiometrisches RuAl erreicht. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit Abbildung 5.8, wo mit höherem Gasdruck eine geringere Ru-Konzentration und eine höhere Al-Konzentration der Schichten zu beobachten ist und eine stöchiometrische RuAl-Schicht in etwa bei einem Gasdruck von 2,0 Pa gefunden wurde. Eine Analyse der Gitterparameter nach der Nelson-Riley-Methode in Abbildung 5.11 zeigt, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Gitterparameter a der Ru-Al-Schichten bei Drücken von 0,1 Pa bis zu 1,0 Pa signifikant von den Werten des Referenzwertes von Fleischer et al. für den Gitterparameter a von 2,992 Å für stöchiometrisches B2-RuAl abweichen. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte, für die bei 2,0 Pa abgeschiedenen Schichten, zeigen hingegen nur eine minimale Abweichung vom Literaturwert, was mit den Ergebnissen der Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse in Abbildung 5.8 korreliert, wonach die Stöchiometrie sich einer 50/50 Zusammensetzung nähert.

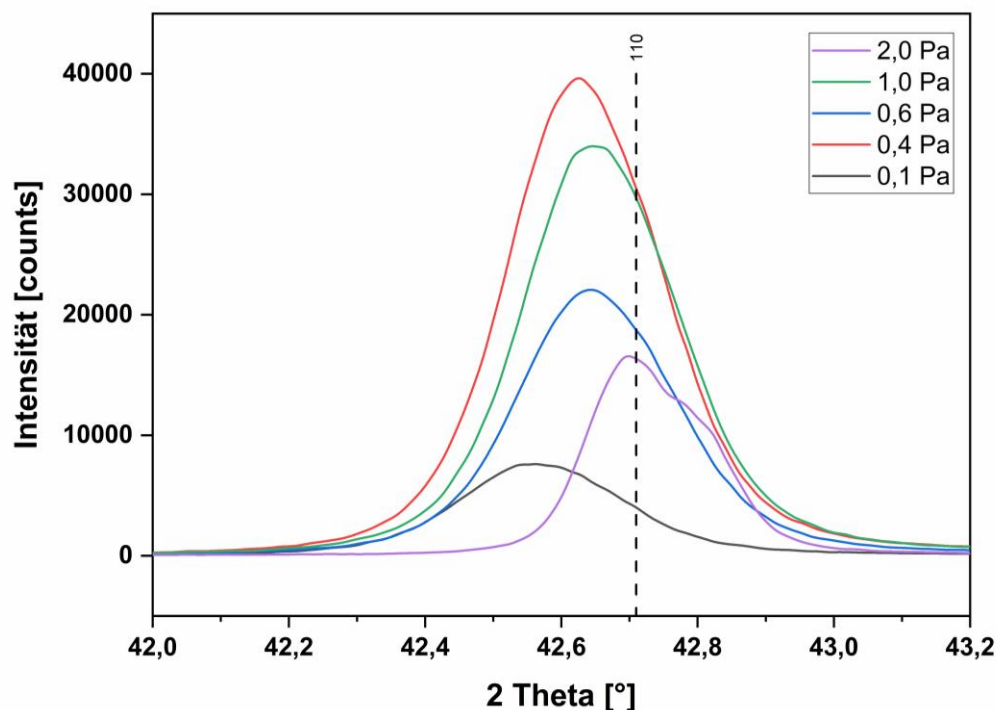


Abbildung 5.10: Verschiebung der Beugungsreflexe der (110)-Netzebenen der Ru-Al-Schichten, abgeschieden bei variierenden Ar-Prozessgasdrücken zwischen 0,1 und 2,0 Pa, in Relation zum theoretisch erwarteten Beugungswinkel der (110)-Netzebene gemäß der Referenz *ICDD PDF RuAl 04-003-2136* (schwarze gestrichelte Linie)

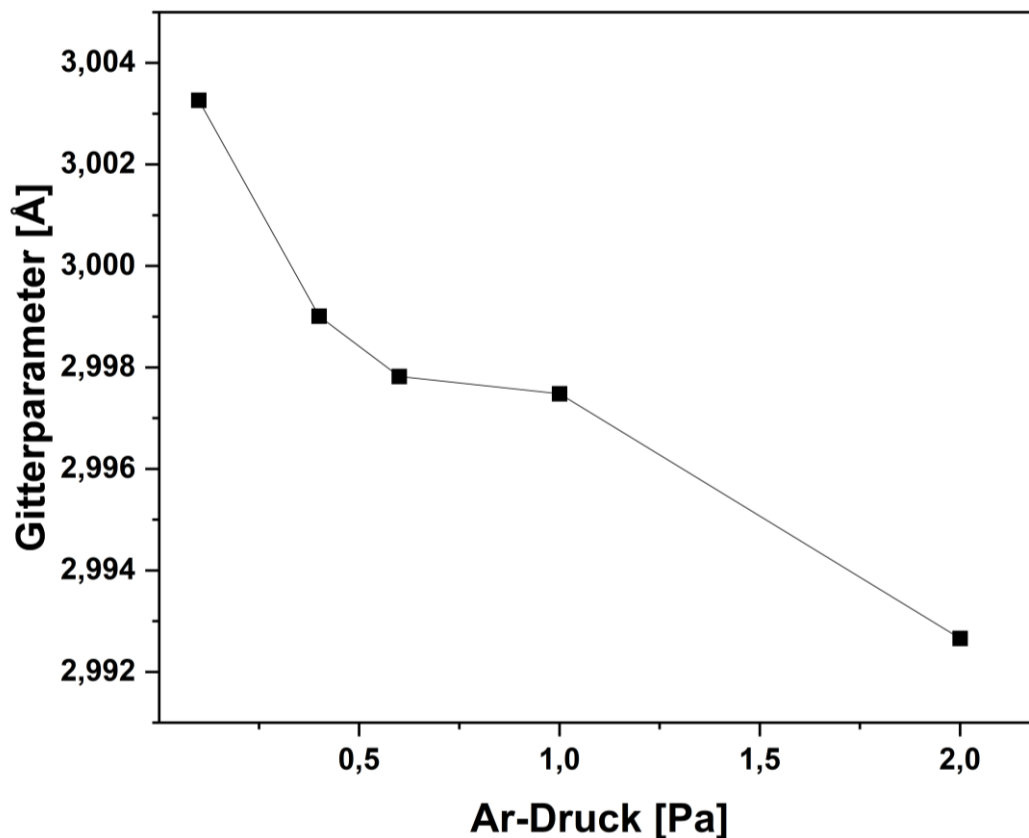


Abbildung 5.11: Berechneter Gitterparameter a der abgeschiedenen Ru-Al-Schichten in Abhängigkeit des Ar-Prozessgasdruckes, berechnet aus der Lage des (110)-Beugungsreflexes der B2 RuAl-Phase anhand der Ergebnisse der XRD-Analyse (nach [198])

Eine detailliertere Bewertung der Mikrostrukturen der RuAl-Einlagenschichten ist mit TEM-Analysen möglich. Zu diesem Zweck wurden die ausgewählten Ru-Al-Dünnschichten, die bei 0,4 Pa und 2,0 Pa Ar-Prozessgasdruck abgeschieden wurden, für eine TEM-Analyse als Querschnittsproben präpariert und untersucht.

Mikrostruktur einer RuAl-Schicht bei niedrigem Gasdruck von 0,4 Pa

In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse der TEM-Untersuchung an einer Querschnittsprobe einer Ru-Al-Schicht, die bei 0,4 Pa Ar-Druck auf (001)-orientiertes Saphir-Substrat abgeschieden wurde, dargestellt. Das Hellfeld-Bild in Abbildung 5.12 a eine feinkörnige, dichte und kolumnare Wachstumsmorphologie dieser Schicht. Der in weiß eingezeichnete Pfeil zeigt die Wachstumsrichtung der Schicht an. An der Grenzfläche zum Saphirsubstrat am unteren Bildrand sind signifikant geringere Breiten der längsgestreckten Kristallite zu verzeichnen. Im Verlauf des Schichtwachstumsprozesses erhöht sich die Kristallitbreite hin zum oberflächennahen Bereich auf 31,9 nm, wobei ihre Länge bis zu 1 μm erreicht. In Abbildung 5.12 a sind weiterhin zwei Bereiche mit gestrichelten weißen Kreisen und den Benennungen (c) und (d) zu sehen. Diese Bereiche sind einerseits in einem zentralen oder oberflächennahen Schichtquerschnitt, (c), und nahe der Schicht-Substrat-Grenzfläche, (d), gewählt. An diesen Positionen werden SAED-

Beugungsaufnahmen gemacht. Diese sind in den Abbildungen 5.12 c, zentraler bzw. oberflächennaher Bereich, und 5.12 d, substratnaher Bereich, dargestellt. Die beiden SAED-Muster zeigen ausschließlich kristalline Anteile der B2-RuAl-Phase, wobei es zu unterschiedlichen Ausprägungen der Beugungsringe für die jeweilig analysierte Stelle kommt. Im substratnahen Schichtbereich zeigt das entsprechende SAED-Muster (vgl. Abbildung 5.12 d) nahezu durchgehende Beugungsringe, die aus sehr feinen Beugungspunkten bestehen, welche gleichmäßig entlang der Ringe verteilt sind. In den Bereichen, die näher an der Oberfläche liegen (Abbildung 5.12 c), sind die Reflexionen im SAED-Muster aufgrund der größeren Kristallitgrößen ausgeprägter und häufen sich in bestimmten Orientierungen. Des Weiteren lässt sich eine mäßige Texturierung anhand der (110)-Reflexion parallel zur Wachstumsrichtung beobachten. Abbildung 5.12 b zeigt ein Dunkelfeld-Bild, das an einem Beugungsreflex der (110)-Netzebenen aufgenommen wurde. Es zeigt eine Zunahme der Größe der stengelförmigen Kristallite mit zunehmender Schichtdicke.

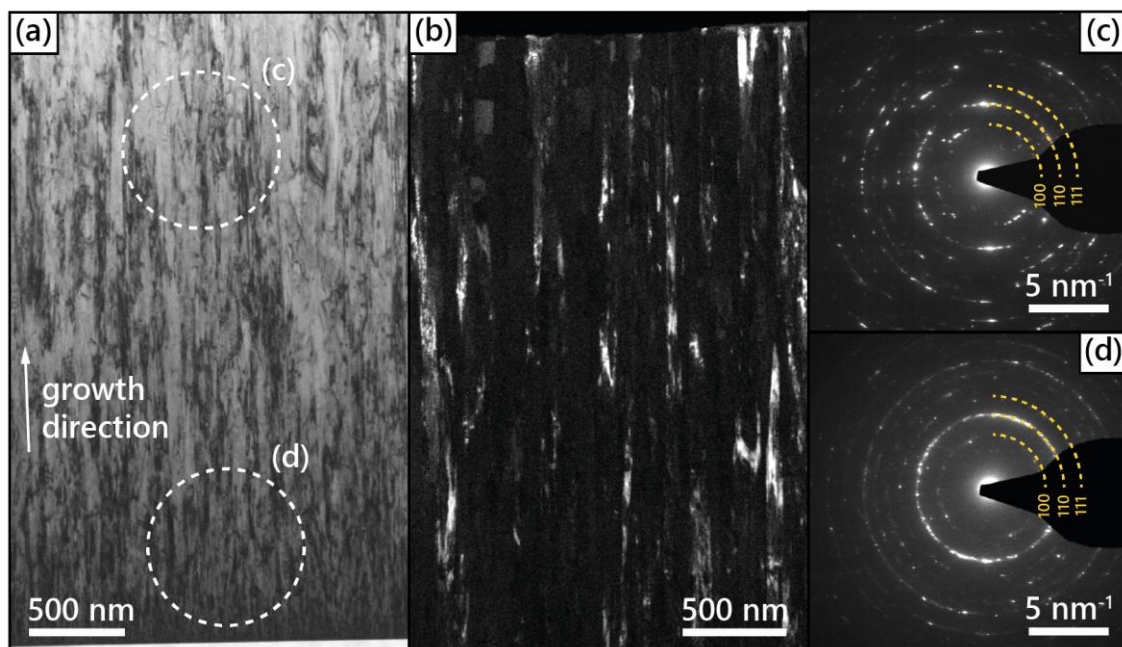


Abbildung 5.12: TEM-Untersuchung eines Probenquerschnitts einer RuAl-Dünnschichtprobe (Dünnschichtabscheidung bei 250 W und 0,4 Pa Argon). (a) Hellfeldbild, (b) Dunkelfeldbild an einem (110)-Beugungsreflex, (c) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (c), (d) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (d). Aus [198].

Mikrostruktur einer RuAl-Schicht bei hohem Gasdruck, 2,0 Pa

Vergleicht man die Mikrostruktur einer bei 2,0 Pa abgeschiedenen RuAl-Schicht, mit den zuvor gezeigten Ergebnissen für Schichten, die bei niedrigerem Ar-Druck synthetisiert wurde, lässt sich eine gröbere säulenförmige Wachstumsmorphologie erkennen (siehe Abbildung 5.13 a). Die generelle Systematik des kolumnaren Säulenwachstums wird auch für diese Schichten beobachtet. Auch hier weist die Säulenbreite an der Grenzfläche zum Saphirsubstrat mit einigen Nanometern deutlich geringe Werte (Bildrand unten) auf und nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. In

der Nähe der Oberfläche (Bildrand oben) beträgt der durchschnittliche Wert $71 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$. Die gestrichelten weißen Kreise in der Hellfeldabbildung beschreiben die Messbereiche der örtlich aufgelösten Analyse der Elektronenbeugung in einem Querschnittsbereich näher an der Filmoberfläche (vgl. Abbildung 5.13 c) sowie in einem substratnahen Bereich (vgl. Abbildung 5.13 d). Die SAED-Analyse im oberflächennahen Bereich zeigt eine eher punktförmige Charakteristik, was auf die relativ großen Kristallite im Verhältnis zu der verwendeten kleinen Aperturblende, sowie der Schichtausrichtung zurückzuführen ist. In der Nähe der Grenzfläche zum Saphirsubstrat zeigt das SAED-Muster eine ringförmige Charakteristik (vgl. Abbildung 5.13 d), was auf die geringere Größe der säulenförmigen Körner in diesem Bereich zurückzuführen ist. Alle Beugungsringe können dabei der RuAl-Phase in CsCl-Struktur zugeordnet werden. Das Dunkelfeldbild an einer (110)-Reflexion (vgl. Abbildung 5.13 b) demonstriert, dass die lateralen Säulenabmessungen in den meisten Fällen über $1 \mu\text{m}$ betragen, was eine deutlich gröbere Mikrostruktur im Vergleich zu den bei niedrigerem Ar-Druck von 0,4 Pa hergestellten Dünnschichten aufweist.

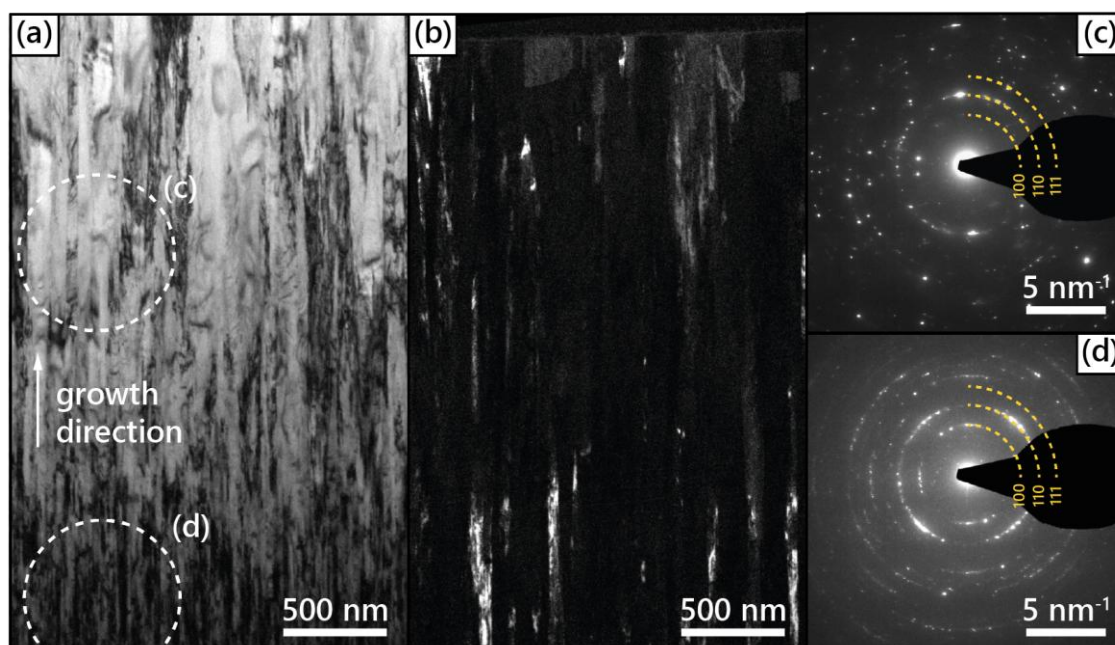


Abbildung 5.13: TEM-Untersuchung eines Probenquerschnitts einer RuAl-Dünnschichtprobe (Dünnschichtabscheidung bei 250 W und 2, Pa Argon). (a) Hellfeldbild, (b) Dunkelfeldbild an einem (110)-Beugungsreflex, (c) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (c), (d) SAED-Muster mit Indizierung der RuAl-Phase des durch den weiß gepunkteten Kreis in (a) markierten Bereichs (d). Aus [198].

5.2.2 Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften wird in dieser Arbeit mit dem Verfahren der Mikroindentation untersucht und ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die mittels Hochleistungs-Kathodenzerstäuben synthetisierten Ru-Al-Dünnschichten weisen eine Indentationshärte zwischen 11,5 GPa und 13,6 GPa auf. Diese ermittelten Werte sind signifikant höher als die in der Literatur bekannten Werte für entsprechende RuAl-Festkörperwerkstoffe, welche eine Härte von 3 GPa–4 GPa aufweisen. Hinsichtlich des reduzierten Elastizitätsmoduls

weisen alle untersuchten Proben einen ähnlichen Wert zwischen 289 und 263 GPa auf. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert für RuAl-Festkörper von 267 GPa. Es lässt sich kein eindeutiger Trend für Abhängigkeiten der E_r -Werte, für die bei unterschiedlichen Drücken abgeschiedenen Dünnschichtproben feststellen. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen zeigen demnach keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der RuAl-Schichten. Des Weiteren erfolgt eine Abschätzung der während der Eindringversuche aufgebrauchten Verformungsenergie durch eine Auswertung der jeweiligen Flächen unter den Belastungs- und Entlastungskurven eines Indentationsexperiments. Unter der Annahme einer rissfreien Deformation der Schichten kann eine Aufteilung der Ergebnisse in einen elastischen und einen plastischen Anteil der Formänderungsenergien vorgenommen werden, indem die Integralwerte unter den spezifischen Teilen der Eindruckkurven bestimmt und in ein Verhältnis gesetzt werden (siehe Kapitel 4.2.4). Die daraus abgeleiteten Werte vermitteln einen Eindruck von der Art der Verformung unter einer Belastung von 100 mN und können als Indikator für die Duktilität der jeweiligen Dünnschicht angesehen werden. Abbildung 5.15 veranschaulicht die elastische, plastische und gesamte Verformungsenergie der Eindrücke für die untersuchten Ru-Al-Dünnschichten in Abhängigkeit vom Ar-Gasdruck während der Abscheidung. Die durchgeführten Messungen weisen für die Gesamtenergie sowie die jeweiligen Anteile der plastischen und elastischen Verformungsenergie sehr ähnliche Werte auf. Der Anteil der plastischen Verformungsarbeit sowie der gesamt verrichteten Arbeit variiert zwischen 0,48 und 0,55, was auf eine gewisse Raumtemperatur-Duktilität der RuAl-Dünnschichten hindeutet.

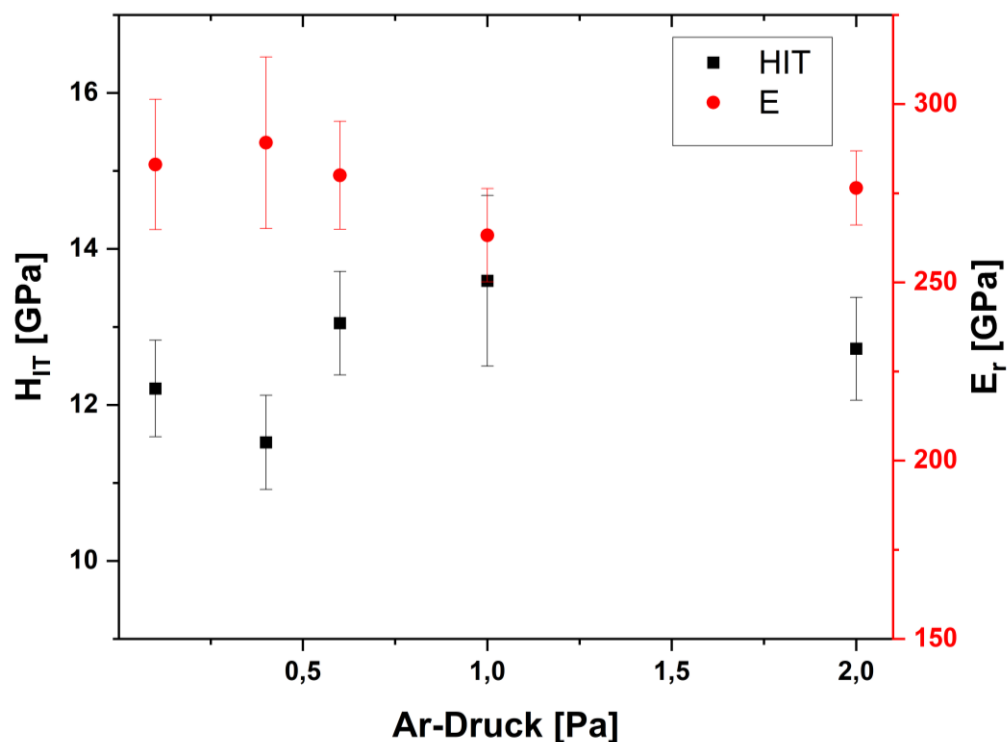


Abbildung 5.14: Indentations-Härte (H_{IT} , schwarz) und reduzierter E-Modul (E_r , rot) der RuAl-Einlagenschichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks während der Beschichtung (nach [198])

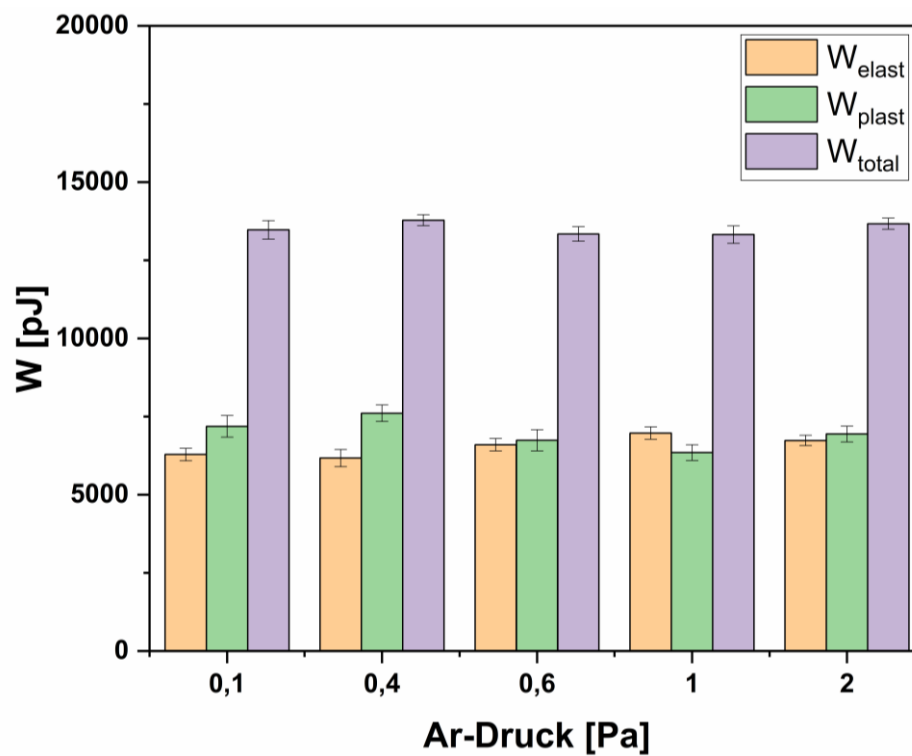


Abbildung 5.15: Gesamte Verformungsarbeit und die jeweiligen plastischen und elastischen Anteile der Deformation während der Indentation der RuAl-Dünnschichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks während der Beschichtung (nach [198])

5.3 Thermisch induzierte Phasenbildung in binären Ru/Al-Viellagenschichten

Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, wird die Phasenbildung in nanoskaligen metallischen Viellagenschichten zunächst in binären Viellagenschichten mit einer periodischen Stapelfolge in Folge einer thermischen Nachbehandlung modellhaft am System Ru/Al untersucht. Der Aufbau der Viellagenschichten basiert auf einer systematischen Variation der Modulationslänge λ (hier die Doppellagendicke, eng.: bilayer period, die sich aus der Summe der Dicke der beiden metallischen Einzellagen einer Stapelfolge Ru/Al) mit folgenden Einstellungen: 160 nm, 80 nm, 40 nm, 20 nm und 10 nm. Dieser Aufbau der Viellagenschichten ermöglicht die Einstellung verschiedener chemischer Konzentrationsgradienten über definierte Dimensionen sowie die Anpassung der Grenzflächenbereiche zwischen den beiden Schichtkonstituenden Ruthenium und Aluminium, welche unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen. Infolge der thermischen Nachbehandlung werden Stoff- und Wärmetransportvorgänge aktiviert, die im Zusammenhang mit den voreingestellten chemischen Gradienten, den Mikrostrukturen der jeweiligen Lagenwerkstoffe und den individuellen Grenzflächen der Viellagenschichten eine gezielte Phasenbildung ermöglichen und insbesondere die Ausbildung einphasiger kristalliner Schichten mit einer B2 RuAl Struktur. Alle Viellagenschichten weisen jeweils eine Gesamtdicke von 4 μm auf und bestehen somit aus einer Vielzahl periodisch aufeinander gestapelter Doppellagen. Dies dient dem Zweck, den Verlauf der Nukleation und des Wachstums der auftretenden Phasen sowohl lokal als auch in hinreichend großem Werkstoffvolumen zu beschreiben und den Einfluss von kinetischen Hemmnissen in Form von Grenzflächen zu erfassen. Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben eine qualitative Beurteilung der spezifischen Mechanismen des Stofftransports in grenzflächenabhängigen Nanosystemen. Teile dieses Kapitels, sowie Abbildungen wurden in [199] veröffentlicht.

5.3.1 Mikrostruktur der binären Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand

Der Ausgangszustand der Viellagenschichten nach dem Beschichtungsprozess ist die Grundlage für die Untersuchungen der thermisch induzierten Phasenbildung der jeweiligen Systeme. Er beschreibt somit die ursprünglich abgeschiedenen Viellagenschichten (engl.: as-deposited). Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie, um die Phasenzusammensetzung und mögliche Vorzugsorientierungen zu identifizieren sowie die Kristallitgrößen abzuschätzen. In Abbildung 5.16 sind die Röntgenbeugungsdiffraktogramme der binären Ru/Al-Viellagenschichten mit variierender Doppellagendicke auf Saphir-Substraten abgebildet. Dabei zeigen sich sowohl Gemeinsamkeiten aber auch deutliche Unterschiede hinsichtlich der Ausprägung einzelner Beugungsreflexe. Die größten Einzellagendicken für Ru und Al existieren in Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 160 nm, wodurch ein hinreichendes Volumen für die Nukleation und das Wachstum der jeweiligen metallischen Lagen vorhanden ist. Hier zeigen sich nahezu alle Beugungsreflexe der hexagonalen Ru-Phase sowie der kubisch

flächenzentrierten Al-Phase. Die Beugungsreflexe der Al-Phase sind teilweise mit denen der Ru-Phase überlagert, können aber eindeutig zugeordnet werden. Bei Betrachtung der theoretischen Intensitäten der indizierten Phasen, lässt sich eine schwach ausgeprägte Tendenz einer Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen für die Ru-Phase bestimmen, wohingegen die Al-Phase polykristallin ohne bevorzugte Wachstumsorientierung aufwächst.

Halbiert man die Doppellagendicke auf 80 nm, so verringern sich die Intensitäten der Beugungsreflexe geringfügig, während die Halbwertsbreiten zunehmen. Alle zuvor beobachteten Beugungsreflexe der Ru- und Al-Phasen sind auch hier detektiert, es zeigt sich jedoch eine Verschiebung der Vorzugsorientierung der Ru-Phase. Im zuvor betrachteten System der Viellagenschichten mit 160 nm Periodik zeigte sich ein Intensitätsverhältnis der Beugungsreflexe der (002)-Netzebenen zu denen der (101)-Netzebenen > 1 . Dieses verschiebt sich nun bei den Viellagenschichten mit 80 nm Periodik zugunsten der Beugungsintensität der (101)-Netzebenen, wodurch sich die Intensitätsverteilung den normierten Referenzwerten annähert. Die weitere Verringerung der Doppellagendicke auf 40 nm hat eine weitere Abnahme der Intensitäten aller Beugungsreflexe zur Folge, bei gleichzeitiger Vergrößerung der Halbwertsbreiten. Dieser Effekt zeigt sich fortlaufend für die weitere Verringerung der Doppellagendicke bis zu einer minimalen Doppellagendicke von 10 nm. Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe beträgt hier schon ca. $5^\circ 2\text{-Theta}$, was ein Indiz für eine deutlich ausgeprägte nanokristalline Mikrostruktur ist. Aufgrund der starken Verbreiterung und der damit einhergehenden Überlappung einzelner Reflexionen kann nur anhand einer Entfaltung und der daraus resultierenden Anpassungskurve auf die vorliegenden Beugungsreflexe und somit der Phasen geschlussfolgert werden. Eine Indizierung der Al-Phase ist in diesem Fall jedoch nicht mehr möglich.

Zusammenfassend zeigen Viellagenschichten mit Doppellagendicken zwischen 160 und 40 nm in diesen Untersuchungen eine kristalline Mikrostruktur, wobei Al polykristallin mit einer kfz Kristallstruktur und Ru polykristallin mit Tendenz zur Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen in der hdp Kristallstruktur aufwächst. Bei 20 nm findet ein Übergang zu ausgeprägt nanokristallinen Zuständen statt, welche für eine Doppellagendicke von 10 nm zumindest keine eindeutige Zuordnung zu den jeweiligen Phasen und deren Orientierung mehr zulässt.

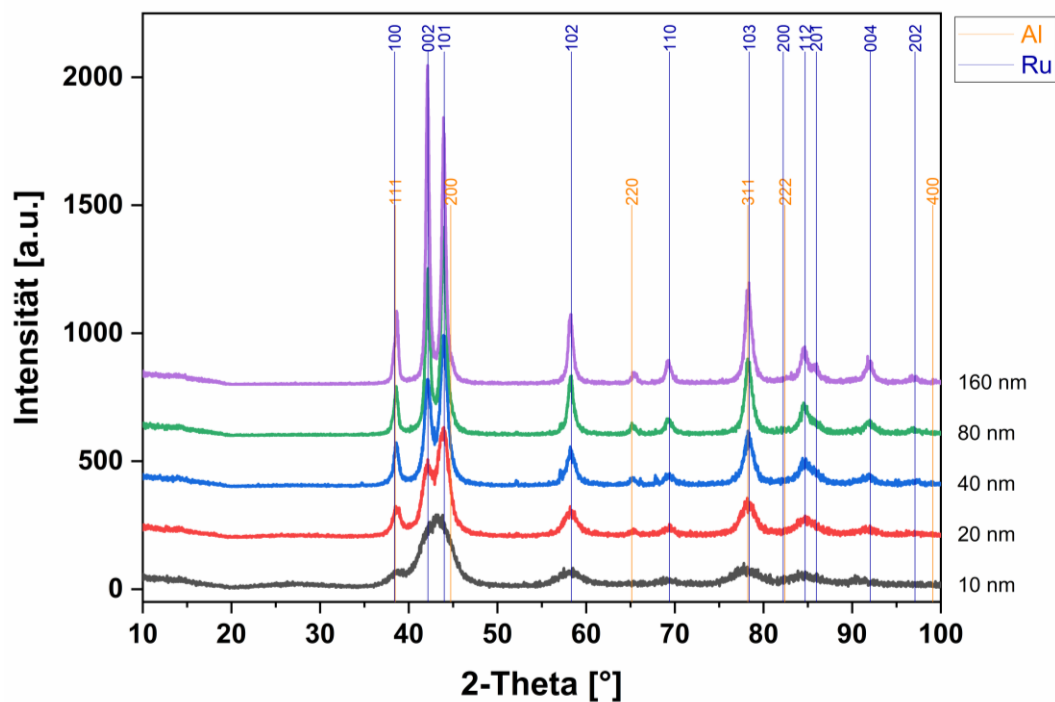


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktogramme der Ru-Al Viellagenschichten mit variierenden Doppellagendicken von 160 nm, 80 nm, 40 nm, 20 nm und 10 nm sowie Indizierung der Beugungsreflexe von Netzebenen der konstituierenden Metalle (entsprechend den korrespondierenden Referenzwerten der hdp Ru-Phase (blau) sowie der kfz Al-Phase (gelb))

Um einen besseren Eindruck über die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der Ru/Al-Viellagenschichten zu erlangen, wurden für jeden Zustand Polfiguren des Ru (002)-Beugungsreflexes aufgenommen. Der Beugungsreflex der Al (111)-Netzebene kann hier leider nicht für die Texturbestimmung herangezogen werden, da er eine Überlappung mit dem Beugungsreflex der (100)-Netzebene der Ru-Phase aufweist. Die Ergebnisse der zweidimensionalen Projektion der winkelabhängigen Intensitätsverteilung des jeweiligen (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase ist in Abbildung 5.17 für alle untersuchten Proben mit unterschiedlichen Modulationslängen dargestellt. Hierbei zeigt sich für eine Doppellagendicke von 160 nm ein deutliches Maximum der Poldichte im Zentrum der stereographischen Projektion, welches über einen großen Bereich zu höheren Psi-Winkeln abnimmt. Demnach liegt hier eine leicht ausgeprägte Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen parallel zur Oberfläche der Schicht vor. Diese Ausprägung nimmt mit Verringerung der Doppellagendicke sukzessive ab und nähert sich einer statistischen Verteilung einer polykristallinen Phase an (stereographische Projektion einer Halbkugel).

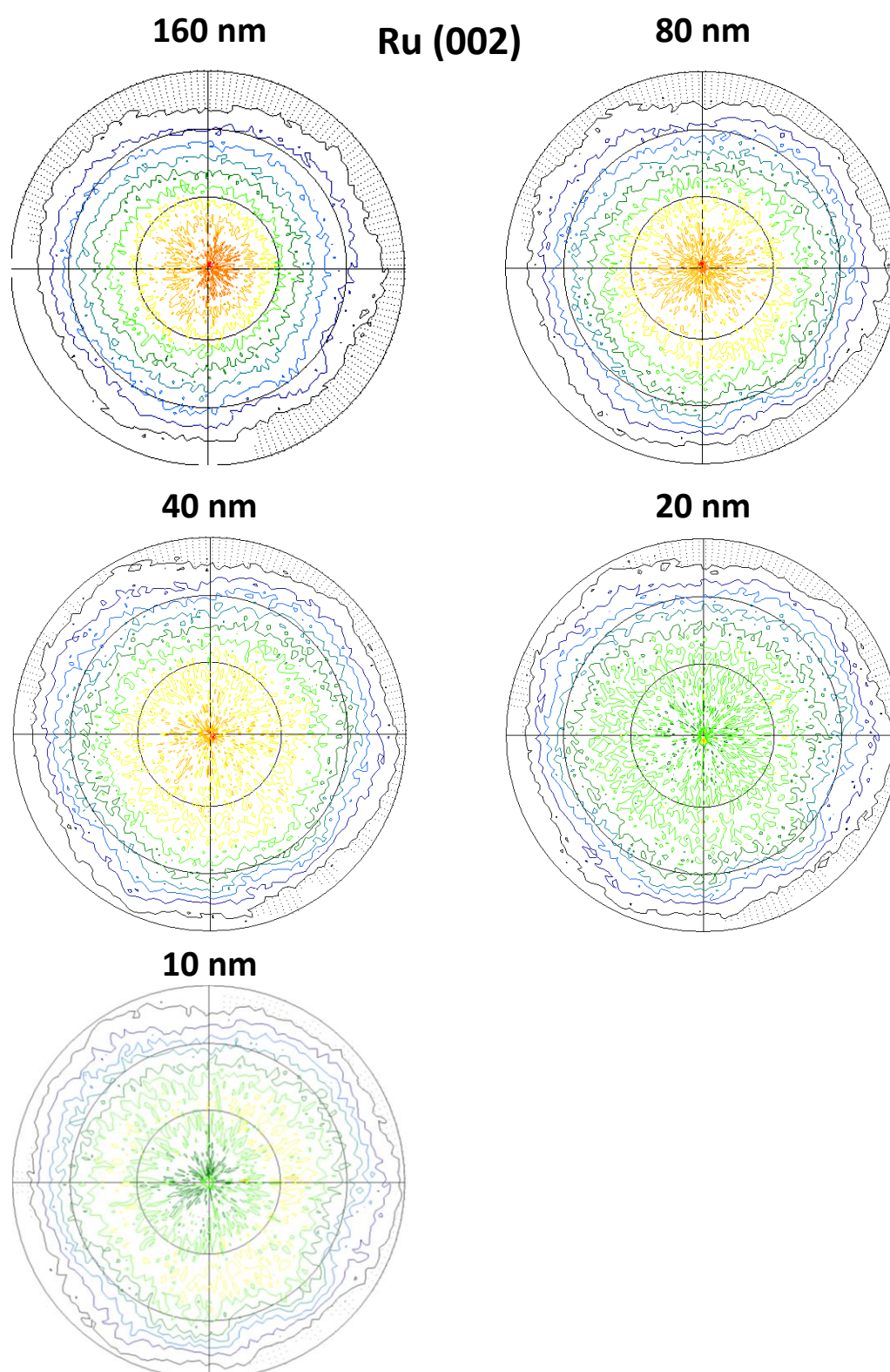


Abbildung 5.17: 2-dimensionale Polfiguren des (002) Beugungsreflexes der Ru-Phase in binären Ru/Al-Viellagenschichten mit variierenden Doppellagendicken von 160 nm, 80 nm, 40 nm, 20 nm und 10 nm

5.3.2 Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten binären Ru/Al-Viellagenschichten

5.3.2.1 Ru/Al-Viellagenschichten mit 160 nm Doppellagendicke

Der Einfluss einer Skalierung von Lagendicken in Viellagenschichten auf die Phasenbildung wurde in Kapitel 3.3 in Grundzügen beleuchtet. Obwohl moderne Techniken im Bereich der Simulation, Kalorimetrie und der in-situ Elektronenmikroskopie eine Entwicklung tragfähiger Modelle für spezifische Systeme ermöglichen, ist das generelle Verständnis für die skalenabhängige Systematik der Phasenbildung innerhalb eines Systems oft nur unzureichend vorhanden. Für binäre Viellagensysteme mit einer Doppellagendicke von 100 nm und mehr kann, insbesondere für Metall/Al-Systeme, das Modell von Pretorius für die Voraussage der sich bildenden Phasen und deren temperaturabhängiger Nukleation in den meisten Fällen angenommen werden [186]. In dieser Arbeit wird dieser Fall am Beispiel des Systems Ru/Al mit einer Doppellagendicke von 160 nm beschrieben. Die vorliegenden Proben zeichnen sich durch einen hohen Volumen-zu-Grenzflächen-Anteil aus und würden, gemäß der existierenden Literatur, die geringsten Skaleneffekte aufweisen. Die Analyse der thermisch induzierten Phasenbildung erfolgt mittels des Verfahrens der in-situ Hochtemperatur-Röntgenbeugungsdiffraktometrie unter Vakuum bis zu einer Temperatur von 650 °C. Aufgrund der Vielzahl an erhaltenen Daten, werden zur besseren Darstellung im Folgenden nur ausgewählte, wesentliche Ergebnisse gezeigt. In Abbildung 5.18 ist ein repräsentativer Ausschnitt der XRD-Analyse des Viellagensystems abgebildet. Hier sind die relevanten Diffraktogramme zwischen 25 °C (Ausgangszustand) und der maximalen Temperatur der Wärmenachbehandlung von 650 °C übereinander dargestellt. In Folge der Temperaturerhöhung mit einer Rate 10 K/min zeigt sich, dass bis zu einer Temperatur von 300 °C keine Bildung von intermetallischen Ru_xAl_y -Phasen oder anderen mikrostrukturellen Effekten (beispielsweise Kornwachstum oder Amorphisierung) neben den im Grundzustand indizierten Phasen auftreten. Zwar zeigen sich keine signifikanten Änderungen der Intensitäten und Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe der Al- und Ru-Phase bei steigender Temperatur, jedoch wird eine deutliche Verschiebung der Reflexlagen des Beugungsreflexes der (111)- sowie der (220)-Netzebene der Al-Phase sichtbar, wonach hier mikrostrukturelle Änderungen in dieser Lage auftreten. Prinzipiell kann aber von einem stabilen Zustand des Viellagenverbunds ausgegangen werden. Bei einer Temperatur von 300 °C (grünes Diffraktogramm) lässt sich die Bildung der RuAl_6 -Phase anhand der schwachen Beugungsreflexe bei $2\text{-}\Theta = 17,98^\circ, 23,72^\circ, 27,13^\circ$ und $36,38^\circ$ erstmals nachweisen (vgl. Referenz: *ICDD PDF RuAl₆ 04-003-1970*). Mit der Bildung dieser intermetallischen Phase nimmt die Intensität der Al-Reflexe deutlich ab, wohingegen die Ru-Reflexe nur geringfügig an Intensität verlieren. Der Prozess des Kornwachstums der RuAl_6 -Phase wird für eine Temperatur von 400 °C deutlich erkennbar. Die Intensität der Beugungsreflexe, aber auch die Anzahl an detektierbaren Netzebenen-Orientierungen nimmt deutlich zu, während gleichzeitig erstmals die Intensität der Reflexe der hdp Ru-Phase abnehmen. Die Al-Phase ist hier nur noch mit einem schwachen Reflex der bevorzugten (111)-Netzebene vertreten, wobei der verbleibende Beugungsreflex auch dem überlagerten (100)-Beugungsreflex der Ru-Phase zugeordnet werden kann. Bei einer Temperatur von 500 °C nehmen auch die RuAl_6 -Reflexe an Intensität

ab und es zeigt sich ein schwach ausgeprägter Beugungsreflex bei $2\text{-Theta}=29,6^\circ$, der im Sinne der weiteren Betrachtung der B2 RuAl-Phase zugeordnet werden kann. Bei 550°C zeigen sich bei niedrigen Beugungswinkeln von $17,5^\circ$, $22,8^\circ$ und $27,2^\circ$ Reflexlagen, welche der metastabilen orthorhombischen $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase (Referenz ICDD PDF $\text{RuAl}_{2,5}$ 04-017-0558) zugeordnet werden können. Diese lassen in Folge einer Erhöhung der Temperatur auf 600°C nicht mehr detektieren und es treten Beugungsreflexe der RuAl_2 -Phase auf (Referenz: ICDD PDF RuAl_2 04-003-1936). Weiterhin zeigen die Beugungsreflexe der RuAl-Phase einen stetigen Anstieg der Intensitäten bei einer gleichzeitigen Verringerung der FWHM, wonach sich der Phasenanteil der RuAl-Phase vergrößert. Für die maximale Temperatur von 650°C ergeben sich in der Folge ausgeprägte Beugungsreflexe der B2 RuAl-Phase sowie einer vorzugsorientierten RuAl_2 -Phase normal zu den (004) und (008)-Netzebenen bei $40,88^\circ$ und $88,79^\circ$ 2-Theta . Darüber hinaus verbleiben schwach ausgeprägte Reflexionen der Ru-Phase erhalten, wonach sich eine mehrphasige Phasenzusammensetzung der wärmebehandelten Ru/Al Viellagenschicht aus der reinen Ru-Phase, der intermetallischen Phase RuAl_2 sowie der Zielphase RuAl ergibt.

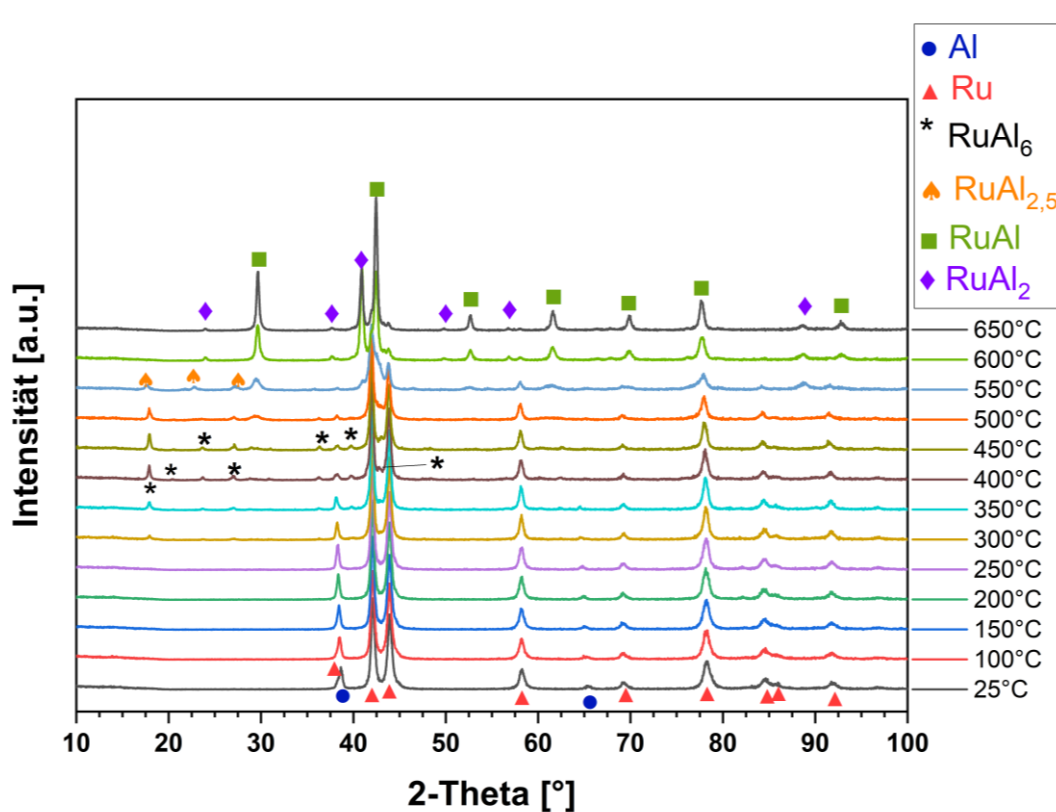


Abbildung 5.18: In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25°C bis 650°C

5.3.2.2 Ru/Al Viellagenschichten mit 80 nm Doppellagendicke

Aus den Beobachtungen des binären Ru/Al-Viellagensystems mit 160 nm Doppellagendicke zeigt sich eine mehrstufige sukzessive Phasenbildung mit der Beteiligung der RuAl_6 - sowie der RuAl_2 -Phase. Eine Halbierung der Doppellagendicke auf 80 nm bei gleichbleibender

Gesamtdicke und gleicher atomarer Zusammensetzung erhöht die Anzahl der Grenzflächen bei gleichzeitiger Reduktion des Volumens der Lagen der jeweiligen Elemente. Der Grundzustand dieser Ru/Al-Viellagenschichten nach der Beschichtung bei Raumtemperatur zeigt im Röntgenbeugungsdiagramm im Vergleich zu den Schichten mit 160 nm Doppellagendicke eine höhere Halbwertsbreite bezüglich der Beugungsreflexe der Ru- und Al-Phase (siehe Abbildung 5.16), jedoch eine vergleichbare Systematik im Zuge der Wärmenachbehandlung bis zu einer Temperatur von 300 °C (siehe Abbildung 5.19 und im Vergleich mit Abbildung 5.18). Die bei dieser Temperatur gebildete RuAl_6 -Phase zeigt höhere Intensitäten der Beugungsreflexe mit geringeren Halbwertsbreiten, verglichen mit dem zuvor betrachteten System mit einer Doppellagendicke von 160 nm. Die Intensitäten der Beugungsreflexe der kfz Al-Phase nehmen gleichzeitig deutlich ab. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 400 °C resultiert in einem Maximum des integralen Volumens der RuAl_6 -Reflexe, was sich anhand mehrerer phasenspezifischer Beugungsreflexe bei $2\text{-Theta} = 17,95^\circ, 23,77^\circ, 27,05^\circ, 63,32^\circ, 39,65^\circ$ zeigt, während sich die Al-Phase vollständig auflöst und nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die hdp Ru-Phase zeigt bis zu dieser Temperatur nur eine schwache Änderung der Konstitution ihrer Beugungsreflexe hin zu leicht geringeren Intensitäten. In der Folge kann die Nukleation der B2 RuAl-Phase mit geringer Intensität und hoher Halbwertsbreite bereits bei einer Temperatur von 500 °C nachgewiesen werden. Bis zur maximalen Temperatur von 650 °C nimmt die Intensität derer Beugungsreflexe stetig zu und ab 600 °C können ausschließlich Beugungsreflexe der RuAl-Phase detektiert werden und die bis 600 °C verbleibenden schwachen Beugungsreflexe der Ru-Phase sind nicht mehr zu verzeichnen. Ähnlich wie im zuvor betrachteten System mit einer Doppellagendicke von 160 nm zeigt sich bei einer Temperatur von 500 °C die Bildung der metastabilen $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase, die nur für dieses Temperaturintervall identifiziert werden kann. Demnach zeigt sich in diesem System die Bildung der RuAl_6 mit höherer Wachstumsrate, die metastabile $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase und es findet keine Bildung der RuAl_2 -Phase statt, bevor ein einphasiges Gefüge der B2 RuAl-Phase synthetisiert werden kann.

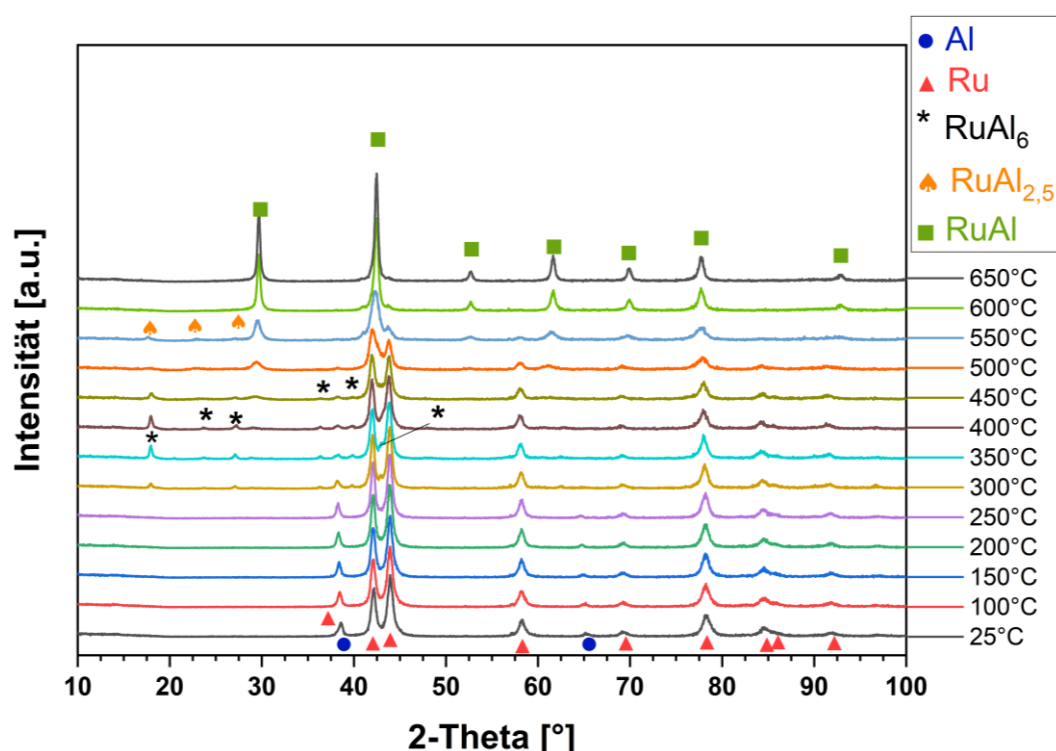


Abbildung 5.19: In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 80 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

5.3.2.3 Ru/Al Viellagenschichten mit 40 nm Doppellagendicke

Die Reduktion der Doppellagendicke auf 40 nm stellt einen Zustand zwischen den Systemen mit hinreichend großem Schicht-Volumen und den nanoskaligen grenzflächendominierten Schichten dar. Betrachtet man die thermisch induzierte Phasenbildung mittels HT-XRD-Analyse der Dünnschichten mit einer von 40 nm in Abbildung 5.20, so unterscheiden sich die Änderungen in der Mikrostruktur sowie die Phasenentwicklung während der thermischen Nachbehandlung von denen, die bei den Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 160 nm und 80 nm zu beobachten sind. Im Grundzustand nach der Beschichtung sind die Dünnschichten in allen drei Fällen polykristallin mit einer leichten Änderung hinsichtlich der beobachteten (002)-Vorzugsorientierung für Ru. Wie bereits für die zuvor analysierten Schichtsysteme festgestellt wurde, zeigen die Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 40 nm in der in-situ HT-XRD bis zu einer Temperatur von 300 °C keine Phasenbildung. Die Intensität der Al-Beugungsreflexe nimmt in diesem Temperaturbereich (von 25 °C bis 300 °C) ab und es kommt zu einer Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln. Diese sukzessive Abnahme der Intensität führt sich über eine weitere Temperaturzunahme fort, wonach bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 400 °C keine Beugungsreflexe der Al-Phase detektierbar sind. Gleichzeitig mit der Abnahme der integralen Intensität der Al-Reflexe treten bei 300 °C mehrere Beugungsreflexe der RuAl_6 -Phase auf. Eine Überlagerung mit Beugungsreflexen der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase kann in diesem Temperaturbereich weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, da sich die Beugungswinkel für einige Netzebenen-Orientierungen der beiden Phasen überschneiden. Im Gegensatz dazu kann die Existenz der RuAl_6 -Phase durch Reflexlagen, welche sich nicht mit der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase überschneiden,

eindeutig nachgewiesen werden. Die Beugungsreflexe der RuAl_6 -Phase zeigen hier eine signifikant höhere Intensität im Vergleich zu den zuvor betrachteten Systemen und weisen eine gewisse Vorzugsorientierung auf. Die Ru-Phase ist bei dieser Temperatur nach wie vor vorhanden, wobei sich die Intensität und Halbwertsbreite ihrer Beugungsreflexe erst merklich im Temperaturintervall zwischen 300 °C und 400 °C verändern (niedrigere Intensität bei größerer Halbwertsbreite). Die Erhöhung der Temperatur auf 400 °C führt gleichzeitig auch zu einer Abnahme der Intensität der RuAl_6 -Reflexe und zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe. Die Intensität der Beugungsreflexe der RuAl_6 -Phase nimmt infolge der weiteren Temperaturerhöhung auf 500 °C deutlich ab und ist nicht mehr eindeutig zu detektieren, was auf eine vollständige Auflösung dieser Phase schließen lässt. Bei der gleichen Temperatur lassen sich die ersten signifikanten Beugungsreflexe der RuAl-Phase nachweisen. Die initiale Ru-Phase lässt sich hier immer noch an der Beugungsreflexion bei einem 2-Theta-Winkel von $\approx 42^\circ$ erkennen. Bei der höchsten Glüh-temperatur von 650 °C erhält man eine einphasige RuAl-Dünnschicht ohne das Vorhandensein weiterer Ru_xAl_y -Phasen. Die Intensität der Reflexionen der gewünschten RuAl-Phase nimmt oberhalb einer Temperatur von 500 °C mit abnehmender Halbwertsbreite zu und es ergibt sich eine symmetrische Reflexform. Das Wachstum der RuAl-Phase aus der Viellagenstruktur ist nicht mit einer klaren Vorzugsorientierung verbunden.

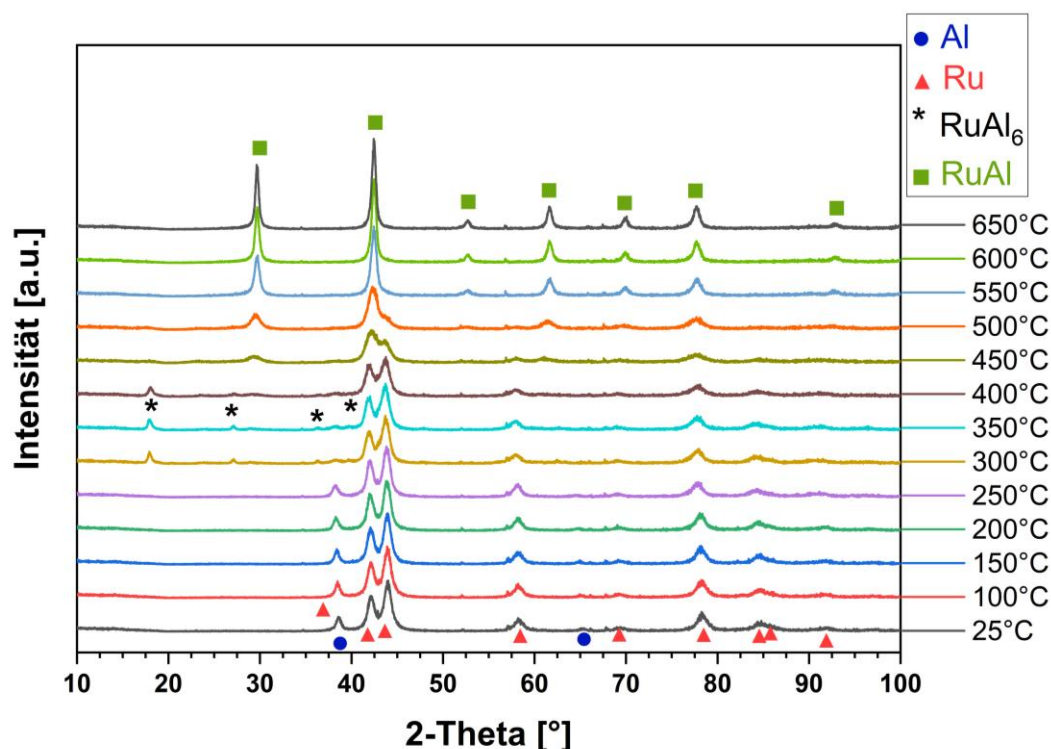


Abbildung 5.20: In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Um einen genaueren Eindruck der mikrostrukturellen Änderungen und Phasenbildung während der Wärmenachbehandlung der Ru/Al-Viellagenschichten mit 40 nm Doppellagendicke zu erlangen, wurden detaillierte Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie durchgeführt. Die

untersuchten Proben wurden anhand der Ergebnisse aus der in-situ HT-XRD-Analyse gewählt, um Erkenntnisse über die Keimbildung und das Wachstum der intermetallischen RuAl_6 -Phase (bei 400 °C) sowie über die finale Mikrostruktur der entstehenden einphasigen RuAl-Dünnschicht (bei 650 °C) zu gewinnen.

TEM-Untersuchung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Doppellagendicke im Ausgangszustand

Abbildung 5.21 bietet eine detailliertere Querschnittsaufnahme der Mikrostruktur einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm, wie sie im Ausgangszustand vorliegt. Die Abbildung 5.21 a zeigt ein HAADF-STEM-Bild eines Querschnittsbereiches am Übergang vom Substrat (Saphir) zur Viellagenschicht, welches mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit einem STEM-Detektor aufgenommen wurde. Die periodische Viellagenstruktur mit einer Doppellagendicke von 40 nm ist deutlich zu erkennen. Die Schichtstruktur ist klar definiert und zeigt mit zunehmender Schichtdicke und dementsprechend mit zunehmendem Abstand der einzelnen Schichten vom Saphirsubstrat eine leichte Zunahme der Schicht-Welligkeit. Dies wird in Kapitel 6.2 weiter erörtert.

In der vorliegenden Abbildung lassen sich die dunklen Lagen der Al-Phase zuordnen, während die hellen Lagen der Ru-Phase zuzuordnen sind. Unabhängig von der wellenartigen Lagenstruktur bleibt die gesamte Viellagenschichtstruktur in ihrer periodischen Abfolge über die Schichtdicke erhalten. Eine Durchmischung der jeweiligen Schichten ist nicht zu beobachten, was sich an der Ausbildung von (relativ) scharfen Grenzflächen erkennen lässt. Die Abbildung 5.21 zeigt eine entsprechende TEM-Hellfeld-Aufnahme des Schichtquerschnittes bei höherer Vergrößerung. Dies ermöglicht eine detailliertere Analyse. Hier verdeutlicht sich, dass die Struktur der Einzellaagenschichten durch die Bildung von einzelnen Kristalliten in den hellen Aluminiumschichten und den dunklen Ru-Schichten gekennzeichnet ist. Es lässt sich beobachten, dass die Al-Schichten im Vergleich zu den Ru-Lagen eine Tendenz zur Bildung größerer Körner aufweisen. Dies hat einen Einfluss auf eine gewisse Inhomogenität der Al-Schichtdicke, wodurch es in der Viellagenschicht zu lokalen Abweichungen von der ursprünglich vorgesehenen Schichtdicke kommt. Diese Beobachtung lässt sich jedoch nicht auf die dunklen Ru-Schichten ausweiten, welche ein feinkörniges Gefüge mit homogener Mikrostruktur aufweisen. Die Resultate der Elektronenbeugung der untersuchten Viellagenschicht im Querschnitt ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Die vorliegenden Beugungsringe in Abbildung 5.22 a lassen sich der kfz Al-Phase sowie der hdp Ru-Phase zuordnen (siehe Indizierung in Abbildung 5.22 b). Die Beugungsringe sind alle scharf und deutlich ausgeprägt und weisen zudem zusätzlich einzelne Beugungspunkte auf. Es ist, ähnlich den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie, eine teilweise Überlappung der Beugungsringe zu beobachten, wie für den Beugungsring 1 deutlich zu sehen ist. Mit Ausnahme des Al (220)-Beugungsringes überlagern sich alle Aluminiumringe mehr oder weniger stark mit Ruthenium-Ringen, was die genaue Auswertung erschwert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Ringe nicht getrennt voneinander betrachtet werden können, wie dies bereits bei den Beugungsreflexen der XRD-Analyse der Fall war. Die relativ homogene Intensitätsverteilung in den Beugungsringen lässt auf eine nur geringe Textur schließen.

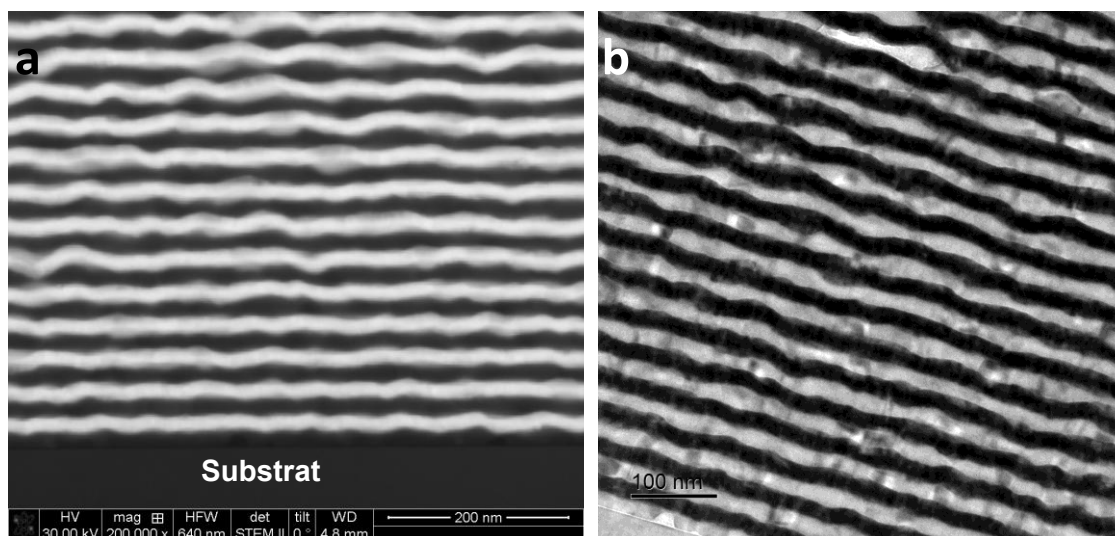


Abbildung 5.21: a HAADF STEM-Abbildung und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm am Übergang von Substrat zur Schicht (nach [199])

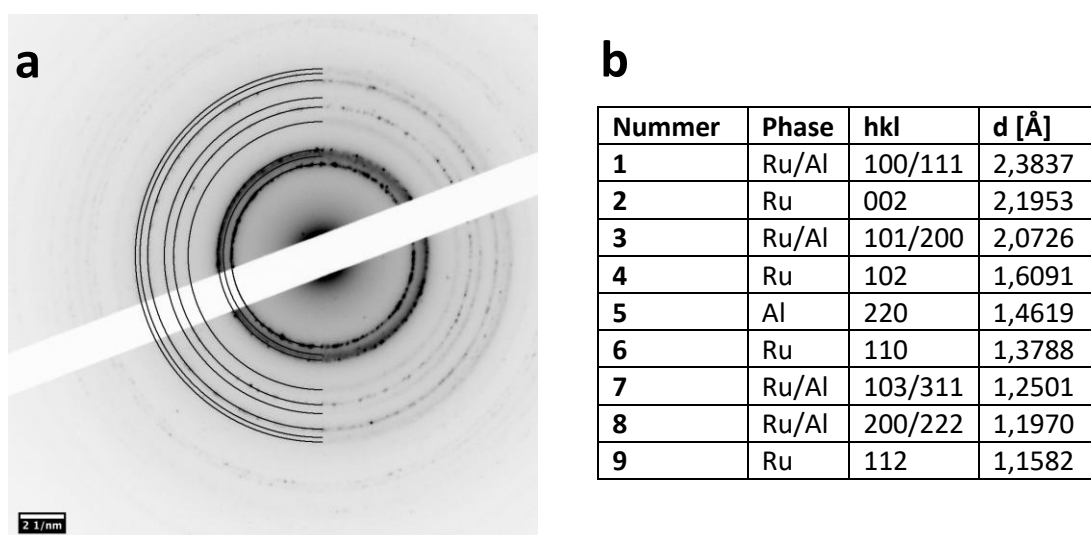


Abbildung 5.22: a SAED-Analyse einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm und b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])

TEM-Untersuchung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Doppellagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 400 °C

Die Resultate der elektronenmikroskopischen Analysen für eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm, welche bei einer Temperatur von 400 °C dem in-situ HAT-XRD-Experiment entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, sind in Abbildung 5.23 dargestellt. In Hinblick auf die Ergebnisse der HT-XRD-Analyse bei 400 °C lässt sich auf eine zwei-phasige Zusammensetzung, aus der Ru- und der RuAl₆-Phase schließen. Wie in Abbildung 5.23 a dargestellt, lässt sich in der HAADF-STEM-Aufnahme im Schichtquerschnitt ein Lagenaufbau mit zwei kontrastmäßig unterschiedlichen Phasen deutlich erkennen. Die Schichtstruktur ist periodisch und zeigt lokal ein welliges Erscheinungsbild, das der Struktur des Grundzustands der

Viellagenschicht ähnelt. Anhand der Kontraste und im Vergleich mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen am Ausgangszustand dieser Probe, lassen sich keine reine Aluminium-Lagen im geglühten Zustand beobachten. Stattdessen ist eine durchgängige Zwischenschicht zu erkennen (dunkelgraue Schichten), die anhand der in Abbildung 5.24 gezeigten SAED-Analyse der RuAl_6 -Phase zugeordnet werden kann. Die in Abbildung 5.23 **a** hell erscheinenden Bereiche lassen sich der Ru-Phase zuordnen, welche eine Abnahme der Lagendicke verzeichnet. Des Weiteren lassen sich die vorhandenen Grenzflächen zwischen den entstandenen Lagen aus RuAl_6 und den nach wie vor vorhandenen Ru-Lagen klar erkennen. Demnach kann eine Separation der Phasen angenommen werden. In der TEM-Hellfeld-Abbildung des Schichtquerschnittes in Abbildung 5.23 **b** zeigen sich die Grenzflächen zwischen den Einzellagen weniger scharf abgegrenzt, was auf Diffusionsprozesse an den Schichtgrenzen schließen lässt. Das Hellfeld-Bild zeigt zusätzliche Merkmale in Form von hellen Bereichen, die sich in der Mitte der hellgrauen kontrastierten Schichten befinden, allerdings mit einer eher statistischen Verteilung (beispielhaft innerhalb des weißen gestrichelten Kreises in Abbildung 5.23 **b**). Diese Beobachtung wird im Abschnitt 6.2 einer näheren Erörterung unterzogen. Somit lässt sich ableiten, dass in Abbildung 5.23 die dunklen Schichten der Ru-Phase und die hellen Schichten der RuAl_6 -Phase zuzuordnen sind. Die Analyse der TEM-Beugungsaufnahmen der bei 400 °C geglühten Probe in Abbildung 5.24 **a** zeigt mehrere Beugungsringe mit schwachen Intensitäten in der Nähe des Zentrums sowie einige mit einem größeren Abstand zum Zentrum. Letztere können der Ru- und der RuAl_6 -Phase zugeordnet werden (siehe Indizierung in Abbildung 5.24 **b**). Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase bei einigen Reflexen eine stark überlappende Beugungsringposition mit der RuAl_6 -Phase aufweist. Darüber hinaus lässt sich ein Beugungsring mit starker Intensität (Nr. 6 in Abbildung 5.24 **b**) beobachten, welcher der (002)-Netzebene der Ru-Phase zugeordnet werden kann. Demnach kann hier von einem zweiphasigen Zustand aus Ru und RuAl_6 in einem heterogenen lagenartigen Schichtverbund ausgegangen werden.

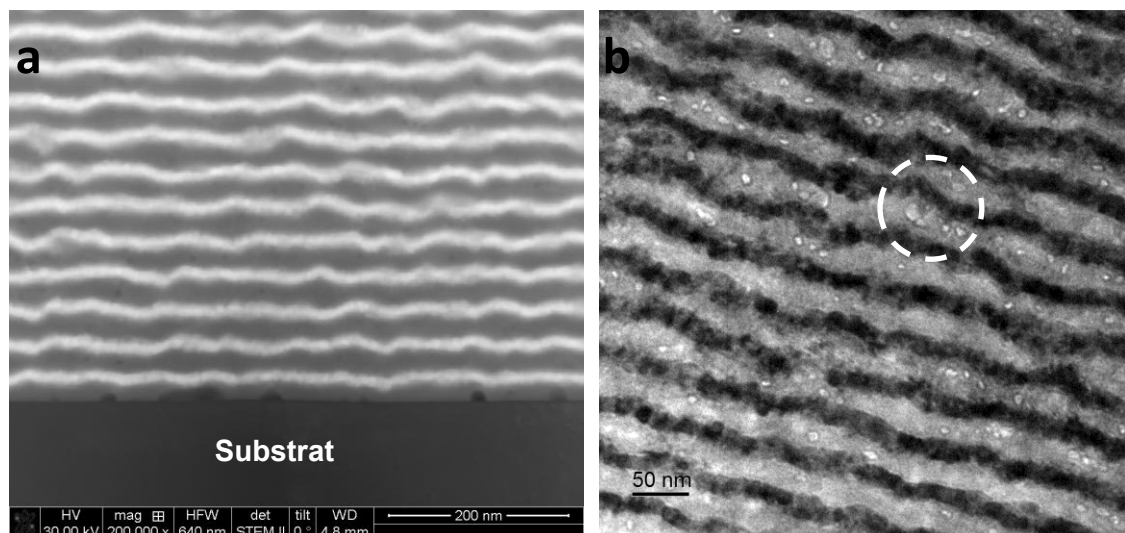


Abbildung 5.23: **a** HAADF STEM-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang und **b** TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm die bei 400 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])

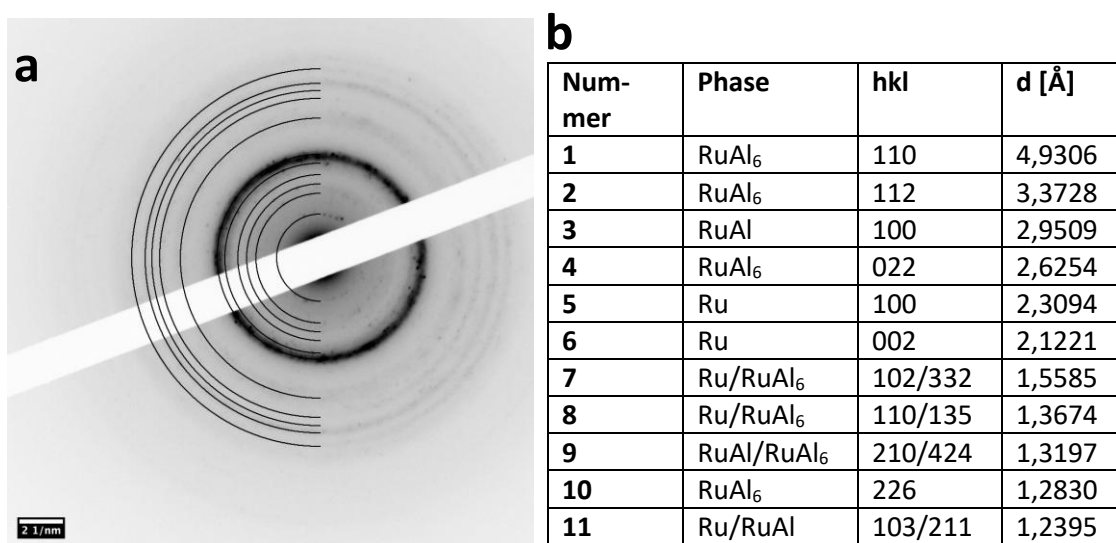


Abbildung 5.24: a SAED-Analyse einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm wärmenachbehandelt bei 400 °C b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])

TEM-Untersuchung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Doppellagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 650 °C

Proben einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm, die bis zu einer Temperatur von 650 °C in der in-situ HAT-XRD gegläut wurden, zeigen in der Röntgenbeugungsanalyse die Bildung einer einphasigen polykristallinen Schicht mit B2-RuAl-Struktur (vgl. Abbildung 5.20). Die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Analyse dieses Zustandes sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Schichtstruktur der bei 650 °C wärmebehandelten Probe weist eine deutliche Abweichung von den zuvor diskutierten Schichtstrukturen auf. Das Dunkelfeld-STEM-Bild einer Querschnittsprobe in Abbildung 5.25 a demonstriert eine nach wie vor vorhandene periodische Modulation der Schichtstruktur, die sich durch eine deutlich sichtbare Konzentration von Hohlräumen oder Poren in der Schichtstruktur auszeichnet. Die Mikrostruktur wird durch unterschiedliche Kontraste in der Abbildung deutlich, wobei Zonen mit divergierender Massendichte (Z-Kontrast) auftreten. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Hohlräume oder Poren offenbar regelmäßig in den Bereichen mit geringem Z-Kontrast (d. h. in den helleren Bereichen) lokalisiert sind. Die TEM-Hellfeld-Abbildung 5.25 b erlaubt eine detailliertere Betrachtung der Mikrostruktur. Die vorliegende Schichtstruktur setzt sich aus zwei optisch differenzierbaren Bereichen zusammen, die sich durch divergierende Zusammensetzungen auszeichnen. Die geschätzte Modulationsperiode beträgt in etwa 40 Nanometer. Dieser Wert entspricht in etwa der Modulationsperiode der dünnen Schichten im Grundzustand. Eine der beiden Schichten weist eine Dicke von ca. 30–35 nm auf, während die andere Schicht eine Dicke von ca. 5–10 nm aufweist. Letztere zeigt einen dunklen Kontrast, erstere einen hellen Kontrast. Die Analyse des STEM-Bildes zeigt, dass die genannten Merkmale mit geringerer Massendichte in den helleren Schichten zu finden sind. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Mikrostruktur der bei 650 °C gegläutten Dünnschicht heterogen ist und eine periodische Anordnung von Schichtstrukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist. Aus dem zugehörigen

Elektronenbeugungsmuster der vorliegenden Probe lässt sich schließen, dass es sich um eine polykristalline, einphasige B2-Struktur der RuAl-Phase handelt (vgl. Abbildung 5.26). Die deutlich sichtbaren nahezu durchgängigen Beugungsringe können alle der B2 RuAl-Phase zugeordnet werden (vgl. Abbildung 5.26 b).

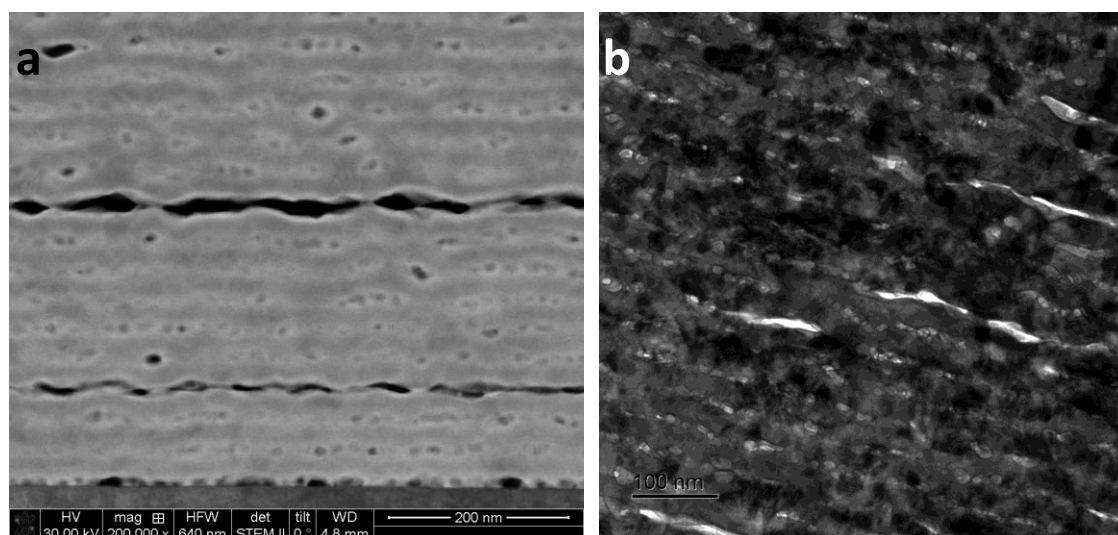


Abbildung 5.25: a STEM-Dunkelfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm die bei 650 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])

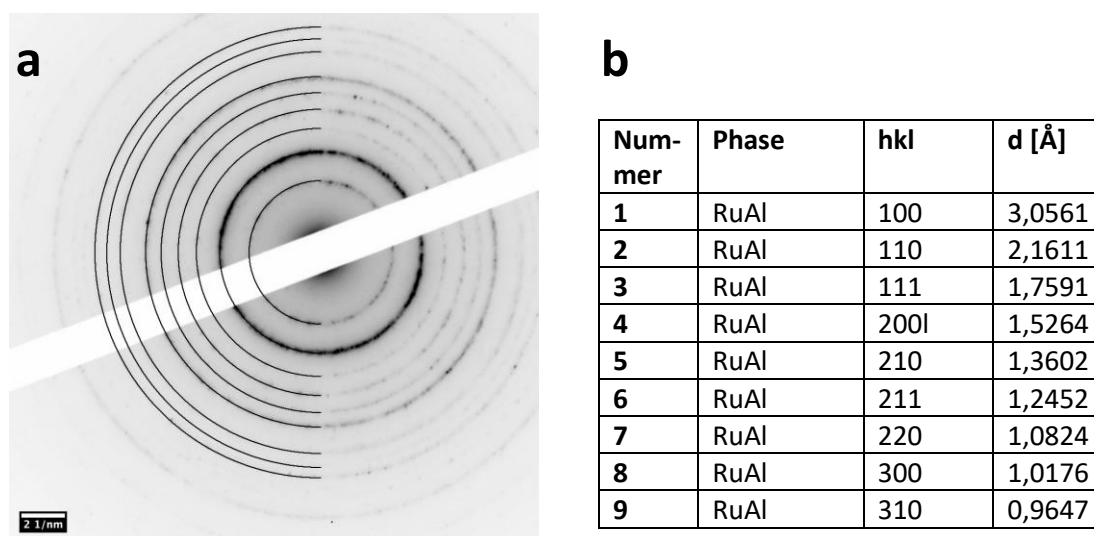


Abbildung 5.26: a SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm wärmenachbehandelt bei 650 °C und b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])

5.3.2.4 Ru/Al Viellagenschichten mit 20 nm Doppellagendicke

Eine Doppellagendicke von 20 nm stellt den Übergang von den mikroskaligen, kristallinen Viellagenschichten hin zu nanoskaligen Schichten dar. Betrachtet man Ergebnisse von Zündexperimenten an metallischen Viellagenschichten, zeigt sich hier ein Maximum der Reaktionsfront-Geschwindigkeit (s. Kapitel 2.3), was auf eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Demnach unterscheidet sich der Stofftransport in solchen nanoskaligen Systemen von dem

in den zuvor betrachteten Systemen mit größerer Doppellagendicke. Der Ausgangszustand der Viellagenschichten in der XRD-Analyse der Ru/Al-Viellagenschichten mit 20 nm Doppellagendicke beschreibt einen polykristallinen Lagenaufbau der beiden konstituierenden Phasen Ru und Al, jeweils mit nanoskaligem Gefüge (vgl. Abbildung 5.16)). In Abbildung 5.26 sind ausgewählte Röntgenbeugungsdiffraktogramme der in-situ wärmebehandelten Schichten dargestellt. Es lässt sich hier ein thermisch stabiler Zustand des Ausgangs-Gefüges der Viellagenstruktur bis zu einer Temperatur von 200 °C ableiten. Bei einer Temperatur von 300 °C zeigen die bis hier auftretenden Beugungsreflexe eine deutliche Abnahme der Intensitäten; es ist jedoch keine Bildung einer neuen kristallinen Phase zu beobachten. Die Al-Phase lässt sich hier über die Röntgenbeugungsanalyse allerdings nicht mehr nachweisen. Die Degression der Beugungsreflexe und somit der mikrostrukturellen Änderung führt sich bis zu einer Temperatur von 400 °C fort. Aus diesem „ungeordneten“ Zustand bildet sich in der Folge bei einer Temperatur von 450 °C, ein polykristallines einphasiges Gefüge der B2 RuAl-Phase aus. Die detektierten Beugungsreflexe der B2-Struktur nehmen bis zur maximalen Wärmebehandlungstemperatur von 650 °C an Intensität zu bei einer gleichzeitigen Verringerung der FWHM, woraus eine Kornvergrößerung abgeleitet werden kann.

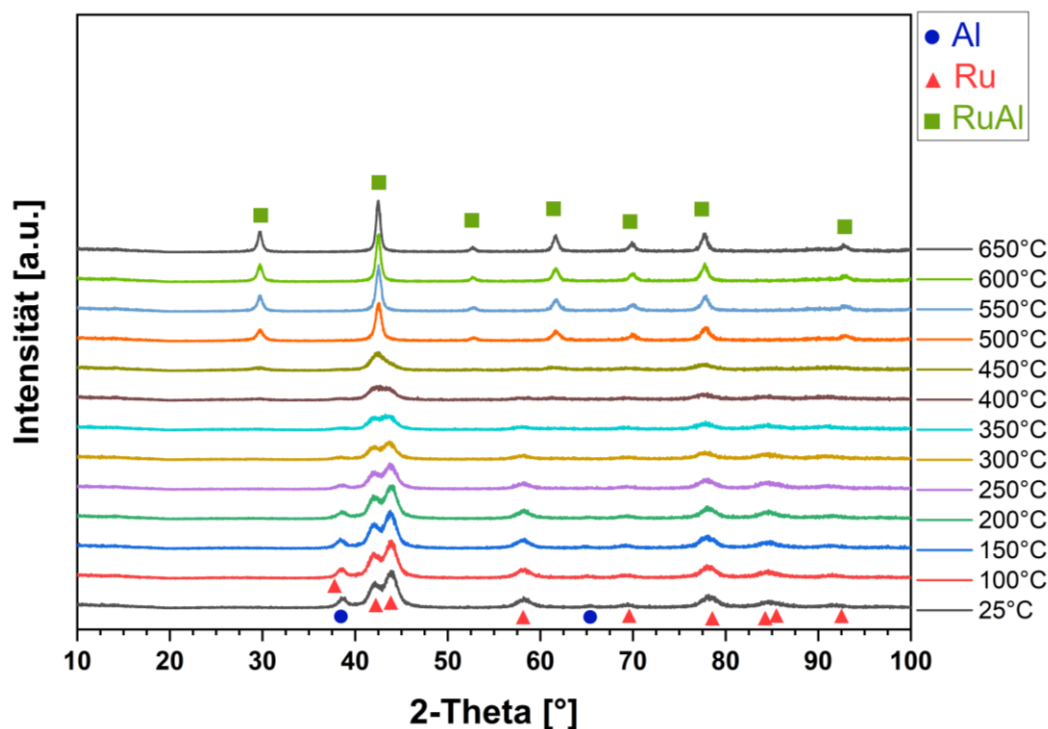


Abbildung 5.27: In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 20 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

5.3.2.5 Ru/Al Viellagenschichten mit 10 nm Doppellagendicke

Die nanoskaligen Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 10 nm spiegeln ein komplexes, räumlich begrenztes System wider, das sich durch alternierende chemische Gradienten in vergleichsweise kleinen Volumina der einzelnen Phasen und Schichten sowie durch deutlich

erhöhte innere Oberflächen- und Grenzflächenanteile auszeichnet. Daraus ergibt sich auch eine verhältnismäßig höhere Durchmischung der Elemente an den Grenzflächen der beiden Metall-Lagen, wodurch für dieses nanoskalige System, im Vergleich zu den zuvor diskutierten Dünnschichten, deutliche Änderungen hinsichtlich der Phasenbildung erwartet werden. Die XRD-Analyse der Ru/Al-Viellagenschichten mit 10 nm Doppellagendicke im Ausgangszustand bei Raumtemperatur verdeutlicht die mikrostrukturellen nanokristallinen Merkmale der abgeschiedenen Viellagenschichten. Im Rahmen der thermischen Nachbehandlung zeigt sich in der in-situ-HT-XRD-Analyse in Abbildung 5.28 eine ähnliche Systematik der Phasenbildung, wie sie bereits für Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 20 nm beobachtet wurde (vgl. Abbildung 5.27). Dementsprechend zeigt die Wärmenachbehandlung für das nanoskalige System bis zu einer Temperatur von 400 °C keine Bildung einer intermetallischen Phase. In diesem Temperaturbereich wird jedoch eine Abnahme der Intensität des breiten Beugungsreflexes bei einem 2-Theta-Winkel von $\approx 37^\circ$ beobachtet. Vergleicht man die zuvor betrachteten Mehrlagenschichten mit größerer Doppellagendicke, lässt sich dieser Effekt durch die Auflösung der Al-Phase interpretieren. Der breite Beugungsreflex bei einem 2-Theta-Winkel von $\approx 43^\circ$ wird durch die Wärmenachbehandlung nur geringfügig beeinflusst und zeigt bis 400 °C sowohl eine konstante Intensität als auch eine gleichbleibende Reflexform. Die weiteren sehr breiten Beugungsreflexe der hdp Ru-Phase bei höheren Beugungswinkeln sind ebenfalls bis zu einer Temperatur von 400 °C evident. Bei einer Temperatur von 400 °C zeigen sich neben dem breiten Reflex bei 2-Theta $\approx 43^\circ$ zusätzlich drei Beugungsreflexe mit geringer Intensität und hoher Halbwertsbreite bei einem 2-Theta-Winkel von 29° , 62° und 78° , welche nahe der charakteristischen Reflexlagen der (100) und (200)- und (211)-Netzebenen der RuAl-Phase sind. Des Weiteren zeigt der breite Reflex bei 43° eine Veränderung seiner Form sowie eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Beugungswinkeln. Dies lässt den Schluss zu, dass es zu einer Überlagerung von (002)- und (101)-Reflexen einer nanoskaligen Ru-Phase sowie denen der entstehenden RuAl-Phase und deren Beugungsreflex der (110)-Netzebenen kommt. Aus den vorliegenden Betrachtungen ergibt sich demnach, dass die Keimbildung der RuAl-Phase in diesem Fall ohne die Bildung einer Al-reichen Zwischenphase erfolgt. Die thermodynamischen und kinetischen Triebkräfte für die Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten mit 10 nm und 20 nm Doppellagendicken sind folglich signifikant unterschiedlich, im Vergleich zur Phasenbildung in den zuvor beschriebenen Schichten mit 160 nm, 80 nm und 40 nm Doppellagendicke. Bei einer Temperatur von 500 °C lassen sich für die Viellagenschichten mit 10 nm Doppellagendicke deutliche Beugungsreflexe mit erhöhter Intensität beobachten, welche alle der B2-RuAl-Phase zugeordnet werden können. Diese wächst in einer polykristallinen Struktur mit einer Vorzugsorientierung der (100)-Netzebenen parallel zur Probenoberfläche. Die hier ausgeprägte (100)-Vorzugsorientierung ist ein interessantes Ergebnis in Bezug auf die üblicherweise zu erwartende statistische Orientierungsverteilung oder die zuvor betrachtete bevorzugte Orientierung der (110)-Netzebenen parallel zur Oberfläche, da sie mit orientierungsabhängigen Wachstumsbedingungen und der Nukleation während der Wärmenachbehandlung verknüpft ist. Der nanokristalline Grundzustand der Ru/Al-Viellagenschichten weist jedoch keine erkennbare Vorzugsorientierung auf, wodurch Anpassungseffekte der entstehenden RuAl-Phase unwahrscheinlich sind. Bei einer Temperatur von 650 °C ist eine Intensitätszunahme aller RuAl-Beugungsreflexe zu verzeichnen, wobei die

FWHM-Werte der Reflexe abnehmen. Dies lässt auf ein Kornwachstum der RuAl-Phase mit einer beibehaltenen (100)-Vorzugsorientierung der Netzebenen parallel zur Probenoberfläche des einphasigen RuAl-Dünnsfilms schließen.

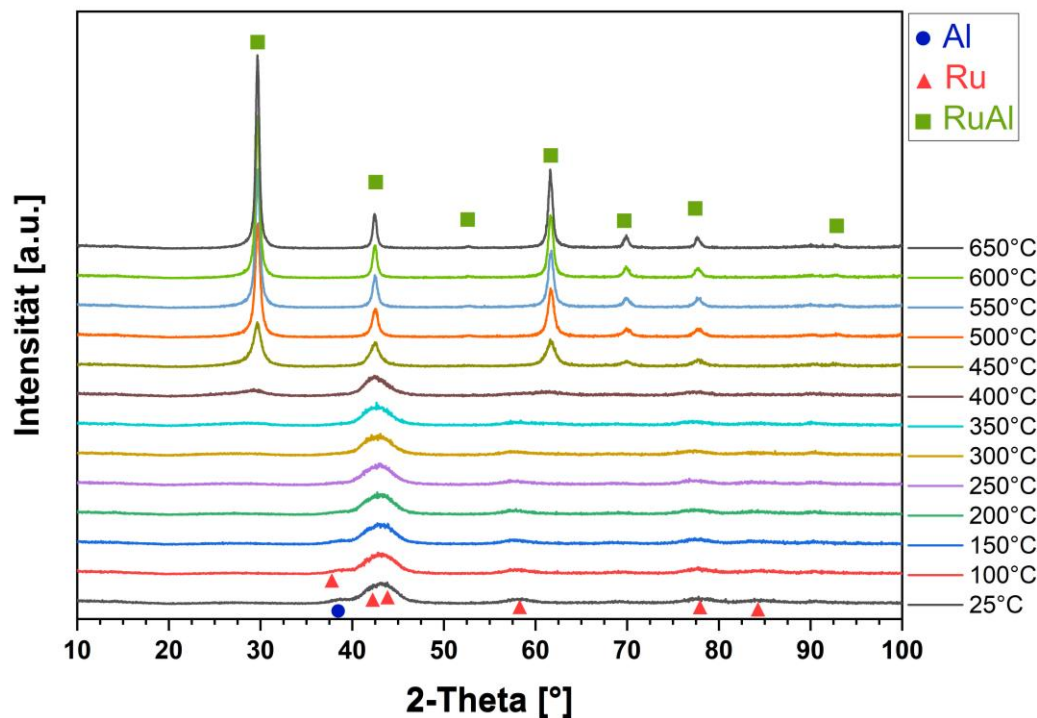


Abbildung 5.28: In-situ HT-XRD Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Um die Zustände in einem solchen nanokristallinen System und die direkte thermisch induzierte Phasenbildung der B2 RuAl-Phase weiter zu charakterisieren werden analog zum Ru/Al-Viellagensystem mit einer Doppellagendicke von 40 nm, TEM-Analysen an drei Zuständen durchgeführt. Hier sollen wiederum der Ausgangszustand sowie zwei der Wärmenachbehandlung entnommene Proben bei 400 °C und 650 °C, weitergehend untersucht werden.

TEM-Untersuchung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Doppellagendicke im Grundzustand

Die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung einer Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm in ihrem Grundzustand nach der Abscheidung, sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Das HAADF-STEM-Bild eines Schichtquerschnittes in Abbildung 5.29 a zeigt deutlich das Vorhandensein einer periodisch aufgebauten Schichtstruktur, die zwei Phasen mit unterschiedlichem Massenkontrast umfasst, welche der kfz Al und der hdp Ru-Phase zugeordnet werden können. In der HAADF-Abbildung lassen sich so optisch, Ru (helle Schichten) und Al (dunkle Schichten) klar unterscheiden. Im Vergleich mit der Dunkelfeld-Aufnahme eines ähnlichen Schichtquerschnittes bei gleicher Vergrößerung an der zuvor diskutierten Ru/Al-Viellagenschicht mit einer 40 nm-Viellagenarchitektur, ist für die hier dargestellte nanoskalige Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm eine deutlich andere Mikrostruktur festzustellen.

Dies ist in der TEM-Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 5.29 **b** bei höherer Vergrößerung detaillierter zu erkennen. Es zeigt sich eine erkennbare periodische Abfolge von Al-Lagen (helle Schichten) und Ru-Lagen (dunkle Schichten), wobei das Schichtwachstum auf dem Substrat zunächst die Bildung ebener Einzellagen bedingt. Mit zunehmender Anzahl der Schichten und Schichtdicke (d. h. Abstand zum Substrat) manifestiert sich eine zunehmend wellige Struktur. Die Schichten zeigen nun eine heterogene Schichtstruktur mit einem ausgeprägten wellenförmigen Erscheinungsbild, wodurch die Lagenstruktur stark verformt erscheint. Aufgrund der Aufnahme der Abbildung am Übergang von Substrat zur Viellagenschicht, lässt sich eine stärkere Ausprägung des wellenförmigen Charakters für weiter vom Substrat entfernte Bereiche ableiten. Dies kann durch das in Abbildung 5.29 **c** dargestellte TEM-Hellfeld-Bild in der Mitte der Viellagenschicht bestätigt werden. Demnach kommt es hier teilweise zum Kontakt gleichartiger Lagen. Die in Abbildung 5.30 dargestellten SAED-Beugungsmuster belegen die Nanokristallinität der abgeschiedenen Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Doppellagendicke. Dies wird durch das Vorhandensein mehrerer individueller Beugungsringe gezeigt. Einige dieser Ringe sind lediglich schwach ausgeprägt und unscharf. Dies trifft insbesondere auf die beiden inneren Beugungsringe zu, die sich teilweise überlappen. Die weiter außen liegenden Ringe können den jeweiligen Phasen Al und Ru zugeordnet werden, wie sie in Abbildung 5.30 **b** indiziert sind. Aus den vorhandenen Analysen lässt sich also ein polykristallines, nanoskaliges Gefüge mit gestörter Schichtstruktur der hdp Ru-Phase sowie der kfz Al-Phase schlussfolgern.

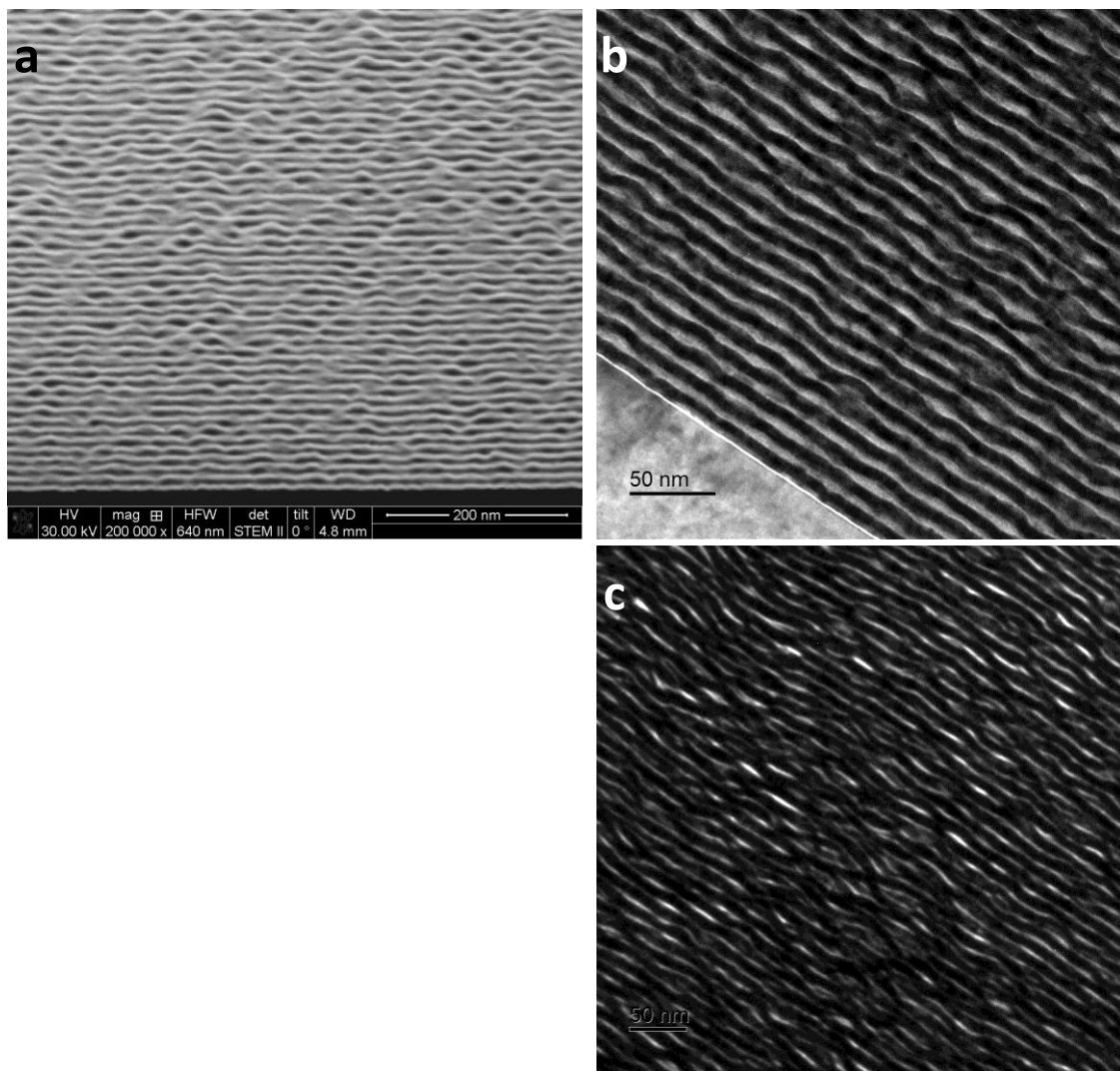


Abbildung 5.29: **a** HAADF STEM-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang und **b** TEM Hellfeld Abbildung Schicht/Substrat-Übergang am Übergang von Substrat zur Schicht und **c** in der Mitte der Schicht einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm (nach [199])

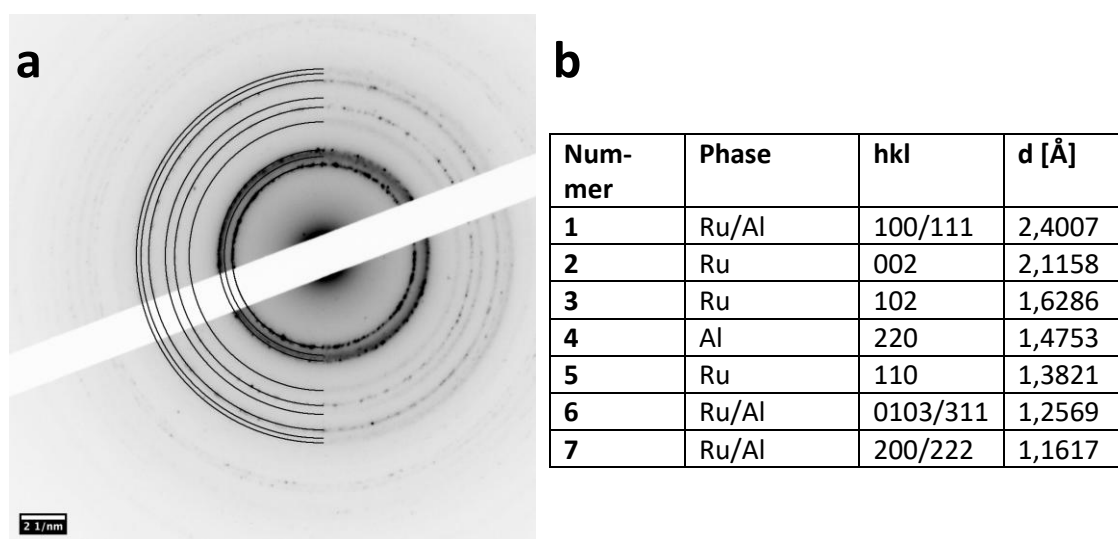


Abbildung 5.30: a SAED-Analyse einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])

TEM-Untersuchung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Doppellagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 400 °C

Die in Abbildung 5.31 dargestellte Viellagenschicht im Querschnitt zeigt das mikrostrukturelle Gefüge einer Probe mit einer Doppellagendicke von 10 nm, welche bei einer Temperatur von 400 °C wärmenachbehandelt wurde. Das HAADF-STEM-Bild in Abbildung 5.31 a demonstriert die sequenzielle, periodische Anordnung von zwei unterschiedlichen Phasen, was auf eine Viellagenschichtstruktur hinweist. Eine detailliertere Analyse der Phasenzusammensetzung dieser Schichten ist nicht möglich. Es lässt sich jedoch ableiten, dass aufgrund des Massenkontrasts die helleren Schichten einen höheren Ru-Gehalt aufweisen sollten. Eine detailliertere Betrachtung der Schichtstruktur ist anhand des TEM-Hellfeldbildes in Abbildung 5.31 b möglich. In dieser Abbildung können die einzelnen Schichten einer Ru-reichen Phase (dunkel) und einer zweiten Phase (hell) in einer periodischen Anordnung voneinander unterschieden werden. Allerdings kann anhand der TEM-Abbildung keine Aussage über die Bildung einer intermetallischen Phase getroffen werden. Diese Situation wird jedoch durch das in Abbildung 5.32 dargestellte Elektronenbeugungsmuster und deren Indizierung weiter aufgeklärt. Es lassen sich mehrere Beugungsringe geringerer Intensität sowie zwei überlappende Ringe höherer Intensität beobachten. Die in Abbildung 5.32 a dargestellten Beugungsringe lassen sich sowohl der Ru-Phase als auch der RuAl-Phase zuordnen, wie in der Tabelle neben Abbildung 5.32 b angegeben. Dies demonstriert, dass die angestrebte RuAl-Phase bereits bei einer Temperatur von 400 °C die Keimbildung durchlaufen hat und wächst, während die übrigen Ru-Körner noch in ihrer elementaren Form koexistieren. Die inhomogene Intensitätsverteilung der Beugungsringe 2, 3 und 5 lässt den Schluss zu, dass sowohl in der Ru-Phase als auch in der RuAl-Phase eine leichte Vorzugsorientierung vorhanden ist. Vergleicht man dies mit den zuvor betrachteten Proben mit einer Doppellagendicke mit 160 und 40 nm (und insbesondere mit den dort identifizierten intermetallischen Phasen RuAl_2 und RuAl_6) kann in der Schicht mit 10 nm Doppellagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 400 °C definitiv keine intermediäre Ru_xAl_y Phase nachgewiesen werden.

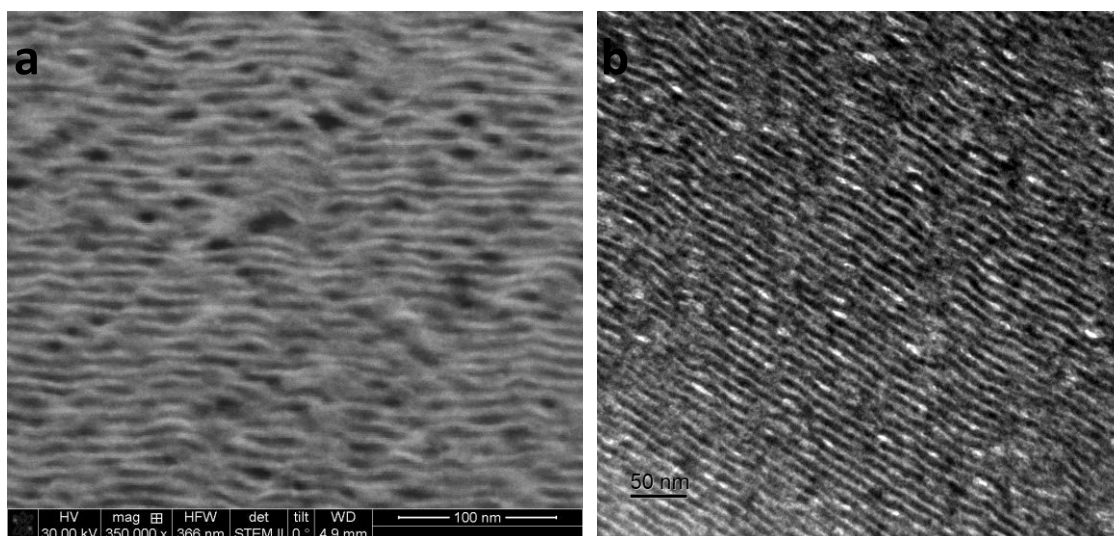


Abbildung 5.31: a HAADF STEM-Abbildung und b TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm die bei 400 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])

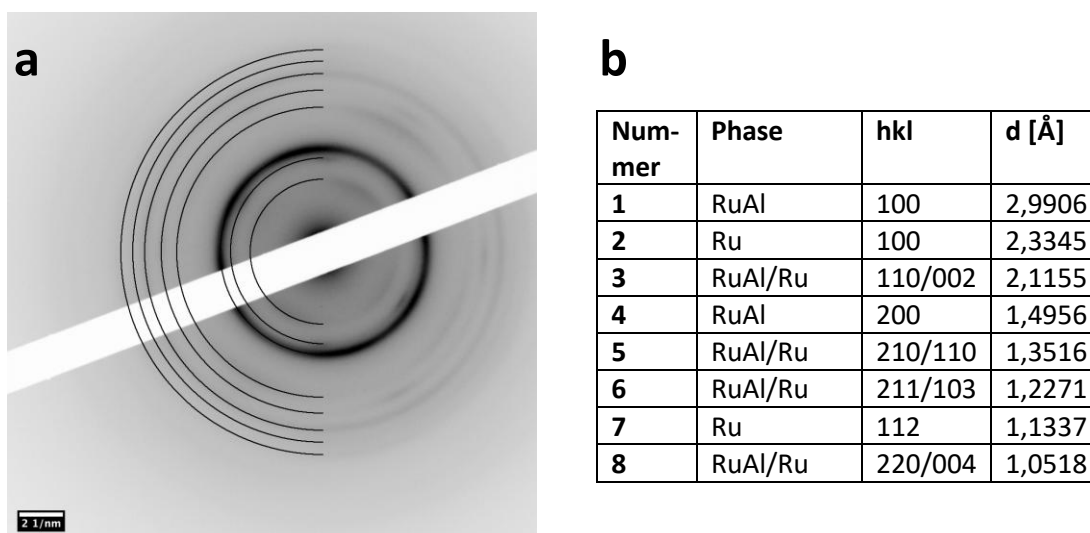


Abbildung 5.32: a SAED-Analyse einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm wärmebehandelt bei 400 °C b Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])

TEM-Untersuchung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Doppellagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 650 °C

Die Ergebnisse der TEM-Analyse der bis zu einer Temperatur von 650 °C geglühten Probe mit einer Doppellagendicke von 10 nm sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Das HAADF-STEM-Bild eines Schichtquerschnittes in Abbildung 5.33 a demonstriert eine homogene Mikrostruktur der wärmebehandelten Viellagenschicht, die sich von den zuvor betrachteten Lagerstrukturen signifikant unterscheidet. In einigen Bereichen ist eine leichte Fluktuation des Z-Kontrasts zu verzeichnen, zudem sind mehrere dunklere Bereiche erkennbar. Es ist offensichtlich, dass die Viellagenstruktur nicht mehr existent ist. Da in der HAADF-Aufnahme neben dem Massenkontrast auch Beugungserscheinungen für die Kontrastierung verantwortlich sind, kann hier von RuAl-

Körnern in unterschiedlicher Orientierung ausgegangen werden. Die TEM-Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 5.33 **b** zeigt die Resultate der Wärmebehandlung hinsichtlich der Mikrostruktur bei höherer Vergrößerung genauer. Es lassen sich mehrere sphärische Körner mit unterschiedlichen Durchmessern bis zu 30 nm ausmachen, die in eine heller kontrastierte Matrix eingebettet sind. Somit lässt sich ableiten, dass zwischen dem Zustand bei einer Glüh Temperatur von 400 °C und dem hier dargestellten Zustand bei 650 °C ein schnelles Kornwachstum sowie die vollständige Umwandlung in die RuAl-Phase stattgefunden haben muss. Die Beugungsmuster der SAED-Analyse der geglühten Dünnschicht sind in Abbildung 5.34 **a** dargestellt. Hierbei werden zwei Beugungsringe mit niedrigen Beugungswinkeln beobachtet, die eine hohe Intensität aufweisen. Zudem erscheinen sie segmentiert. Dies lässt den Schluss zu, dass die erhaltene RuAl-Dünnschicht nach der Wärmebehandlung eine Vorzugsorientierung aufweist. Bei höheren Beugungswinkeln lassen sich mehrere Beugungsringe mit geringerer Intensität ausmachen, die nur teilweise eine Segmentierung aufweisen. Die eindeutige Zuordnung aller Beugungsringe zur RuAl-Phase erfolgt anhand der in Abbildung 5.34 **b** dargestellten Indizierung.

Es liegt demnach ein einphasiges Gefüge der B2-RuAl-Phase mit globularer Kornstruktur vor, was eine homogene Mikrostruktur im Querschnitt aufweist. Diese unterscheidet sich von den Ergebnissen der RuAl-Einlagenschichten mit stengelförmiger Struktur (siehe Kapitel 5.2) sowie dem heterogenen Gefüge, der wärmebehandelten Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 40 nm.

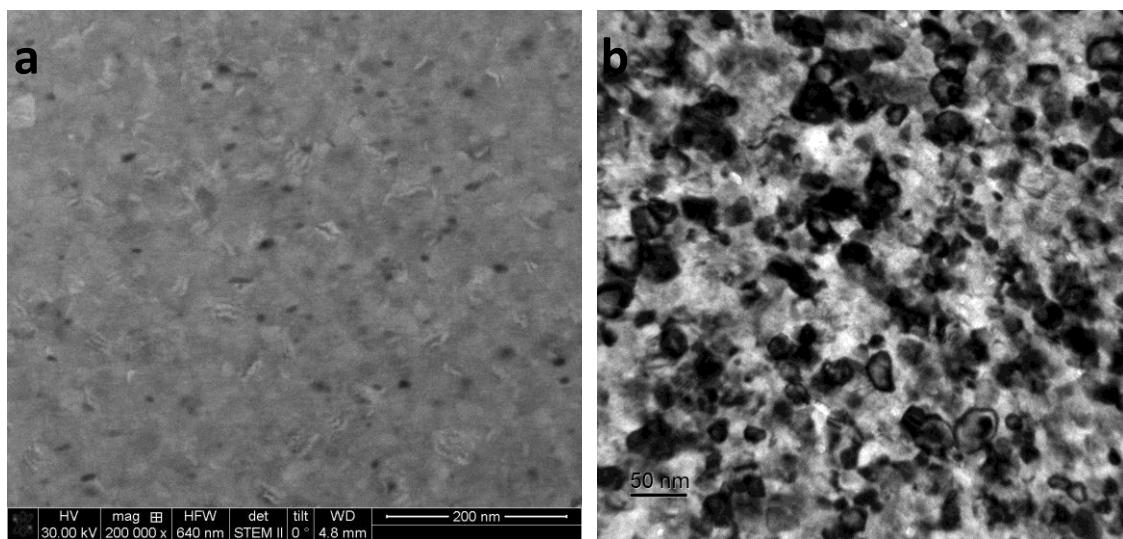
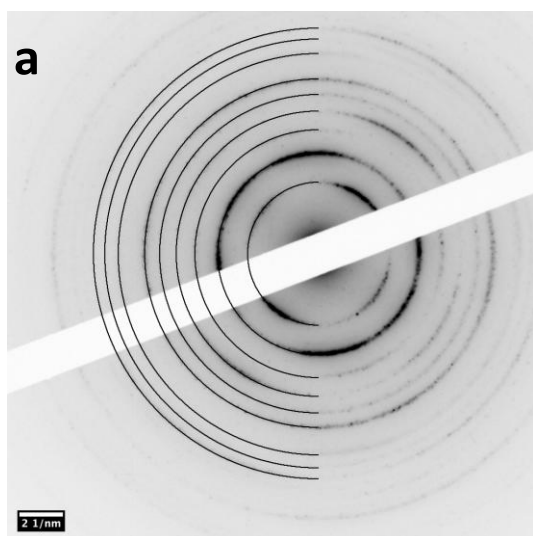


Abbildung 5.33: **a** HAADF STEM-Abbildung und **b** TEM Hellfeld Abbildung einer Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm die bei 650 °C wärmebehandelt wurde (nach [199])



b

Num- mer	Phase	hkl	d [Å]
1	RuAl	100	3,0434
2	RuAl	110	2,1675
3	RuAl	111	1,7594
4	RuAl	200	1,5317
5	RuAl	210	1,3688
6	RuAl	211	1,2496
7	RuAl	220	1,0875
8	RuAl	300	1,0235
9	RuAl	310	0,9683

Abbildung 5.34: **a** SAED-Analyse eine Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm wärmenachbehandelt bei 650 °C **b** Indizierung der Beugungsringe vom Zentrum nach außen (nach [199])

5.4 Thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten

Im vorherigen Abschnitt der Beschreibung der thermisch induzierten Phasenbildung in binären Ru/Al-Viellagen-Dünnschichten konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit der Doppellagendicke eine Steuerung der auftretenden Phasensequenz erzielt werden kann. Demnach kann für geringe Werte der Doppellagendicke und den somit definierten Randbedingungen für den chemischen Gradienten eine direkte Bildung der B2 RuAl-Phase induziert werden, wobei die Nukleation der B2 Phase zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Basierend auf diesen Aussagen leitet sich eine interessante Arbeitshypothese ab, die besagt, dass dieses Prinzip der gesteuerten Phasenbildung auch auf ternäre (und höhere) Systeme im Sinne der Ausbildung neuer intermetallischer Legierungen in B2 Struktur angewendet werden kann. Es ist demnach von Relevanz, die Empfindlichkeit eines solchen binären Systems gegenüber der Einführung einer zusätzlichen Lage eines dritten Elements in eine sich wiederholende, periodische ABC-Sequenz zu untersuchen. Bei der Auswahl möglicher ternärer Legierungselemente in Kapitel 2.5.5 liegt der Schwerpunkt auf den Löslichkeiten in der RuAl-Phase sowie der Bildung möglicher weiterer Phasen in den binären Teilsystemen oder auch möglicher ternärer Phasen. Weiter wurde der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, sowie der Korrosionsbeständigkeit der synthetisierten Produkte erörtert. Unter diesen Gesichtspunkten wurden in dieser Arbeit drei mögliche Legierungspartner identifiziert: Hafnium, Chrom und Kupfer. Hafnium bietet als hochschmelzendes Refraktärmetall dabei vor allem im Bereich der Phasenbildung interessante Eigenschaften und kann gleichzeitig als reaktionsträges Element eine Diffusionsbarriere im System darstellen. Theoretische Berechnungen nach der BFS-Methode (Bozzolo-Ferrante-Smith-Methode siehe Kapitel 2.5.5) zeigen für eine einphasige Legierungsbildung mit Hafnium eine Präferenz für die Besetzung von Gitterplätzen auf beiden Untergittern der RuAl-Phase, sodass sowohl Al als auch Ru substituiert werden können. Da der Al-Gehalt maßgeblich die Korrosionsbeständigkeit der RuAl-Phase beeinflusst, wurde dieser in den ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten konstant bei 50 at. % gehalten und es wurde dementsprechend Ru partiell durch Hf ersetzt (siehe Kapitel 4.1.3). Aufgrund der nur sehr spärlich vorhandenen Literatur an experimentellen Untersuchungen sowie thermodynamischen Datensätzen, ist nur wenig über eine mögliche B2-(Ru,Hf)Al-Phase im ternären System bekannt. Die maximale Löslichkeit von Hf in einer $(\text{Ru}_x\text{Hf}_{1-x})\text{Al}$ -Phase bei einer Temperatur von 800 °C beläuft sich laut Kubaschewski auf ca. 7 at. %. Dagegen zeigen die beiden isostrukturellen Phasen RuAl und RuHf eine durchgängige Löslichkeit. Eine Substitution im Viellagenverbund von 10 at. % des Ru-Gehalts durch Hf (entsprechend einer Gesamtkonzentration von 5 at. % Hafnium) liegt dementsprechend noch innerhalb der Löslichkeitsgrenze für Hafnium in der RuAl-Phase bei 800 °C, um ein einphasiges Gefüge in der B2-Struktur zu synthetisieren. Es existieren jedoch keine Daten über die Löslichkeit bei Raumtemperatur, welche aus thermodynamischer Sicht geringer ausfallen dürfte. Gleichzeitig weist Hf verglichen mit Ru (134 pm) einen deutlich größeren Atomradius von 159 pm auf, wonach die Substitution von Ru durch Hf, mit Gitterspannungen und Anpassungseffekten verbunden sein dürfte.

Bezogen auf die Phasenbildung zeigen im binären Ru/Al-System die Viellagenschichten mit 160 nm, 40 nm und 10 nm Doppellagendicke die deutlichsten Unterschiede in der Phasensequenz während einer thermischen Nachbehandlung. Aus diesem Grund wurden für eine detaillierte Analyse der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Systemen diese Abmessungen der Wiederholeinheiten übernommen und ausgewertet. Die verwendeten prozentualen Anteile der Elemente im Schichtaufbau und die daraus resultierenden Einzellagendicken sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Der sich daraus ergebende Aufbau einer Modulationsperiode ist in Abbildung 5.35 zur Verdeutlichung der Wachstumsbedingungen abgebildet. Weitere Informationen über die experimentelle Schichtabscheidung der Viellagenschichten sind in Kapitel 4.1.3 erläutert.

Tabelle 5-1: Experimentelle Lagendicken innerhalb einer Modulationsperiode in Viellagenschichten des Systems Hf/Ru/Al

Dreilagendicke	Ru-Substitution	Al-Lage [nm]	Hf-Lage [nm]	Ru-Lage [nm]
160nm	10 at. %	88,1	11,1	60,8
40nm	10 at. %	22,0	2,8	15,2
10nm	10 at. %	5,5	0,7	3,8



Abbildung 5.35: schematischer Aufbau einer periodischen Wiederholeinheit mit Dreilagendicke λ im System Hf/Ru/Al

5.4.1 Mikrostruktur der ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand

Die Resultate der binären Ru/Al-Systeme demonstrieren, dass die Mikrostruktur der Viellagenstrukturen nach der PVD-Abscheidung eine signifikante Rolle für die Phasenbildung in der nachfolgenden Wärmenachbehandlung einnimmt. Hafnium kristallisiert für gewöhnlich in einer hexagonal dichtest gepackten Struktur (Raumgruppe P63/mmc) und ist damit isostrukturell zur kristallographischen Struktur der Ru-Schichten. Demnach sind für das Wachstum von Ru auf Hf Anpassungseffekte zu berücksichtigen, da eine Abweichung von ca. 15 % für den Gitterparameter a vorliegt. In diesem Kontext ist die Dicke der Zwischenlage als ein Faktor zu betrachten, der die kristalline Ausbildung der Hf-Phase beeinflusst. Der c-Achsen-Gitterparameter von 0,5058 nm, der im Bereich der Lagendicke der Hf-Lage in der kleinsten untersuchten Modulations-Periode von 10 nm liegt, ist hierbei von Relevanz. Für eine Dreilagendicke von 40 nm

entspricht dies etwa 5 Elementarzellen der Hf-Phase, während es bei 160 nm etwa 20 Elementarzellen sind. In Abbildung 5.36 ist das Röntgenbeugungsdiffraktogramm einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Substitution von 10% des Ru-Anteils durch Hf und einer Freilagen-Dicke von 160 nm im Ausgangszustand abgebildet. Diese Schicht weist hier eine polykristalline und mehrphasige Konstitution auf. Das Röntgenbeugungsdiffraktogramm zeigt deutlich ausgeprägte Beugungsreflexe der kubisch flächenzentrierten Al-Phase sowie der Ru- und Hf-Phasen mit hexagonal dichtest gepackter Struktur. Besonders auffallend ist hier das Ausbleiben von Beugungsreflexen, welche für das binäre Ru/Al-Viellagenschichten mit 160 nm Doppellagendicke detektiert werden (vgl. Abbildung 5.16). Im vorliegenden Fall zeigen sich für die Ru-Phase lediglich Beugungsreflexe der (002) und der korrespondierenden (004)-Netzebenen, was auf eine ausgeprägte Vorzugsorientierung der Ru-Lagen hinweist. Ein vergleichbares Phänomen zeigt sich auch für die Al-Phase, für welche sich nur Beugungsreflexe der (111)- und der zugehörigen (222)-Netzebenen detektieren lassen. Darüber hinaus zeigen sich Beugungsreflexe der hexagonalen Hf-Lage, welche ähnlich der hdp Ru-Phase mit einer Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen vorliegt. Ebenfalls detektieren lässt sich ein schwach ausgeprägter Beugungsreflex geringer Intensität bei einem Winkel 2-Theta von $36,8^\circ$. Dieser kann der (101)-Netzebene des Hf zugeordnet werden, was für Hf auf eine polykristalline Lagenstruktur mit Vorzugsorientierung schließen lässt (Referenz: ICDD PDF Hf 00-038-1478).

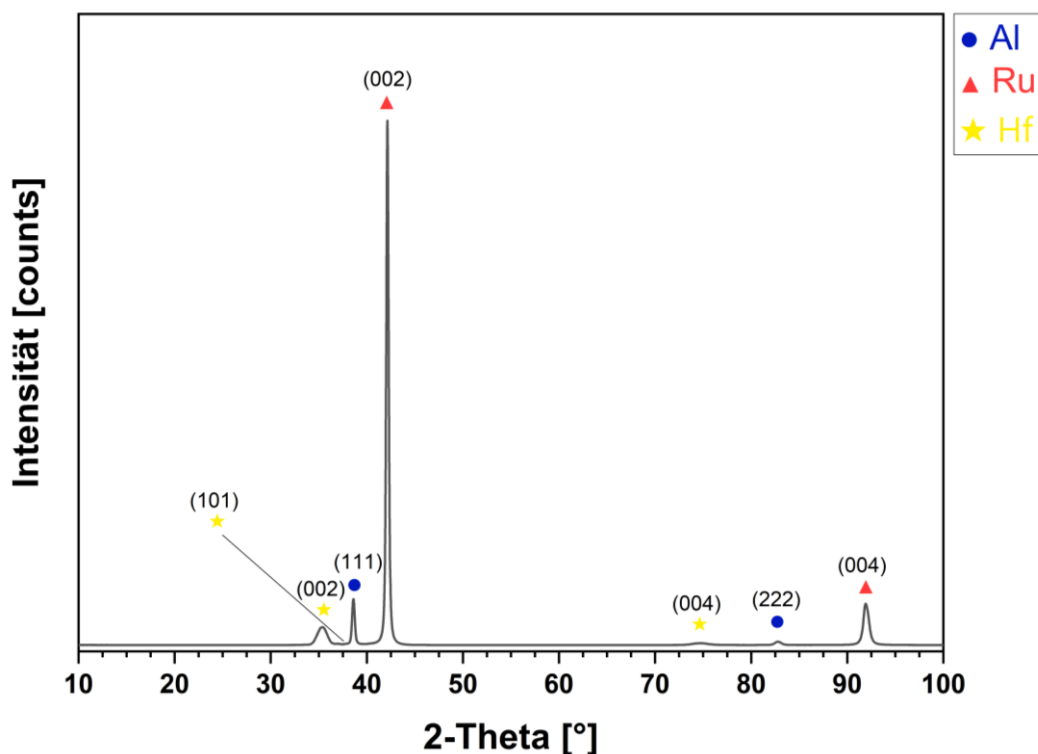


Abbildung 5.36: Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der jeweiligen Lagenmaterialien wird mittels einer röntgenographischen Texturanalyse weiter untersucht. Die winkelabhängige Messung der

Intensitätsverteilung der Beugungsreflexe ist in Abbildung 5.37 dargestellt. Die Polfigur der (111)-Netzebene der kfz Al-Phase in Abbildung 5.37 **a** zeigt eindeutige Charakteristika einer deutlichen Vorzugsorientierung entlang der Schichtnormalen mit nur geringen Abweichungen hinsichtlich der Orthogonalität von ca. 2° . Eine sehr ähnliche Aussage ergibt sich auch für die Polfigur der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase in Abbildung 5.37 **b** sowie für die Polfigur der (002)-Netzebene der hdp Hf-Phase in Abbildung 5.37 **c**. Die hohe Poldichte bei geringen Kippwinkeln (ψ -Achse) verdeutlicht die hohe Stringenz der Texturierung entlang der Schichtnormalen. Die leichte Verkipfung der Orientierung lässt sich auf die Probenposition im Verhältnis zu den Kathoden während der Schichtabscheidung zurückführen. Die Wachstumsbedingungen der jeweiligen schichtbildenden Teilchen auf der darunterliegenden Lage des Viellagenverbunds scheinen demnach stark durch die eingefügte Hf-Lage beeinflusst. Verglichen mit den Ergebnissen der binären Ru/Al-Viellagenschichten zeigen sich hier deutlich ausgeprägtere Vorzugsorientierungen und damit Änderungen der Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen der jeweiligen Lagenmaterialien während des Beschichtungsprozesses.

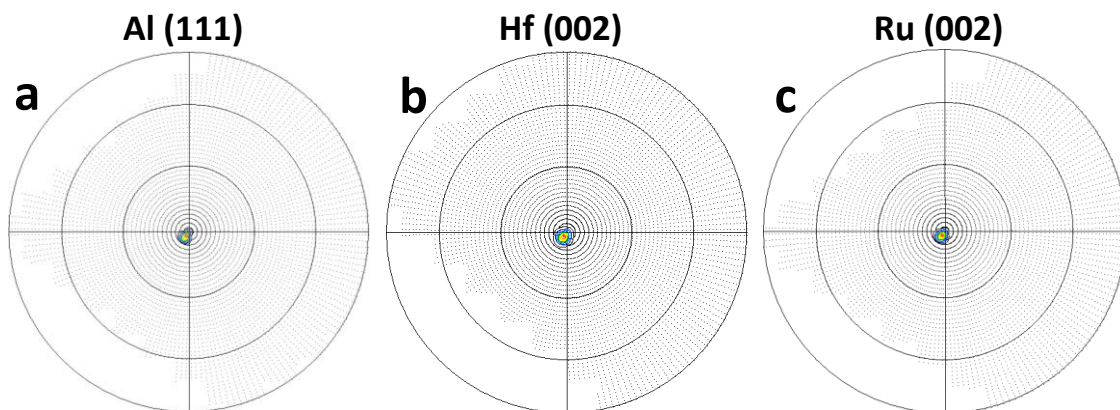


Abbildung 5.37: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebene der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebene der hdp Hf-Phase und **c** der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase

Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit 40 nm Dreilagendicke

Verringert man die Dreilagendicke auf 40 nm, verändert man den vorliegenden Grundzustand deutlich mit Hinblick auf die Röntgenbeugungsanalyse. Am deutlichsten ist dies am Ausbleiben von ausgeprägten Röntgenbeugungsreflexen der Hf-Phase in Abbildung 5.38 für eine derartige Schicht zu erkennen. Eindeutig zuordnen lassen sich hier die Beugungsreflexe der (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase sowie der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase. Überlagert mit dem Beugungsreflex der (111)-Netzebene der Al-Phase zeigt sich ein Beugungsreflex zwischen 33° und 42° mit sehr hoher Halbwertsbreite von ca. 6° 2-Theta, welcher anhand der Reflexlage zur hdp Hf-Phase mit nanokristalliner Mikrostruktur zugeordnet werden kann, aber aufgrund fehlender weiterer Beugungsreflexe nicht zweifelsfrei aufzuklären ist. Zusätzlich treten noch weitere nicht indizierbare Beugungsreflexe auf, welche keiner Phase zugeordnet werden können. Diese weisen mehrere Interferenzwinkel unterhalb sowie einen einzelnen oberhalb der (002)-Beugungsreflexion der Ru-Phase auf und werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Aufgrund

des periodischen Abklingens der Intensität dieser Beugungsreflexe ober- und unterhalb des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase, handelt es sich hier mit großer Wahrscheinlichkeit um sogenannte Satellitenreflexe, welche durch Beugungserscheinungen am Lagenaufbau der Viel-lagenarchitektur hervorgerufen werden.

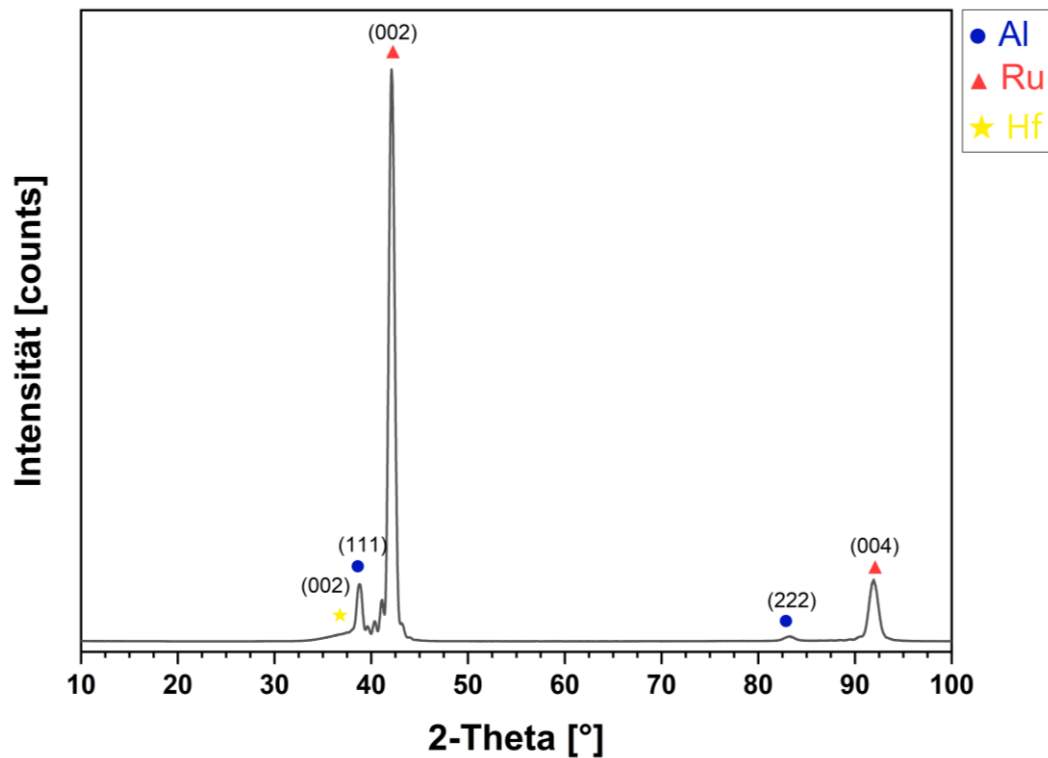


Abbildung 5.38: Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase

Eine detaillierte Analyse des zuvor dargestellten Diffraktogramms bei geringeren Intensitäten, wie in Abbildung 5.39 dargestellt, ermöglicht eine präzisere Interpretation der beobachteten Phänomene. Hier zeigen sich deutlich jeweils mehrere Reflexionen mit relativ gesehen geringerer Intensität, welche bei Winkeln unterhalb der beiden Ru-Reflexe auftreten und dabei zunehmend geringere Intensitäten mit Abstand zu den Ru-Reflexen aufweisen (in Abbildung 5.39 mit einem S markiert). Der Ursprung dieses Beugungseffektes liegt in der periodischen Anordnung der Lagenstruktur im Nanometer-Bereich, wodurch zusätzliche Streuebenen und sogenannte „Satellitenreflexe“ auftreten. Der physikalische Ursprung der Satellitenpeaks liegt in der konstruktiven Interferenz der gestreuten Röntgenstrahlen an den Grenzflächen der periodischen Viellagenschichten. Dies deutet wiederum auf sehr scharfe Grenzflächen und eine ebene Lagenstruktur hin, da nur für diesen Fall die Grundvoraussetzungen für diesen Effekt erfüllt sind.

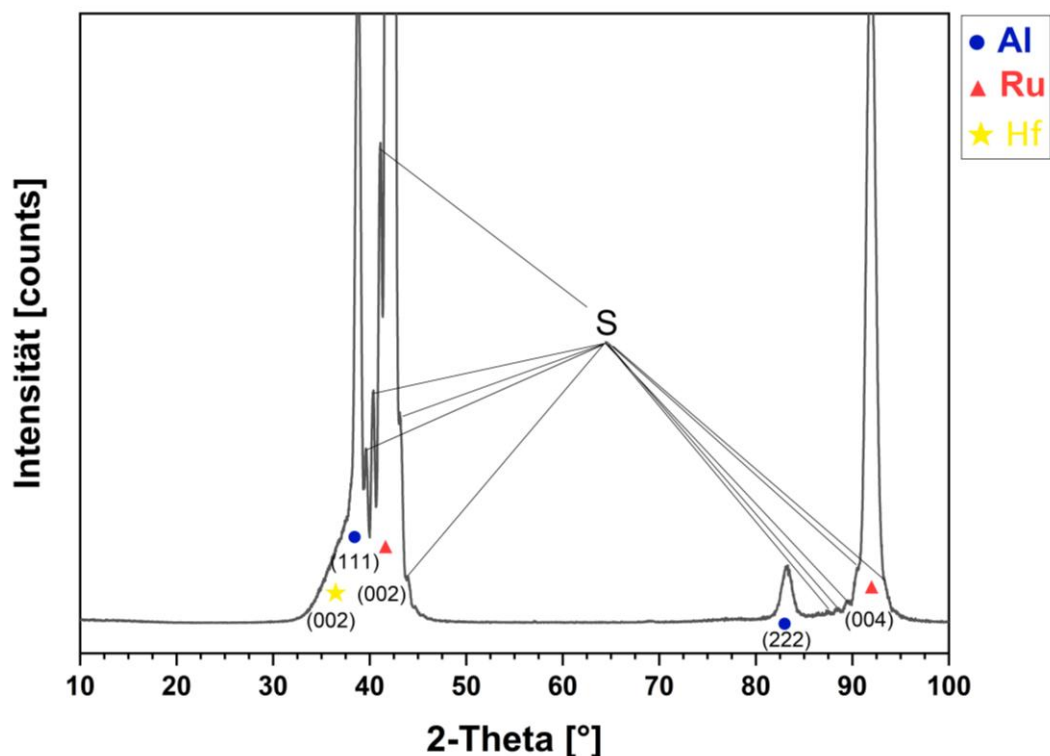


Abbildung 5.39: Röntgendiffraktometrie bei niedrigen Intensitäten der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die Beurteilung der Ausbildung einer Vorzugsorientierung der individuellen Lagenmaterialien mittels der röntgenographischen Aufnahme von Polfiguren in Abbildung 5.40 ergibt ein vergleichbares Ergebnis zu den zuvor betrachteten Viellagenschichten mit 160 nm Dreilagendicke. Die Analyse des Beugungsreflexes der (111)-Netzebene der Al-Phase ist in Abbildung 5.40 **a** dargestellt und zeigt eine hohe Poldichte im Zentrum, wonach hier keine Verkippung der Vorzugsorientierung relativ zur Oberflächennormalen vorliegt. Da die Intensität schon bei kleinen Kippwinkeln stark abnimmt, ist von einem sehr periodischen Lagenaufbau auszugehen, wodurch das Wachstum der Vorzugsorientierung senkrecht zur Substratoberfläche, beziehungsweise der Keimlage (Ru) gefördert wird. Für die (002)-Netzebene der hexagonalen Ru-Phase zeigt die Polfigur ein vergleichbares Ergebnis (siehe Abbildung 5.40 **b**). Demnach bildet sich eine deutliche Vorzugsorientierung normal zu den Basalebenen der hexagonalen Struktur. Zusätzlich wurde eine Polfigur des Satellitenreflexes bei $46,36^\circ$ untersucht, was in Abbildung 5.40 **c** gezeigt ist. Die erhaltene Polfigur gleicht derer der Beugungsreflexe der (002)-Ru und der (111)-Al-Phase.

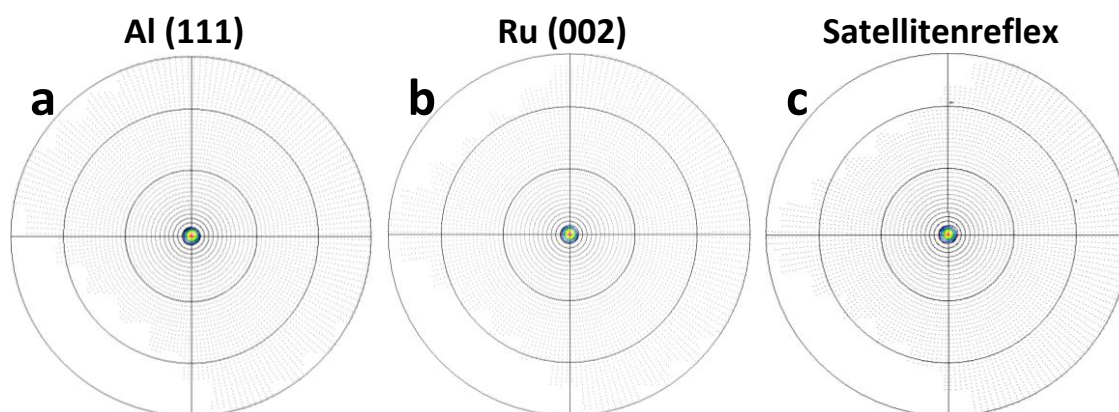


Abbildung 5.40: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase und **c** des Satellitenreflexes bei $46,36^\circ$

Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit 10 nm Dreilagendicke

Für eine Viellagenschicht mit der kleinsten Dreilagendicke von 10 nm ist das Ergebnis der XRD-Analyse in Abbildung 5.41 gezeigt. Vergleicht man dieses mit dem Ergebnis der korrespondierenden binären Ru/Al-Viellagenschichten mit der gleichen Abmessung der Wiederholeinheit in Abbildung 5.28, so lassen sich Parallelen hinsichtlich der Mikrostruktur erkennen. Es zeigen sich mehrere Beugungsreflexe mit sehr breiter FWHM, was auf eine nanokristalline Mikrostruktur schließen lässt. Diese können der (111)-Netzebene der kfz Al-Phase sowie den (002)-, (103)-, (112)- und (004)-Netzebenen der hdp Ru-Phase zugeordnet werden. Die für den Dreilagen-Aufbau mit einer Wiederholperiode von 40 nm gezeigten Satellitenreflexe treten hier nicht auf und es werden keine Beugungsreflexe der hdp Hf-Phase detektiert.

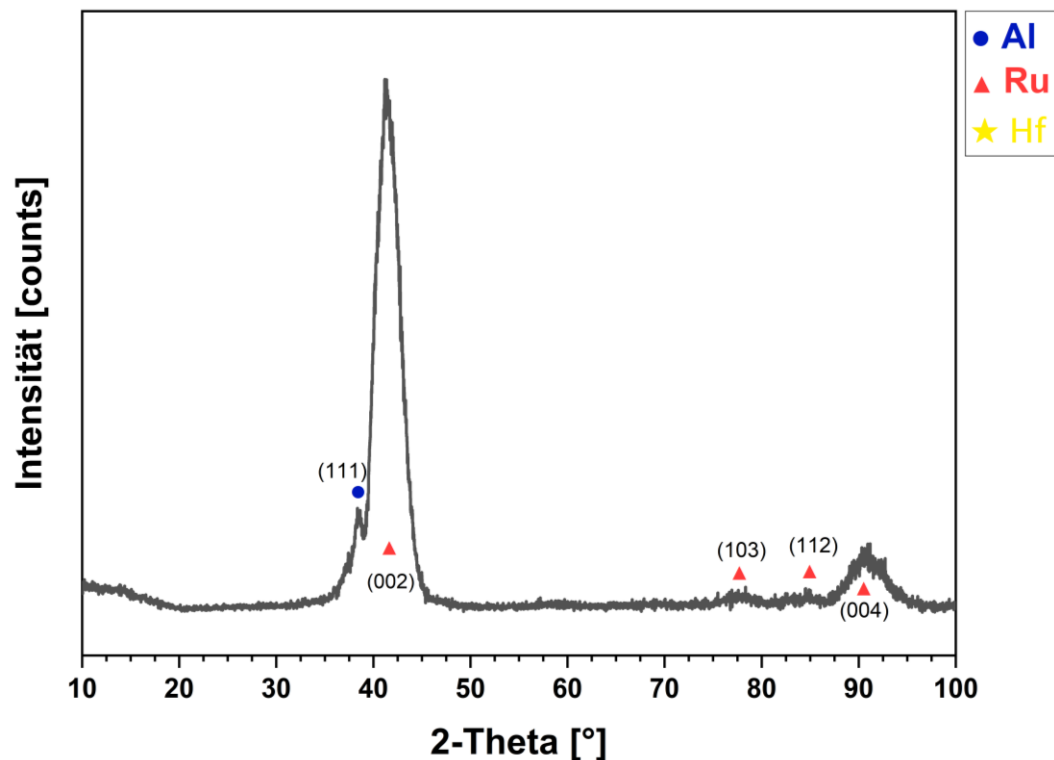


Abbildung 5.41: Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Hf Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sowie die korrespondierenden Referenzwerte der hdp Ru- und Hf-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die Polfiguren der Beugungsreflexe mit der geringsten Indizierung jeder Phase (kfz Al, hdp Hf und hdp Ru) sind in Abbildung 5.42 dargestellt, wobei für Hf der theoretische Wert der Reflexlage angenommen wurde. Hier zeigt sich wiederum die starke Vorzugorientierung der kubischen Al-Phase der (111)-Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche (siehe Abbildung 5.42 a). Im Vergleich zu den beiden Systemen mit einer größeren Dreilagendicke im System Hf/Ru/Al ist der Abfall der Intensitäten für eine Verkippung um ψ wesentlich flacher. Das gleiche lässt sich auch für die zweidimensionale Polfigur der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase in Abbildung 5.42 c zeigen, wonach zwar eine Vorzugsorientierung beobachtet werden kann, die jedoch keine hohe Stringenz aufweist. Die Polfigur des (002)-Beugungsreflexes der Hf-Phase zeigt keine eindeutige Ausprägung, wonach hier von einem amorphen Zustand ausgegangen werden kann.

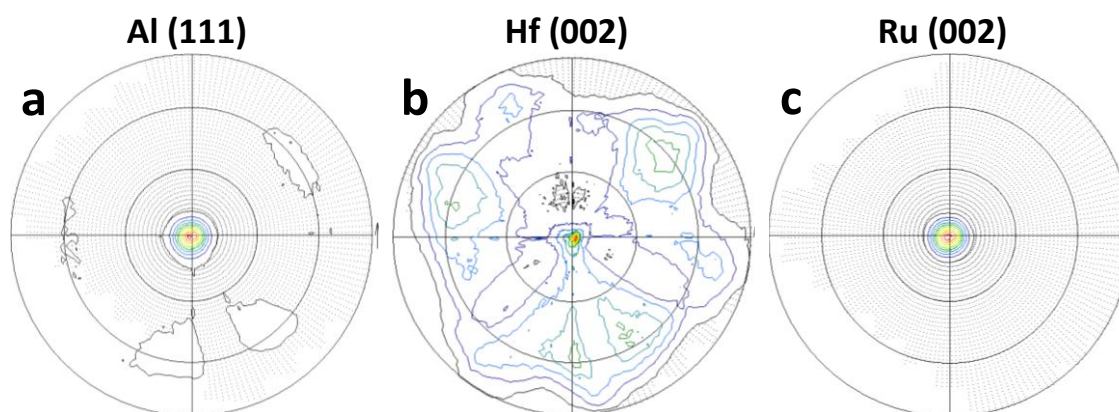


Abbildung 5.42: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase **b** der theoretischen Reflexlage (002)-Netzebenen der hdp Hf-Phase und **c** der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase

5.4.2 Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten

Die aus dem binären Ru/Al-System abgeleitete Systematik der Phasenbildung unter Wärmeeinfluss, dient als Grundlage für die im Folgenden, anhand der gleichen Analysemethoden, untersuchten Schichtkonzepte im ternären Hf/Ru/Al-System. Die Wärmenachbehandlung wird bis zu einer Temperatur von 1000 °C durchgeführt, was auf die teilweise unvollständige Umwandlung im binären System zurückzuführen ist. Hf ist ein vergleichsweise reaktionsträges Element mit hohem Schmelzpunkt, wodurch in den Hf-legierten Viellagenschichten unter den gewählten Bedingungen der Wärmenachbehandlung eine verzögerte Phasenbildung erwartet werden könnte. Ein weiterer Aspekt ist die Auswirkung der deutlichen Vorzugsorientierung der jeweiligen Lagenwerkstoffe und deren Einfluss in Form von Kohärenzspannungen, Orientierungen und Defekten auf den Stofftransport und somit die Phasenbildung in den unterschiedlichen Viellagenarchitekturen.

5.4.2.1 Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit 160 nm Dreilagendicke

Die Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 160 nm sind im Grundzustand kristallin und zeigen eine deutlich ausgeprägte Vorzugsorientierung aller konstituierender Elemente (vgl. Kapitel 5.4.1). Abbildung 5.41 zeigt die Ergebnisse der in-situ HT-XRD-Analysen der wärmebehandelten Schichten, auch im Vergleich zu diesem Grundzustand. Offensichtlich bleibt dieser Gefügestand bis zu einer Temperatur von 300 °C stabil, wobei es zu kleineren Verschiebungen der Reflexlagen kommt, was im Folgenden genauer betrachtet werden soll. Bei einer Wärmebehandlung oberhalb dieser Temperatur, bei 350 °C (und bis zu einer Temperatur von 600 °C) ist ein deutlicher Rückgang der integralen Intensitäten der Beugungsreflexe der Al- sowie der Hf-Phase zu erkennen, wobei die Intensitäten der Beugungsreflexe der Ru-Phase keine deutlichen Änderungen aufweisen.

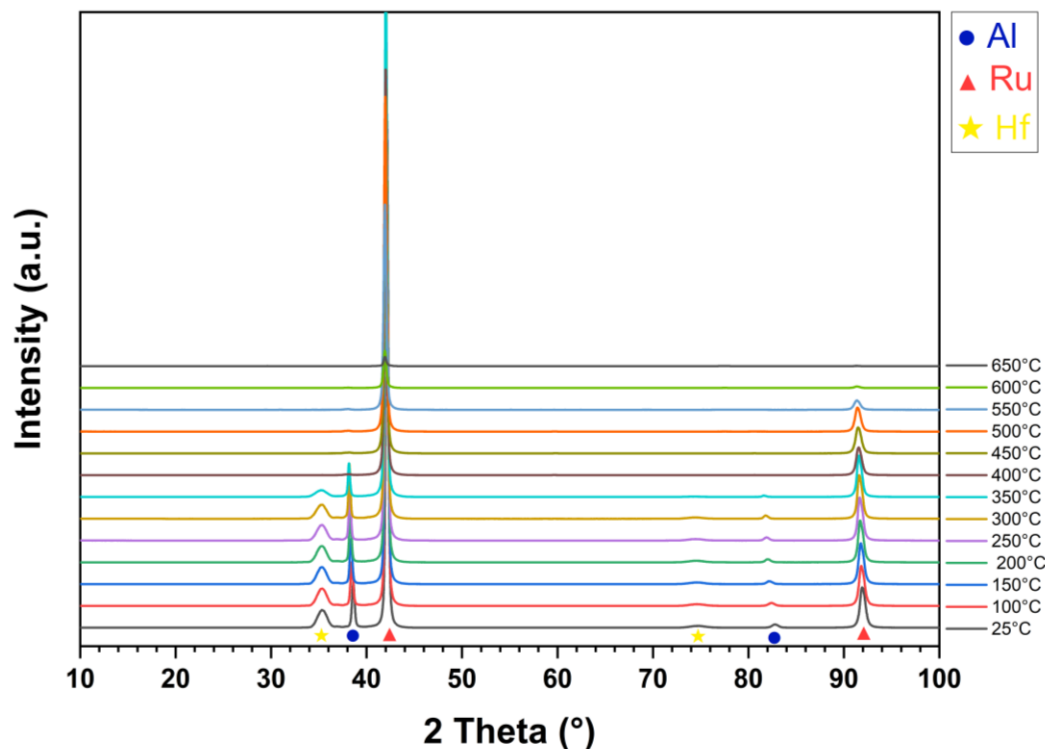


Abbildung 5.43: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Eine detailliertere und differenziertere Betrachtung ist möglich, wenn man in Abbildung 5.44 einen Teil des zuvor gezeigten Diffraktogramms über einen kleineren Bereich des Beugungswinkels (von 10° bis 70°) betrachtet und Beugungsreflexe geringer Intensitäten berücksichtigt: es lassen sich so zusätzliche Beugungsreflexe identifizieren. Dies zeigt sich in einem schwach ausgeprägten Beugungsreflex bei 2-Theta = 59,7° bei 350 °C. Dieser Beugungsreflex zeigt bei einer höheren Wärmebehandlungstemperatur von 400 °C eine höhere Intensität, nimmt jedoch bei einer Wärmebehandlung bei 450 °C wieder ab und bei einer Wärmebehandlung bei 550 °C ist dieser Beugungsreflex nicht mehr detektierbar. Ähnlich verhält es sich mit einem schwach ausgeprägten Beugungsreflex bei 2-Theta = 31,1°, welcher bei einer Wärmebehandlung bei 400 °C auftritt und ebenfalls bei einer Wärmebehandlung bei 550 °C wieder verschwindet. Dies deutet auf die Bildung einer Zwischenphase hin, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Deshalb sind die Lagen der beiden Beugungsreflexe in Abbildung 5.42 mit einem Fragezeichen markiert und werden in der Diskussion in Kapitel 6 weiter erörtert. Erste Beugungsreflexe, die der B2 RuAl-Phase zugeordnet werden können, treten bei einer Wärmebehandlung von 600 °C auf und sind in Abbildung 5.44 durch die grünen Quadrate bei Beugungswinkeln 2-Theta = 29,55°, 52,67° und 61,37° gekennzeichnet. Darüber hinaus kommt es zu einer Überlagerung des Beugungsreflexes der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase mit dem der (110)-Netzebene der RuAl-Phase, wodurch letzterer hier in der XRD-Analyse nicht explizit nachgewiesen werden kann.

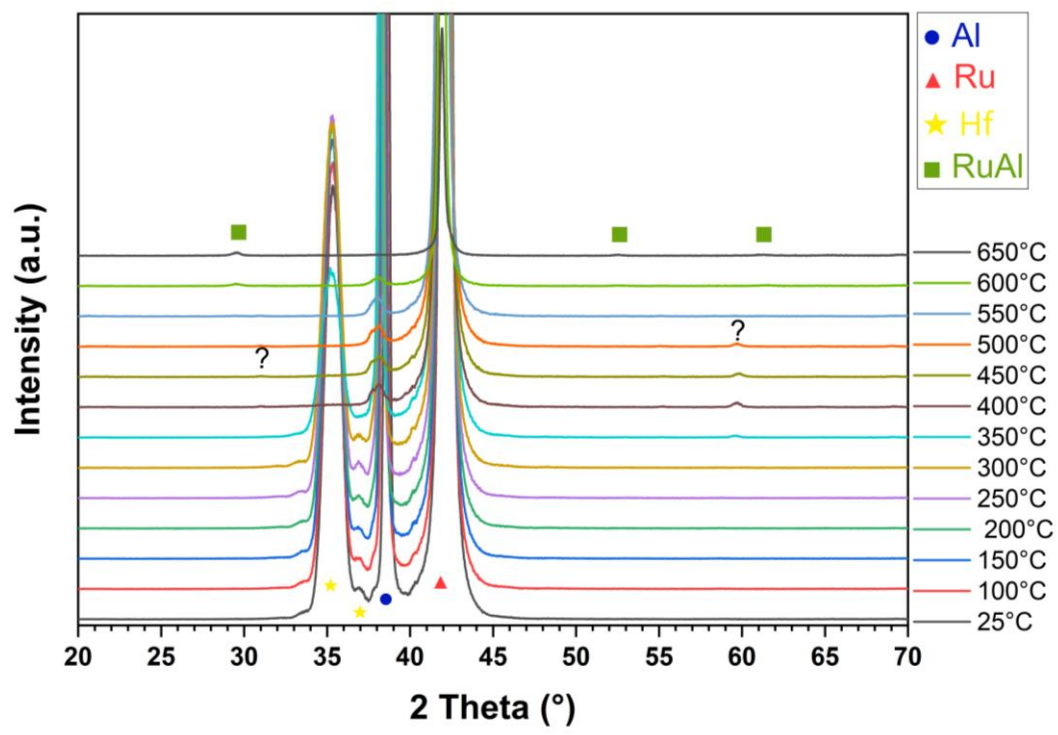


Abbildung 5.44: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht bei niedrigen Intensitäten mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Um die Änderungen der Phasenanteile der konstituierenden Gefügeanteile detaillierter betrachten zu können, sind in Abbildung 5.45 die jeweils intensitätsstärksten Beugungsreflexe der beteiligten Phasen und deren Entwicklung im Kontext der Wärmenachbehandlung zwischen 25 °C und 650 °C dargestellt. Abbildung 5.45 **a** zeigt den Beugungsreflex der (111)-Netzebenen der kubisch-flächenzentrierten Al-Phase. Dieser ist bei Raumtemperatur im Ausgangszustand zu einem höheren Winkel im Vergleich zur Referenz (gestrichelte Linie in der Abbildung) verschoben. Betrachtet man die Reflexform, zeigt sich zunächst eine Verringerung der Halbwertsbreite bei höheren Temperaturen, was auf ein Kornwachstum entlang dieser Orientierung schließen lässt. Ab einer Temperatur von 300 °C nimmt die Intensität des Beugungsreflexes dann deutlich ab und die Halbwertsbreite steigt. Über den Temperaturverlauf eine ferner starke Verschiebung der Reflexlage zu verzeichnen. Von der ursprünglichen 2-Theta-Lage bei 38,65° verschiebt sich der Beugungsreflex mit zunehmender Temperatur zu kleineren Winkeln und liegt bei einer Temperatur von 350 °C bei 38,12°. Oberhalb dieser Temperatur kann der Beugungsreflex nur noch für eine Betrachtung bei sehr geringen Intensitäten nachgewiesen werden. Dies ist in Abbildung 5.45 **b** dargestellt und zeigt, dass bis zu einer Temperatur von 600 °C geringe Volumenanteile einer nanokristallinen Al-Phase vorhanden sind. Für den Beugungsreflex der (002)-Netzebenen der hexagonalen Hf-Phase in Abbildung 5.45 **c** zeigt sich eine Gemeinsamkeit hinsichtlich der temperaturabhängigen Phasenstabilität: dieser Beugungsreflex ist ebenfalls bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil, kann jedoch bei einer Temperatur von 400 °C nicht mehr detektiert werden. Auffallend ist hier, dass nahezu keine Änderung der Reflexform aber auch nahezu keine Verschiebung der Reflexlage stattfindet. Im Verhältnis zur Referenz ist der Beugungsreflex hier

leicht zu einem kleineren Beugungswinkel verschoben. Abbildung 5.45 **d** zeigt den Ausschnitt der temperaturabhängigen Entwicklung des Beugungsreflexes der (002)-Netzebenen des Rutheniums. Im Grundzustand stimmt dessen Reflexlage sehr gut mit der Referenz überein. Die Reflexform zeigt sich bis zu einer Temperatur von 350 °C weitestgehend unverändert. Ähnlich dem Beugungsreflex der (111)-Netzebene der Al-Phase zeigt sich jedoch eine Verschiebung der Reflexlage hin zu kleineren Winkeln bei höherer Temperatur von $2\text{-}\Theta = 42,15^\circ$ bei 25 °C zu $2\text{-}\Theta = 41,93^\circ$ bei 650 °C. Diese Beobachtung erlaubt jedoch keine eindeutige Zuordnung mehr zur Ru-Phase, da die zu erwartende RuAl-Phase hier ebenfalls einen Beugungsreflex aufweist. Oberhalb einer Temperatur von 350 °C zeigt dieser Reflex eine Abnahme der Intensität bei gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite. In Abbildung 5.45 **e** ist der gleiche Winkelbereich bei kleineren Intensitäten gezeigt, um die nur noch schwach ausgeprägten Beugungsreflexe bei 600 °C und 650 °C besser beurteilen zu können. Demnach ist bei 650 °C noch immer ein Restanteil der Ru-Phase in der Dünnschicht vorhanden.

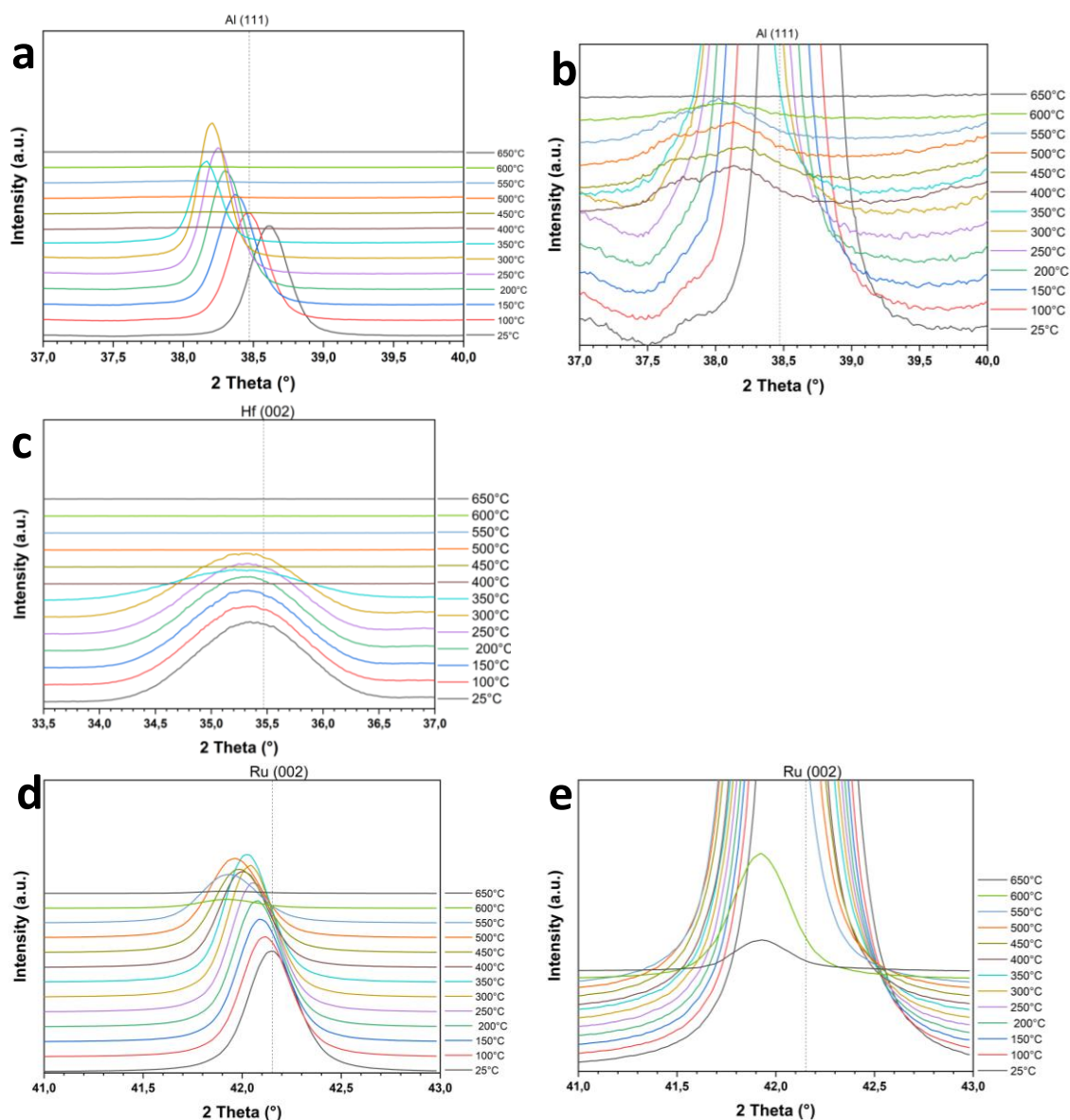


Abbildung 5.45: Ausschnitte der Entwicklung der Beugungsreflexe während der Wärmenachbehandlung zwischen 25 °C und 650 °C der **a/b** (111)-Netzebenen der Al-Phase, **c** der (002)-Netzebenen der Hf-Phase und **d/e** der (002)-Netzebenen der Ru-Phase und. In den Diffraktogrammen ist die theoretische Reflexlage gemäß den verwendeten Referenzen durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet.

:

Oberhalb einer Temperatur von 650 °C zeigt sich die Bildung der RuAl-Phase, aber es sind auch Beugungsreflexe zu erkennen, welche auf die Bildung einer weiteren Phase hinweisen. Dies kann anhand der Beugungsreflexe in Abbildung 5.46 bei jeweils leicht kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zu den Beugungswinkeln der RuAl-Phase ermittelt werden, welche im Zuge der Temperaturerhöhung deutlicher ausgeprägt werden und eine geringere Halbwertsbreite im Vergleich zur RuAl-Phase aufweisen. Die Intensität der Beugungsreflexe der RuAl-Phase sinkt gleichzeitig mit steigender Temperatur, was auf eine volumenmäßige Abnahme der Phasenanteile innerhalb der untersuchten Probe schließen lässt.

Es zeigt sich also ein mehrstufiger Phasenbildungsprozess unter Bildung einer unbekannten Zwischenphase, bevor sich die RuAl-Phase mit kubischer CsCl-Struktur ausbildet. Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C zeigen sich darüber hinaus Beugungsreflexe einer weiteren Phase, welche jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Anhand der ermittelten Beugungswinkel zeigen sich zwei unterschiedliche Ausprägungen der Beugungsreflexe. Bei $2\text{-Theta} = 28,2^\circ$ und $75,5^\circ$, treten breite Beugungsreflexe mit geringer Intensität auf, welche somit zu leicht kleineren Winkeln gegenüber der (100)- und (211)-Beugungsreflexe der RuAl-Phase verschoben sind. Bei $2\text{-Theta} = 40,70^\circ$ und $88,23^\circ$ treten Reflexionen mit einer geringen Halbwertsbreite auf, die sich deutlich unterhalb der (110)- und (220)-Beugungsreflexe der RuAl-Phase befinden (in Abbildung 5.46 mit einem „P“ markiert).

Im Zuge der Wärmenachbehandlung der Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm zeigt sich demnach die Bildung einer unbekannten Phase bei 350 °C, woraufhin die RuAl-Phase gebildet wird. Für die maximale Temperatur von 1000 °C ist demnach ein mehrphasiges Gefüge, bestehend aus einer B2 RuAl-Phase und einer oder auch zwei nicht identifizierten zusätzlichen Phasen, vorhanden.

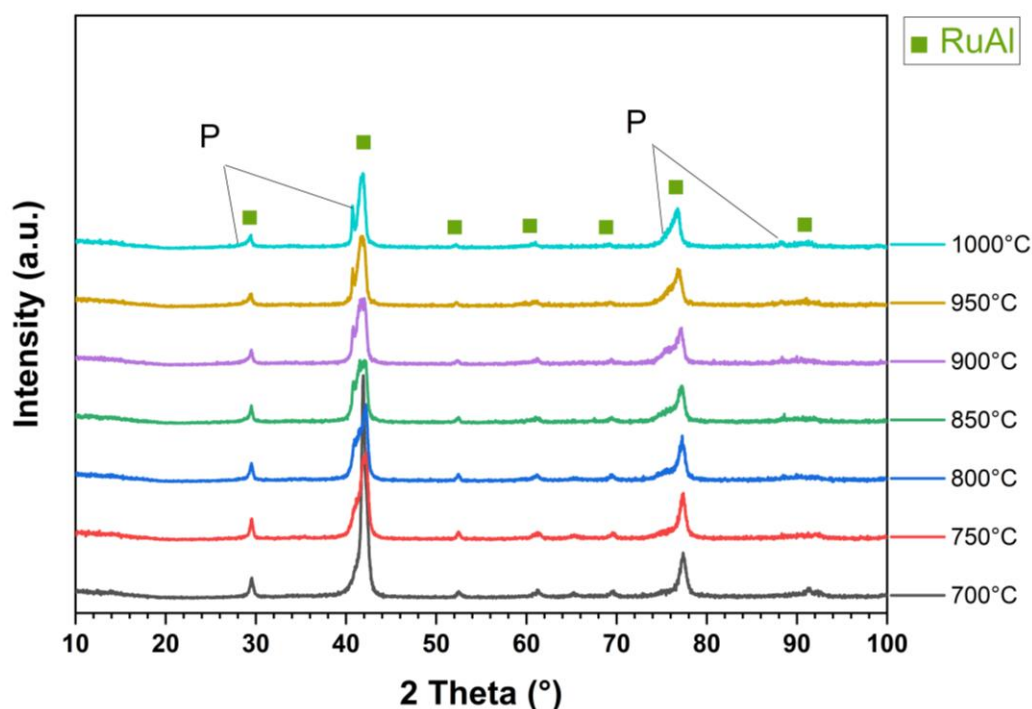


Abbildung 5.46: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C

5.4.2.2 Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit 40 nm Dreilagendicke

Die thermisch induzierte Phasenbildung einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm in der in-situ Hochtemperatur-Röntgenbeugung ist in Abbildung 5.47 für eine Temperatur zwischen 25 °C und 650 °C gezeigt. Von besonderem Interesse ist hier die Auswirkung der Wärmenachbehandlung auf die strukturell bedingten Satellitenreflexe in diesem

System. Da diese aufgrund der periodischen Anordnung scharfer Grenzflächen auftreten ist davon auszugehen, dass mit der Bildung einer Phase und der damit verbundenen Durchmischung an den Grenzflächen, die Satellitenreflexe nicht mehr zur Ausbildung von Interferenzerscheinungen führen. Bis zu einer Temperatur von 300 °C lässt sich in der vorliegenden Untersuchung keine Änderung in den beobachteten Beugungsreflexen beschreiben. Bei einer Wärmebehandlung bei 350 °C zeigt sich eine deutliche Verringerung der Intensität des Beugungsreflexes der (111)-Netzebene der kfz Al-Phase bei 2-Theta ca. 38,9° und des Beugungsreflexes der (004)-Netzebenen der hdp Ru-Phase bei 2-Theta ca. 92°. Der im Grundzustand bei 25 °C schon sehr schwach ausgeprägte Beugungsreflex der (222)-Netzebenen der Al-Phase ist hier nicht mehr detektierbar. In Folge einer weiteren Temperaturerhöhung zeigt sich auch eine deutliche Verringerung der integralen Intensität des Beugungsreflexes der (002)-Netzebenen der Ru-Phase. Bei einer Temperatur von 500 °C sind keine Satellitenreflexe mehr vorhanden und die Intensitäten der noch detektierbaren Reflexe der (111)-Netzebenen der Al-Phase sowie der (002)- und (004)-Netzebenen der Ru-Phase sind bei steigenden Halbwertsbreiten weiter reduziert. Das in der Abbildung gezeigte Röntgendiffraktogramm bei einer Temperatur von 650 °C zeigt einen deutlich ausgeprägten Beugungsreflex bei 41,9° 2-Theta. Dieser kann anhand der zum Ru (002)-Beugungsreflex verschobenen Reflexlage der (110)-Netzebene der RuAl-Phase in der B2-Struktur zugeordnet werden, wonach die Nukleation dieser Phase im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 650 °C auftritt.

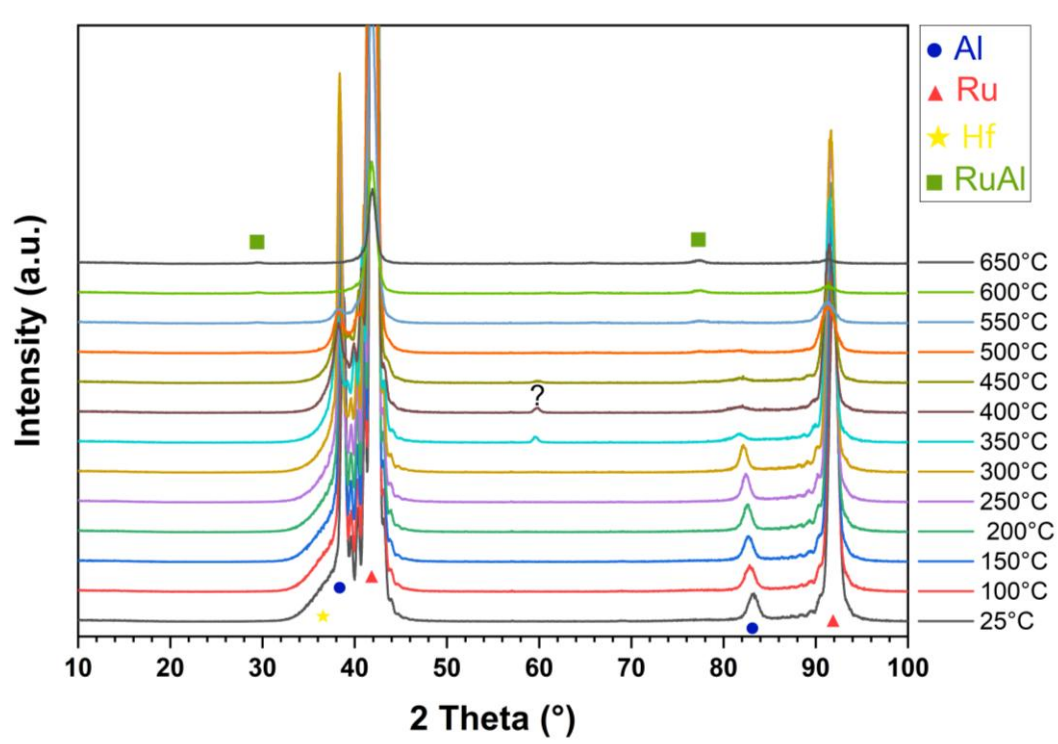


Abbildung 5.47: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Bei Betrachtung derselben Diffraktogramme bei niedrigeren Intensitäten in Abbildung 5.48 zeigt sich, dass weitere Beugungsreflexe vorhanden sind, welche aufgrund der sehr hohen Intensität der Beugungsreflexe der (002)-Netzebenen des Rutheniums in Abbildung 5.45 skalierungsbedingt nicht sichtbar sind. Dies zeigt sich für einen Beugungsreflex geringer Intensität bei einem 2-Theta-Winkel von $59,61^\circ$ und einer Temperatur von 350°C (markiert in Abbildung 5.46 mit einem Fragezeichen), welcher jedoch keiner intermetallischen Phase in einem der binären Gleichgewichts-Systeme Hf-Ru, Hf-Al und Ru-Al zugeordnet werden kann. Dieser Reflex zeigt bei 400°C eine etwas erhöhte Intensität. Diese verringert sich aber in der Folge einer weiteren Temperaturerhöhung wieder, wodurch der Reflex bei Temperaturen oberhalb von 450°C nicht mehr zu detektieren ist. Die Phasenbildung verläuft prinzipiell über den Stofftransport an den Grenzflächen und einer dadurch bedingten Durchmischung der Elemente. Die beobachteten Satellitenreflexe der {002}-Netzebenen der Ru-Phase sind bei dieser Temperatur jedoch nach wie vor vorhanden, wodurch sich ein bevorzugter Diffusionsmechanismus an einer der Grenzflächen ergeben muss. Es ist darüber hinaus auch festzustellen, dass die der Ru-Phase zugeordneten Beugungsreflexe ab einer Temperatur von 350°C eine abnehmende Intensität aufweisen und eine Verschiebung der Satellitenreflexe eintritt. Die Evaluierung dieser Interferenzerscheinung zeigt, dass sich deren Reflexlagen im Verhältnis zum Beugungsreflex der (002)-Netzebenen der Ru-Phase hin zu kleineren Beugungswinkeln verschieben. Dies deutet auf eine Verringerung der Periodizität des Interferenzsprungs hin, kann aber auch über den Abbau von Gitterspannungen verknüpft sein.

Ab einer Temperatur von 600°C zeigen sich erste zusätzliche Beugungsreflexe bei Beugungswinkeln von $2\text{-Theta} = 29,34^\circ$ und $77,4^\circ$ der (100)- und (221)-Netzebenen (der (211)-Beugungsreflex ist nicht in der Abbildung dargestellt) sowie der B2 RuAl-Phase, welche sich nicht mit Beugungsreflexen der Ru-Phase überlagern. Somit kann die Bildung dieser Phase eindeutig nachgewiesen werden.

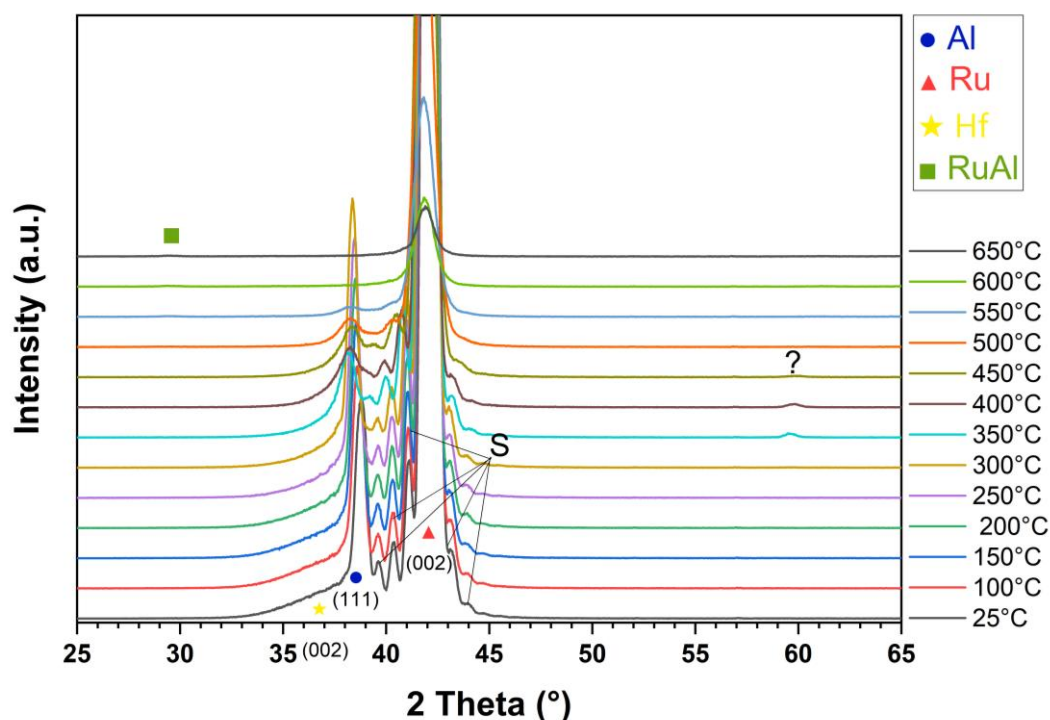


Abbildung 5.48: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

In der Folge der weiteren Temperaturerhöhung von 600 °C auf 1000 °C nehmen die Intensitäten der Beugungsreflexe der (002)- und (004)-Netzebenen der hdp Ru-Phase stetig weiter ab. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der Beugungsreflexe der RuAl-Phase zu und zeigen eine Verringerung ihrer Halbwertsbreite, was auf ein Kornwachstum der RuAl-Phase schließen lässt. Ähnlich wie in den meisten zuvor betrachteten Szenarien der Bildungen der RuAl-Phase aus Viellagenschichten, zeigt sich auch hier die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der RuAl-Phase anhand der (110)-Netzebenen. Eine weitere Phase kann hier nicht beobachtet werden, wonach die ternäre Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm durch die Wärmenachbehandlung in ein kristallines Gefüge mit einer einphasigen (Ru,Hf)Al Mikrostruktur in der kubisch primitiven CsCl-Struktur transformiert werden kann.

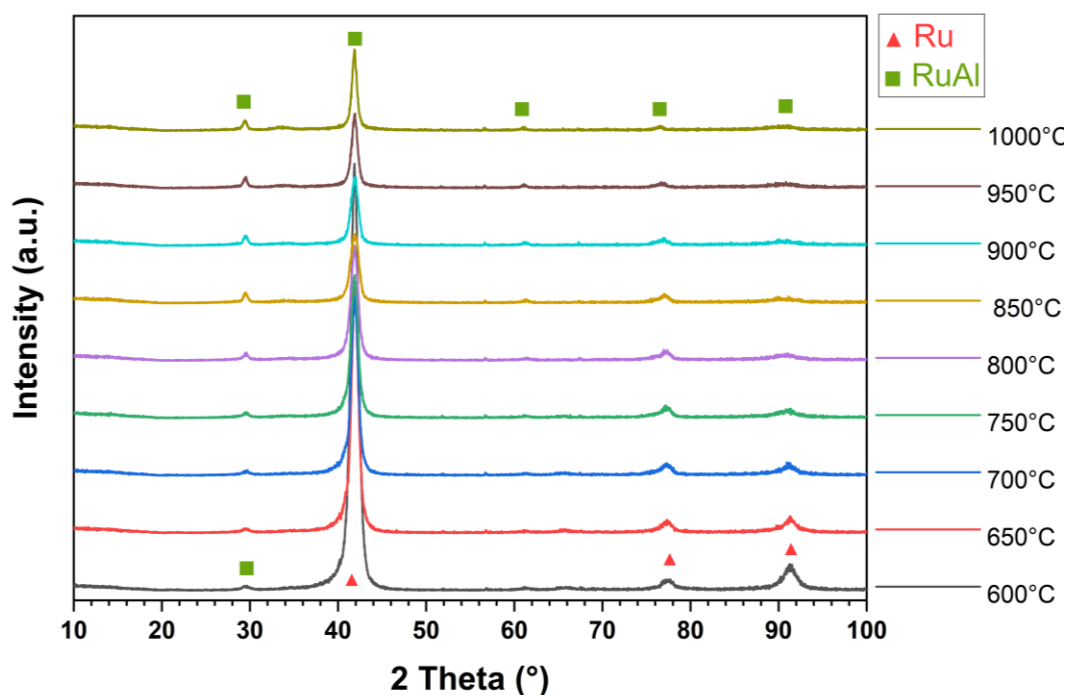


Abbildung 5.49: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 600 °C bis 1000 °C

5.4.2.3 Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit 10 nm Dreilagendicke

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie der ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 10 nm im Grundzustand und nach den Wärmebehandlungen sind in Abbildung 5.50 dargestellt. Eine Wärmebehandlung resultiert über einen großen Temperaturbereich von 25 °C bis 600 °C offensichtlich nicht in der Bildung einer neuen kristallinen Phase. Der schon im Grundzustand schwach ausgeprägte Beugungsreflex der Al-Phase bei 2-Theta = 38,5° verliert bis zu einer Temperatur von 300 °C jedoch an Intensität und ist für Wärmebehandlungen bei 400 °C bis 600 °C nicht mehr detektierbar. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich die Al-Phase bei diesen Wärmebehandlungen vollständig gelöst hat. In diesem Temperaturbereich zeigen sich jedoch auch Änderungen der Form der ermittelten Beugungsreflexe der Ru-Phase. Der breite Beugungsreflex der (002)-Netzebenen bei 2-Theta = 41,2° weist bei höheren Temperaturen eine Verringerung der Halbwertsbreite auf, was für ein Kornwachstum dieser Phase spricht. Gleichzeitig verschiebt sich dieser Reflex bei höheren Temperaturen hin zu kleineren Winkeln. Bei einer Wärmebehandlung bei 600 °C zeigen sich weitere Beugungsreflexe einer Ordnungsphase in der CsCl-Struktur bei 2-Theta=29,2°, 60,5°, 76,4° und 90,6°, was sich in der Röntgenbeugungsanalyse durch die schwachen Beugungsreflexe im Bereich der grünen Markierungen widerspiegelt. Deren Ausprägung in Form einer Steigerung der Intensität und Abnahme der Halbwertsbreite nimmt bei höheren Temperaturen zu. Der Übergang des Beugungsreflexes der (002)-Netzebenen der Ru-Phase in den Beugungsreflex der (110)-Netzebenen der RuAl-Phase verläuft stetig und kontinuierlich mit höheren Wärmebehandlungstemperaturen. Bei einer maximalen Temperatur von 1000 °C manifestieren sich signifikante Beugungsreflexe sämtlicher

Netzebenen der B2 RuAl-Phase, welche eine konstruktive Interferenz verursachen, mit geringer Halbwertsbreite und einer Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen. Demnach kann über das nanoskalige Viellagendesign ein ternärer einphasiger Mischkristall (Ru,Hf)Al in CsCl-Struktur aus dem initialen Viellagenverbund synthetisiert werden.

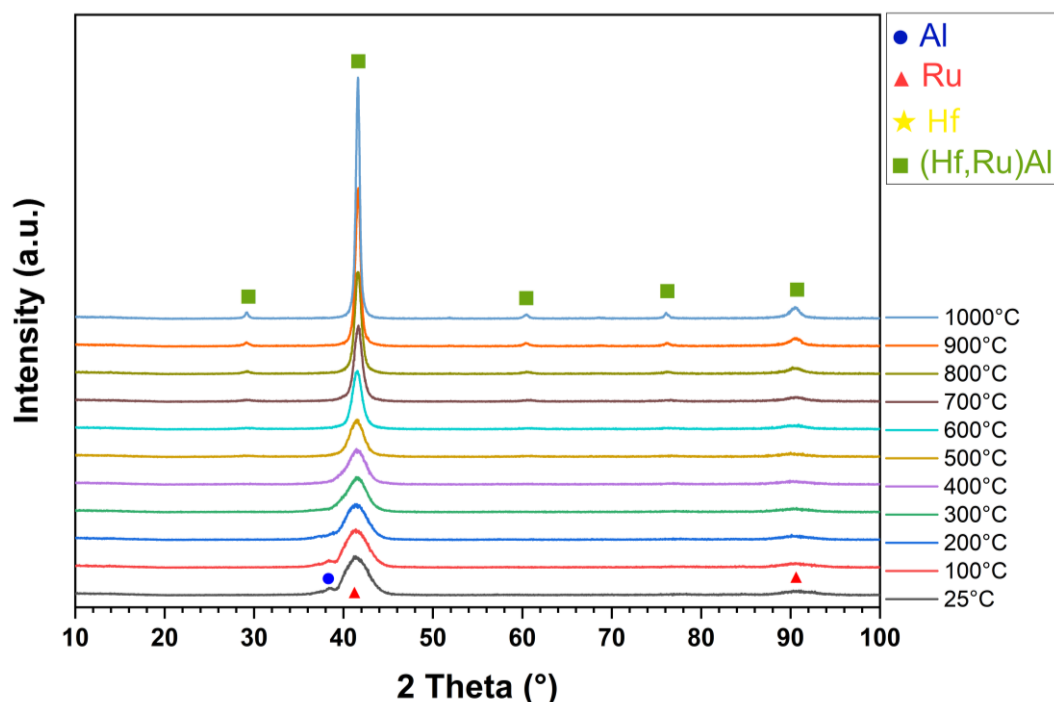


Abbildung 5.50: In-situ HT-XRD Analyse einer Hf/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C

Die mikrostrukturellen Vorgänge der Phasenbildung werden an einer ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10 at. % des Ru-Gehalts durch Hf mittels einer detaillierten transmissionselektronenmikroskopischen Analyse weiter untersucht. Dabei werden die Gefüge und ihre Phasenbestandteile sowohl im Ausgangszustand als auch nach Wärmebehandlungen bei 650 °C und 1000 °C charakterisiert. Hierfür werden für entsprechende Querschnittsproben Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen, Beugungsaufnahmen und deren Fast-Fourier-Transformationen in die reziproken Gitter sowie lokal aufgelöste EDX-Mappings zur Beschreibung der chemischen Zusammensetzungen beschrieben und diskutiert.

TEM-Untersuchung einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke im Ausgangszustand

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an der Schicht im Grundzustand sind in Abbildung 5.51 anhand von Hellfeldaufnahmen der Schicht in unterschiedlichen Bereichen des Schichtquerschnittes dargestellt. Ein Überblick über den gesamten Querschnitt der nanoskaligen Viellagenschicht ist in Abbildung 5.51 a gezeigt. Hier zeigt sich eine sehr regelmäßige periodische

Lagenstruktur mit ebenen Grenzflächen, was im Gegensatz zu der wellenartigen unebenen Erscheinung des binären Ru/Al-Systems mit einer Doppellagendicke von 10 nm steht. Dabei kommt es auch nicht zu der stark zunehmenden Welligkeit mit Zunahme der Lagenzahl. Die Betrachtung unterschiedlicher Bereiche des Schichtquerschnittes mit höherer Auflösung liefert mehr Details. In Abbildung 5.51 **b** ist der substratnahe Schichtquerschnitt und der Übergang von Substrat zur Viellagenschicht (Grenzflächenbereich von Substrat und Schicht) gezeigt. In diesem substratnahen Bereich zeigt sich der streng periodische Aufbau der Schicht, ausgehend von der elektropolierten Oberfläche des Saphir-Substrats, aus zwei unterschiedlich kontrastreichen Lagen. Betrachtet man den Lagenaufbau im Zentrum der Viellagenschicht in Abbildung 5.51 **c**, lässt sich eine minimale Abweichung der substratnah parallel verlaufenden Lagen erkennen. Abbildung 5.51 **d** zeigt den oberflächennahen Bereich des Schichtquerschnitts. Hier ist eine leichte Zunahme der Welligkeit der individuellen Lagen zu erkennen. Diese ist jedoch, verglichen mit einer binären Ru/Al-Viellagenschicht der gleichen Modulationslänge von 10 nm, nur sehr geringfügig ausgeprägt.

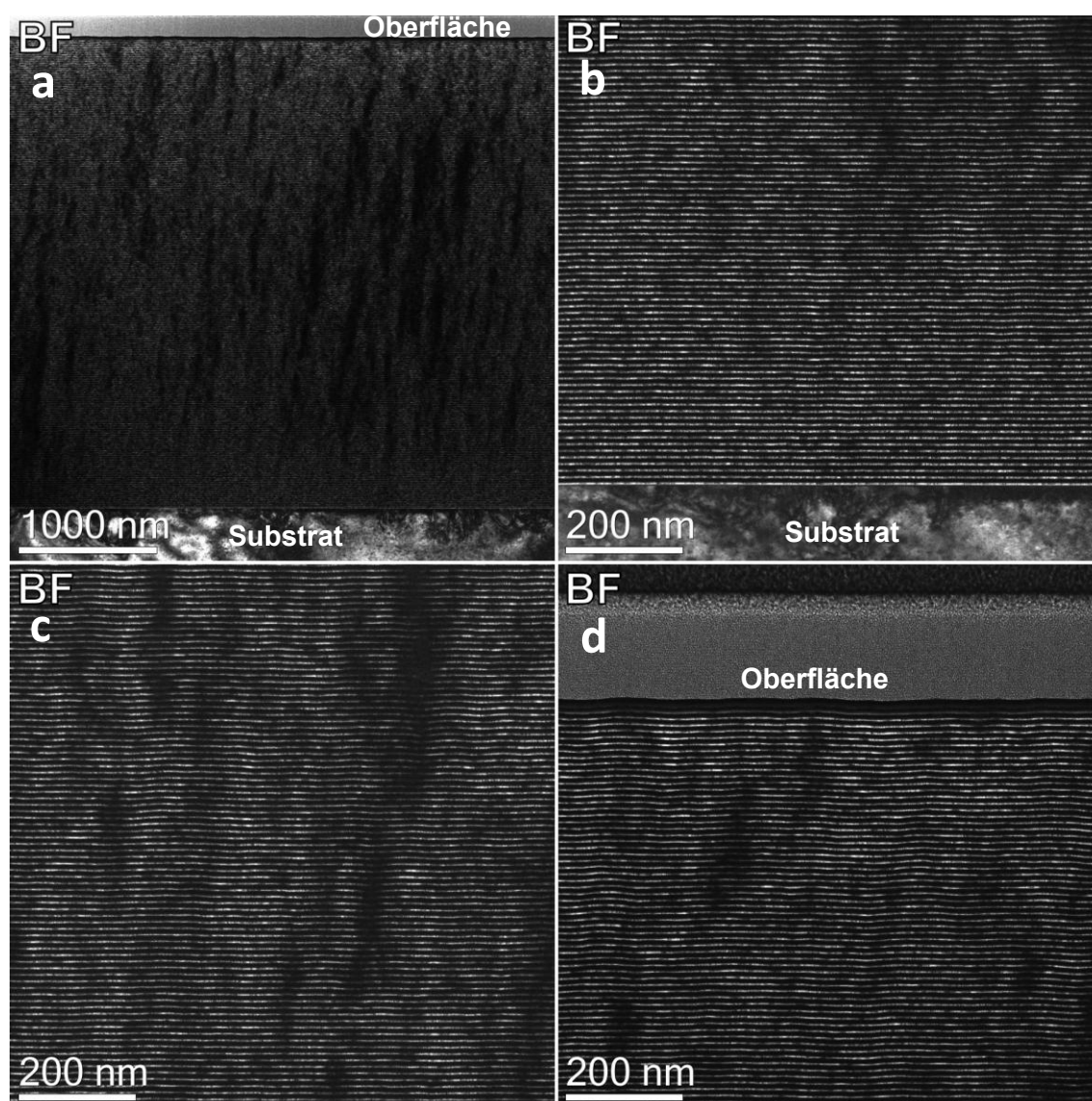


Abbildung 5.51: Hellfeld-Aufnahme **a** der gesamten Viellagenschicht **b** des substratnahe Bereichs **c** in der Schichtmitte **d** des oberflächennahen Bereichs, einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf

Einen detaillierteren Einblick in die Schichtstruktur ermöglichen die in Abbildung 5.50 dargestellten HRTEM-Aufnahmen und deren Fast-Fourier-Transformationen in den reziproken Raum. Die HRTEM-Aufnahme des Schichtquerschnittes in Abbildung 5.52 **a** zeigt den substratnahen Bereich des Schichtquerschnittes sowie den Grenzflächenbereich von Substrat zur Viellagenschicht. Es lassen sich deutlich die alternierenden Einzellagen des Schichtaufbaus und deren Mikrostruktur erkennen. Anhand des Kontrasts der Dunkelfeldaufnahme können die hellen Bereiche der Al-Phase zugeordnet werden, während die schwereren Elemente Ru und Hf den dunklen Lagen zugeordnet werden. Der Bildausschnitt mit höherer Auflösung in Abbildung 5.52 **c** zeigt deutlich die kristalline Mikrostruktur der Al-Lagen mit einer Korngröße im Bereich der Lagendicke des Aluminiums mit einer Vorzugsorientierung. Die Dreilagendicke von 10 nm kann über diese Abbildung unter Berücksichtigung der präparationsbedingten Neigung der Probe in

guter Näherung auf 10 nm bestimmt werden. Die Nukleation der vorliegenden Al-Phase erfolgt auf einer relativ scharfen Grenzfläche zur dunklen Ru/Hf-Lage ohne erkennbare Durchmischung. Der Übergang der kristallinen Al-Phase zur Hf-Lage verläuft aufgrund der optisch nicht zu unterscheidenden Ru/Hf-Lage, eher diffus und ohne einen scharfen Übergang zwischen den einzelnen Strukturen. Betrachtet man die jeweiligen Bilder über die Fast-Fourier-Transformation in Abbildung 5.52 **b** und **d** zeigt sich ein kristalliner geordneter Aufbau der Al-Lagen mit leicht unterschiedlichen Ausrichtungen der Netzebenen, der über den Versatz der berechneten Gitterpunkte im reziproken Raum ersichtlich wird. Dies ist anhand der in rot und blau eingezeichneten Punkte dargestellt. Da dieser Effekt in beiden FFT-Abbildungen evident ist, lässt sich hier auf ein strukturelles Merkmal der Al-Lagen schließen.

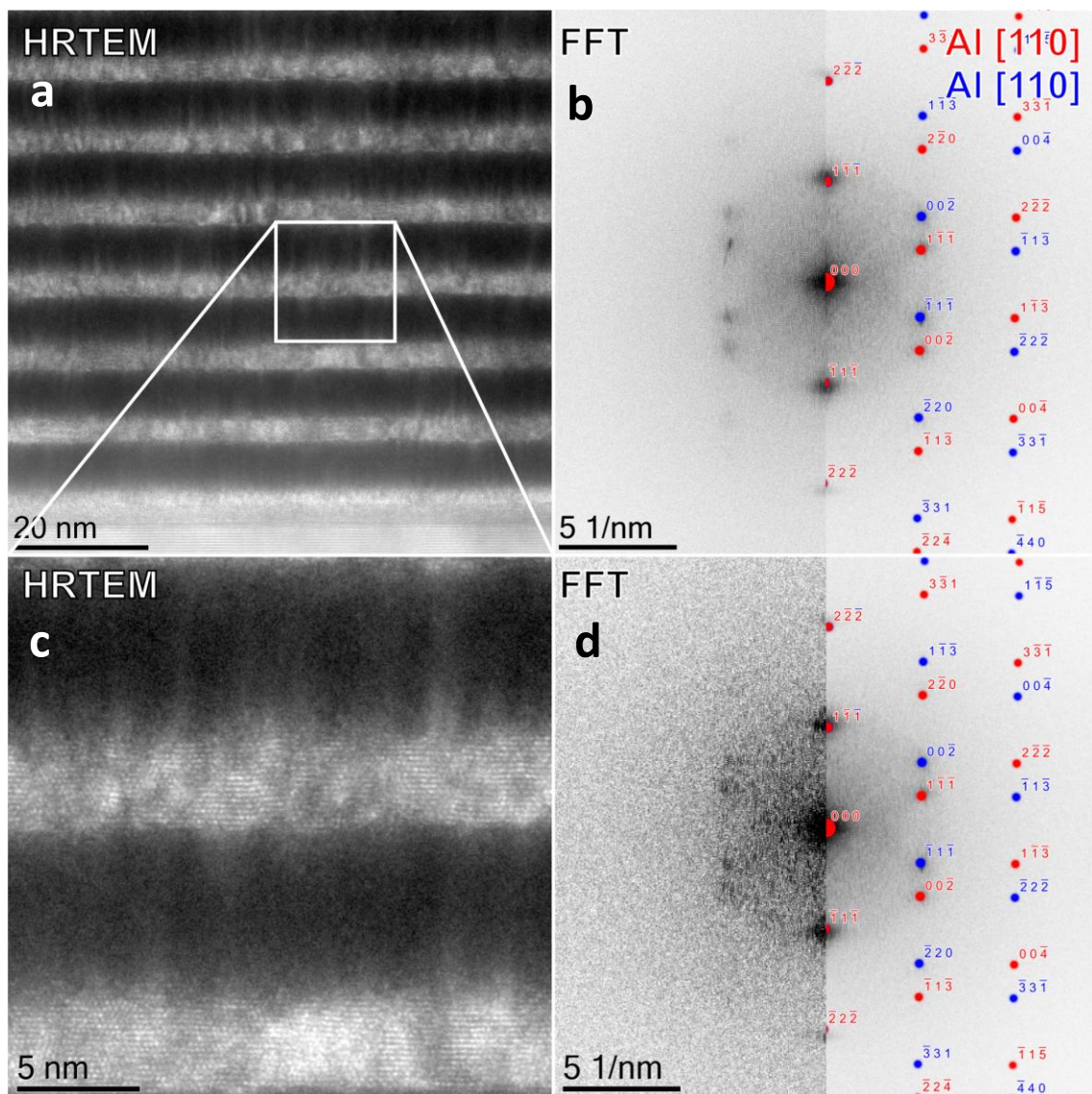


Abbildung 5.52: **a** HRTEM-Aufnahme am Schicht/Substrat-Übergang **b** FFT-Darstellung aus **a**, **c** vergrößerter HRTEM-Ausschnitt aus **a**, **d** die FFT-Darstellung aus **c** einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf

Mit einer TEM-EDX-Flächenanalyse wird die orts aufgelöste Verteilung der schichtbildenden metallischen Elemente in sub-mikroskopischem Maßstab in Abbildung 5.53 dargestellt. Die HAADF-Abbildung in Abbildung 5.53 **a** repräsentiert zunächst als eine Übersicht den analysierten Bereich des Schichtquerschnittes (Grenzflächenbereich Substrat/Schicht) und zeigt den periodischen Lagenaufbau anhand des deutlichen Z-Kontrasts. Die Abbildung 5.53 **b** zeigt eine Dunkelfeldaufnahme (DF4), welche aufgrund der Detektorposition eine Mischung aus Massen- und Beugungskontrast aufweist. Auch hier lässt sich der periodische Lagenaufbau mit scharfen Grenzflächen erkennen. Anhand der Elektronenbeugung (SAED) in Abbildung 5.53 **c** können neben dem periodischen Beugungsmuster des einkristallinen Saphir-Substrats, segmentierte Beugungsringe der Al-Phase identifiziert werden, wonach diese eine Vorzugsorientierung aufweisen. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie gibt darüber hinaus einen guten Einblick in die räumliche Verteilung der konstituierenden Elemente der Viellagenschicht und deren Grenzflächen aus elementarer Sicht. Im unteren Teil der Abbildung 5.51 sind elementspezifische Verteilungen der EDX-Analyse für die Metalle Al, Hf und Ru dargestellt. Grundsätzlich erscheinen alle drei Metalle in einer sehr periodischen Anordnung ohne signifikante Durchmischungen. Betrachtet man die beiden schweren Metalle Hf und Ru, welche sich in den zuvor betrachteten Abbildungen nicht optisch unterscheiden lassen, zeigt sich hier, dass die dünne Hf-Lage eindeutig von der Ru-Lage zu unterscheiden ist. Umgekehrt jedoch ist die Verteilung der Ru-Spezies auch im Bereich der Hf-Lage zu finden. Die Al-Lagen sind deutlich abgegrenzt und zeigen (bei dieser Auflösung) keine Durchmischung mit den angrenzenden Ru- und Hf-Lagen.

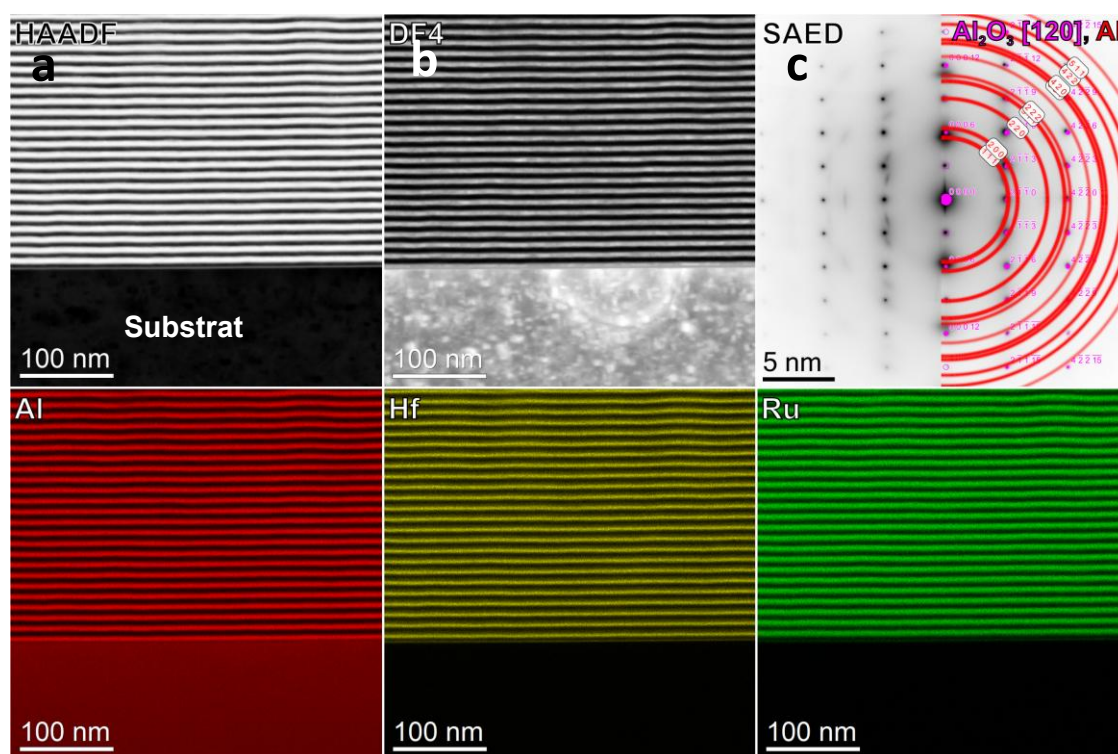


Abbildung 5.53: **a** HAADF-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang **b** Dunkelfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, **c** SAED-Analyse einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Hf und Ru des gezeigten Bildausschnitts

TEM-Untersuchung einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 650 °C

Bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 650 °C wurde mittels Röntgenbeugung die Bildung von Körnern mit B2-Struktur der RuAl-Phase mit geringem Volumenanteil sowie Anteile einer verbleibenden kristallinen Ru-Phase festgestellt. Dieser Befund wird mittels Transmissionselektronenmikroskopie an einer bis zu dieser Temperatur wärmebehandelten Probe weiter untersucht. In Abbildung 5.54 sind ausgewählte Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt: hier ist ein Hellfeldbild der wärmebehandelten Viellagenschicht im Querschnitt gezeigt **(a)**, sowie die Elektronenbeugungsanalyse der Schicht in **(b)**. Abbildung 5.54 **(c)** zeigt eine hochauflösende TEM-Aufnahme sowie in **(d)** die Ergebnisse aus der Fast-Fourier-Transformation aus **(c)**. Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich eine Veränderung der Dünnschichtmorphologie in Bezug auf den vorhandenen Schichtaufbau sowie die Mikrostruktur ableiten. Die Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 5.54 **a** zeigt eine Übersicht über die, makroskopisch betrachtet, homogene Dünnschicht der wärmebehandelten Viellagenprobe. Hier lassen sich keine spezifischen Gefügemerkmale aufgrund des nanoskaligen Charakters der Mikrostruktur erkennen. Die Elektronenbeugung am Schichtquerschnitt zeigt ausschließlich Beugungsringe der B2 RuAl-Phase mit einer Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen, was anhand der höheren Intensität dieses Beugungsrings ermittelt werden kann. In der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.54 **c** ist der noch vorhandene periodische Schichtaufbau deutlich zu erkennen, wobei die Grenzflächen zwischen individuellen Lagen nicht mehr abrupt sind, sondern eine durchmischte Morphologie aufweisen (siehe Abbildung 5.54 **c**). Zudem wird eine Angleichung des Kontrastes zwischen den ursprünglichen Al- und (Ru,Hf)-Schichten beobachtet, wobei ein erkennbarer Unterschied im Kontrast und somit in der Zusammensetzung bestehen bleibt. Aus dieser Abbildung lässt sich aber auch schon die Keimbildung der RuAl-Phase ableiten. Die FFT-Berechnung in Abbildung 5.54 **d** veranschaulicht diese Entwicklung der B2-Phase anhand der auftretenden reziproken Gitterpunkte, welche der RuAl-Phase zugeordnet werden können.

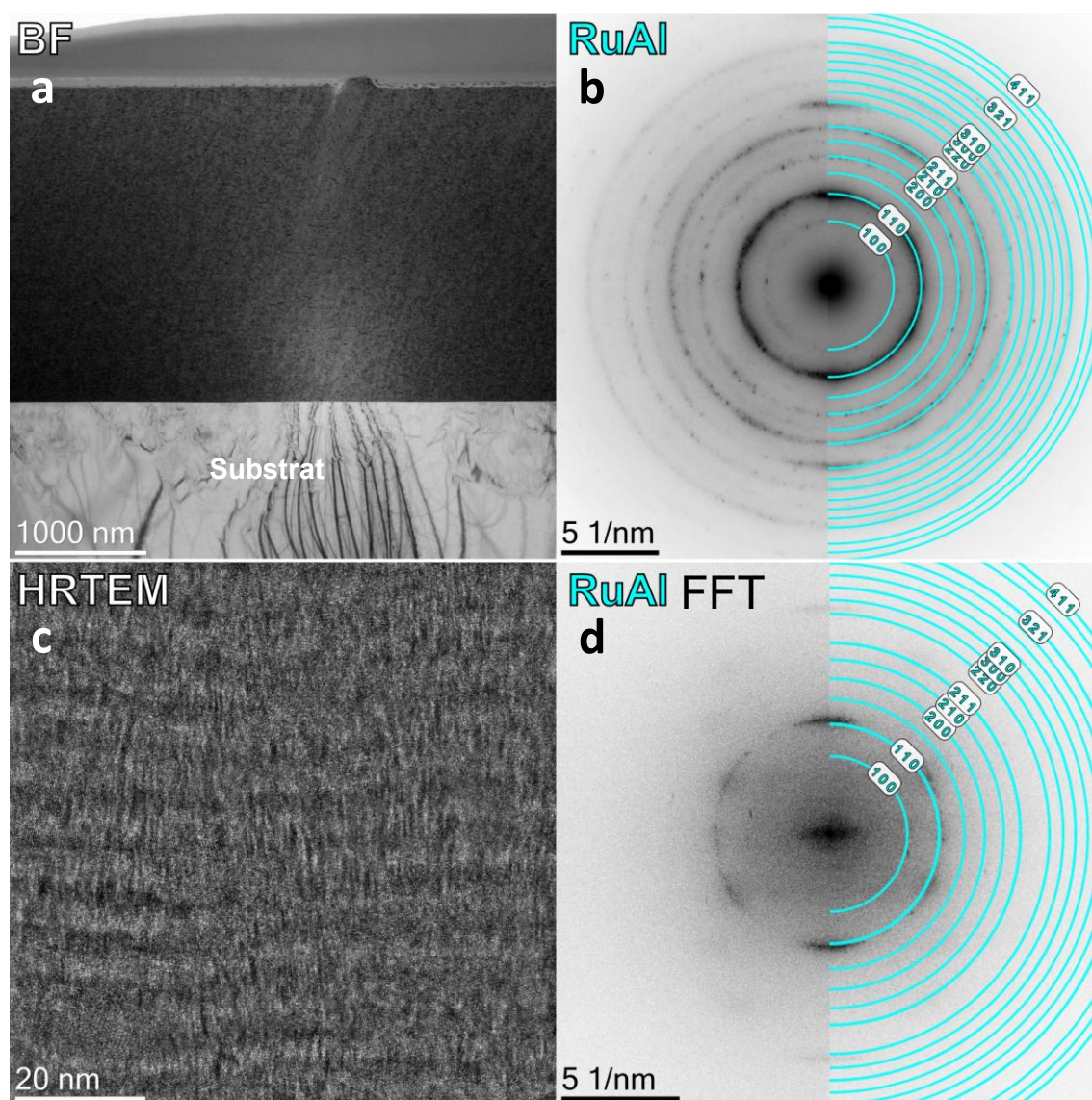


Abbildung 5.54: a Hellfeld-Aufnahme der gesamten Viellagenschicht b SAED-Analyse aus a, c HRTEM-Abbildung in der Schichtmitte, d die FFT-Darstellung aus c einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 650 °C

Die Ergebnisse der EDX-Analyse der ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm nach einer Wärmebehandlung bei 650 °C sind in Abbildung 5.55 dargestellt. Diese Ergebnisse ermöglichen einen tieferen Einblick in die Phasenbildung und den Stofftransport in der wärmebehandelten Viellagenstruktur. Gezeigt ist in 5.53 a der entsprechende Bildausschnitt des Schichtquerschnittes als Hellfeldaufnahme. Die Aufnahme zeigt die heterogene Mikrostruktur auf nanoskaliger Ebene mit einem lagenartigen Aufbau gemäß der ursprünglichen Viellagenstruktur. In der Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 5.55 b können die einzelnen Körner detaillierter beobachtet werden, wobei durch die Wahl der Detektorposition hier wiederum eine Überlagerung von Beugungs- und Massenkontrast vorliegt. In 5.53 b ist wiederum ein charakteristischer Schichtbereich mit einem weißen Quadrat markiert. Dieser ist in einer höheren

Vergrößerung in Abbildung 5.55 **c** zusehen. Die Interpretation zeigt, dass die Keimbildung und das Wachstum der Phasen entlang der anfänglichen Grenzflächen der einzelnen Schichten erfolgt, was zur Bildung rechteckig geformter Körner mit einem hohen Verhältnis von Breite zu Höhe führt. Diese zeigen anders als in der hochauflösenden TEM-Analyse in Abbildung 5.54 **b**, unterschiedliche Kontraste und eine klare Abgrenzung voneinander, wonach die einzelnen Körner unterschiedliche Orientierungen aufweisen. Unter Berücksichtigung der EDX-Analyse der konstituierenden Elemente im unteren Teil der Abbildung 5.55, können unterschiedliche Verteilungen für diese ermittelt werden. So zeigt Al im untersuchten Probenquerschnitt eine homogene Elementverteilung ohne Agglomerationen oder lokale Inhomogenitäten. Gleiches kann für die Verteilung von Ruthenium ermittelt werden. Hafnium zeigt jedoch noch eine deutlich erkennbare Lagenstruktur, ähnlich der Viellagenschicht im abgeschiedenen Zustand vor der Wärmenachbehandlung. Dies lässt darauf schließen, dass für die Wärmenachbehandlung der Hf/Ru/Al-Probe bei 650 °C ein heterogenes Gefüge vorliegt, welches gemäß der TEM-Analyse, als auch der Verteilung der Elemente im EDX, aus einer nanokristallinen RuAl-Phase rechteckig ausgeformter Körner entlang der ursprünglichen Grenzflächen, besteht. Die Hf-Lage ist gemäß der EDX-Analyse noch vorhanden und ist, wenn überhaupt nur teilweise in der RuAl-Phase gelöst.

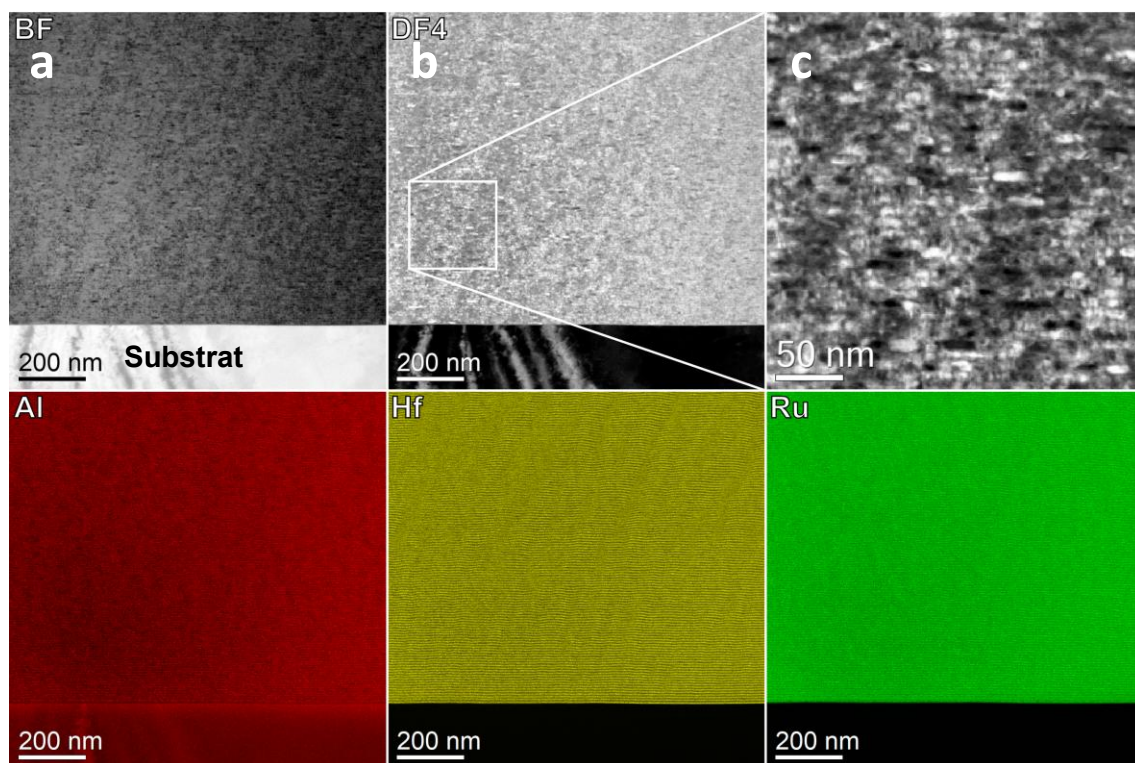


Abbildung 5.55: **a** Hellfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang **b** Dunkelfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, **c** vergrößerter Ausschnitt des weißen Rechtecks der Dunkelfeld-Abbildung in **b**, einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 650 °C, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Hf und Ru des gezeigten Bildausschnitts

TEM-Untersuchung einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C

Bei der maximalen Temperatur von 1000 °C der Wärmenachbehandlung hat sich die zuvor beobachtete lagenartige Schichtstruktur in ein globulares, homogenes Gefüge mit gleichachsigen Körnern unterschiedlicher Größe umgewandelt (siehe die Darstellung der Ergebnisse der TEM-Untersuchung einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C in Abbildung 5.56). Die TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.56 **a** eines Bereiches in der Übergangszone zwischen Saphir-Substrat und Schicht weist eine hohe Dichte an Körnern im substratnahen Bereich auf. Diese Körner weisen eine geringe Korngröße auf (10 nm-15 nm), was auf einen Einfluss des Keimbildungsmechanismus auf die umgebende Mikrostruktur und Zusammensetzung und somit auf eine heterogene Keimbildung an der Substratgrenzfläche schließen lässt. Für Bereiche in Richtung des Zentrums des hier betrachteten Schichtquerschnittes ergibt sich eine globulare Kornmorphologie mit einer heterogenen Größenverteilung mit Werten zwischen 10 nm und 80 nm für die Korngrößen. Die TEM-Beugung (SAED-Aufnahmen in Abbildung 5.56 **b**) zeigt, dass es sich um eine einphasige, polykristalline Dünnschicht mit B2-Struktur mit einer Vorzugsorientierung handelt. Dabei können alle Beugungsringe dieser Phase zugeordnet werden, wobei einige dieser Beugungsringe Fragmentierungen aufweisen. Dies trifft maßgeblich für die Beugungsringe der (110)- und (220)-Netzebenen zu, wonach für diese eine Vorzugsorientierung vorliegt. Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.56 **c** zeigt die Mikrostruktur des globularen Gefüges der wärmebehandelten Dünnschicht auf der Nanoskala. Hier lässt sich das Wachstum der Körner auf der ebenen Oberfläche des einkristallinen Saphir-Substrats beobachten. Die FFT-Analyse des HR-TEM-Bildes aus Abbildung 5.54 **c** zeigt an der Grenzfläche zwischen Substrat und Dünnschicht (siehe Abbildung 5.56 **d**) eine gewisse Kohärenz in Bezug auf die Orientierungen der Netzebenen des Substratwerkstoffs und der synthetisierten Dünnschicht. Das in der Abbildung gezeigte, reziproke Gitter in der [111]-Richtung des kubischen Systems weist demnach eine periodische Struktur auf, wobei eine Korrelation mit der [120]-Richtung des Saphirs zu erkennen ist (periodisches Punktmuster in der FTT-Analyse). Dies könnte Grundlage einer verstärkten Keimbildung an der Oberfläche des Substrats im Vergleich zur Keimbildung im Schichtvolumen sein.

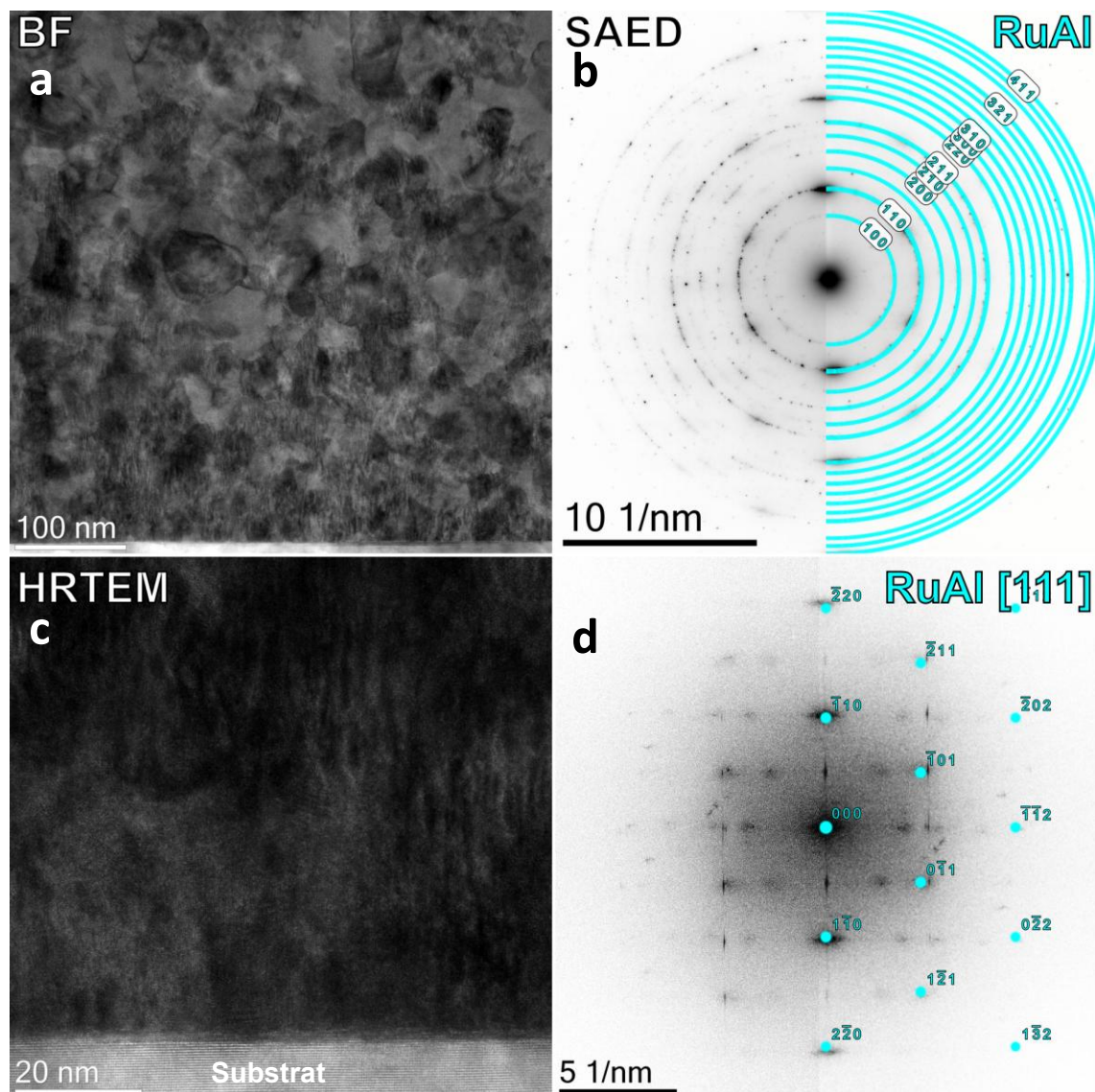


Abbildung 5.56: **a** Hellfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, **b** SAED der Abbildung **a**, **c** HRTEM-Aufnahme am Schicht/Substrat-Übergang, **d** FFT-Analyse von (c) einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C

Abbildung 5.57 präsentiert wieder eine Kombination aus TEM-Aufnahmen und EDX-Analysen der wärmebehandelten Schicht. Die HAADF- und Hellfeld-Aufnahmen eines Schichtquerschnittes in Abbildung 5.57 **a** und **b** zeigen das unterschiedliche Keimbildungs- und Wachstumsverhalten der (Ru,Hf)Al-Körner im substratnahen Bereich (an der Grenzfläche zum Substrat) und im Inneren der Dünnschicht nochmals deutlicher. Zudem sind das globulare Wachstum und die Änderung der Korngröße in Wachstumsrichtung der Schicht deutlich erkennbar. Die HAADF-Abbildung und ihr massenabhängiger Kontrast, lassen auf eine homogene Verteilung der Schichten schließen, wobei die leichten Unterschiede aufgrund der beugungsbedingten Anteile des detektierten Signals zustande kommen. Diese Beobachtung wird durch die EDX-Analyse der lokalen Verteilung der konstituierenden Elemente im unteren Teil der Abbildung 5.57 gestützt.

Grundsätzlich erscheint die Elementverteilung homogen über den Schichtquerschnitt verteilt, sodass die Ergebnisse der XRD-Analyse eines einphasigen Mischkristalls bestätigt werden können. Es bestehen nur leichte Unterschiede in der Signalstärke der konstituierenden Elemente im substratnahen Bereich, insbesondere bei Ru und Al, in Form unterschiedlich kontrastierter Bereiche, während sich zur Mitte der Dünnschicht hin eine homogene Zusammensetzung ergibt. Hf zeigt eine gleichmäßige Verteilung über den gesamten Querschnitt und bildet einige sehr feinkörnige Hf-Ausscheidungen. Aus den Ergebnissen der TEM-Analyse der bei 1000 °C wärmenachbehandelten Hf/Ru/Al-Schicht mit einer ursprünglichen Dreilagendicke von 10 nm, lässt eine direkte Bildung der B2 Phase in Form einer ternären (Ru,Hf)Al-Phase aus dem ursprünglichen Lagenaufbau schließen. Diese weist eine homogene, feinkörnige, globulare Mikrostruktur ohne die Bildung einer zweiten Phase auf.

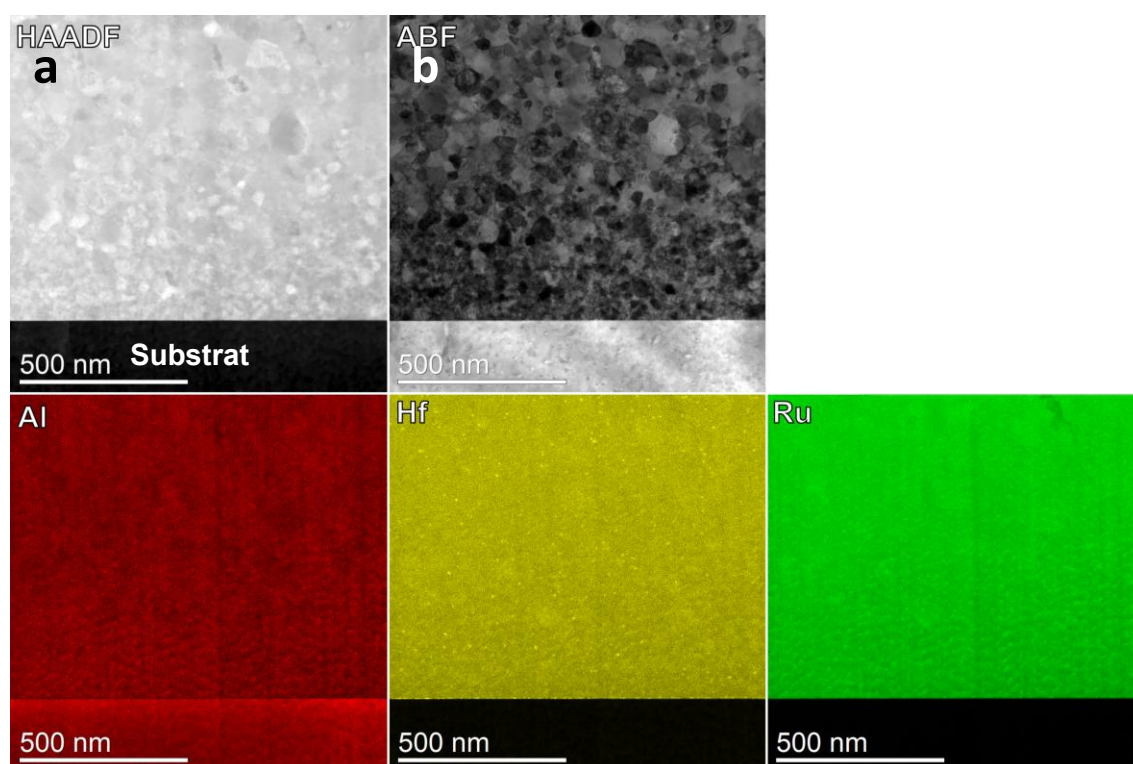


Abbildung 5.57: a HAADF- und b Hellfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe einer Hf/Ru/Al-Viellagen mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Hf entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Hf und Ru des gezeigten Bildausschnitts

5.5 Thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten

Hinsichtlich des Einflusses der Substitution eines Ru-Anteils durch ein weiteres Element, soll weiterhin untersucht werden, inwiefern Chrom sich auf die Phasenbildung, aber auch das potenzielle Eigenschaftsprofil der entstehenden Mikrostruktur auswirkt. Wie in Kapitel 2.5.5.2 beschrieben bildet das kubisch raumzentrierte Cr (Raumgruppe Im-3m) eine Hochtemperaturphase mit der hexagonal Ru-Phase, sowie eine Reihe intermetallischer Phasen im binären Al-Cr-System. Ein interessanter Aspekt ist hier, inwiefern sich die Cr-Phase auf das Wachstum der beiden anderen Lagen auswirkt. Dafür wurden analog zu den ternären Schichten im System Hf-Ru-Al im System Cr-Ru-Al ternäre Viellagenschichten für eine angestrebte Substitution von Ru-Atomen durch Cr-Atome mit einem sich periodisch wiederholenden Aufbau aus dreilagigen Cr/Ru/Al-Schichten abgeschieden (siehe Abbildung 5.58). Auch hier wurden unterschiedliche Dreilagendicken von 160, 40 und 10 nm mit einer ABC-Stapelfolge realisiert. Die genauen Lagendicken können der Auflistung in Tabelle 5-2 entnommen werden. Chrom eignet sich in diesem Kontext aufgrund der Existenz einer Vielzahl an intermetallischen Phasen im System Cr-Al und der Existenz einer Hochtemperaturphase im System Cr-Ru gut für die Untersuchung der Phasenbildung, wodurch Einfluss auf die Phasensequenz während der thermischen Nachbehandlung der elementaren Viellagenschichten genommen werden kann. Da die Grenzflächen eine entscheidende Rolle bei der Diffusion und somit der Phasenbildung einnehmen, sind der Lagenaufbau und die Mikrostruktur der einzelnen Lagen ein Schlüsselfaktor die Synthese neuer Werkstoffe zu steuern. Chrom unterscheidet sich mit seiner kubisch-raumzentrierten Struktur hier sowohl vom kubisch-flächenzentrierten Aluminium als auch vom hexagonal dichtest gepackten Ruthenium, wodurch ein kohärentes Wachstum nur durch Anpassungseffekte erzielt werden kann. Hinsichtlich der vorhandenen Literatur über die theoretische ternäre Legierungsbildung in Kapitel 2.5.5.2 zeigt sich, dass Chrom in der RuAl-Phase teilweise Gitterplätze des Al-Untergitters besetzen kann, wohingegen die Besetzung von Ru-Plätzen energetisch unwahrscheinlich scheint. Es existieren hierzu jedoch keine experimentellen Daten. Bei der Betrachtung der möglichen Substitution von Ru und Cr sind neben unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen der beiden Elemente auch die Atomradien der Elemente Betrachtungsschwerpunkte/ von besonderer Bedeutung. Die Substitution von Ru durch Cr wäre hier aufgrund der sehr ähnlichen Atomradien (Cr: 128 pm, Ru: 134 pm) erleichtert.

Tabelle 5-2: Experimentelle Lagendicken innerhalb einer Modulationsperiode in Viellagenschichten des Systems Cr/Ru/Al

Dreilagendicke	Ru-Substitution	Al-Lage [nm]	Cr-Lage [nm]	Ru-Lage [nm]
160nm	10 at. %	88,10	6,40	65,50
40nm	10 at. %	22,0	1,60	16,40
10nm	10 at. %	5,50	0,40	4,10



Abbildung 5.58: schematischer Aufbau einer periodischen Wiederholeinheit mit Dreilagendicke λ im System Cr/Ru/Al

5.5.1 Mikrostruktur der ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand

Die XRD-Analyse der Cr/Ru/Al-Viellagenschichten in diesem Kapitel zeigt die röntgenographische Analyse der Schichten in ihrem Grundzustand vor der Wärmenachbehandlung. Vergleicht man diese mit den, im vorherigen Kapitel 5.4.1 gezeigten Diffraktogrammen der ternären Hf/Ru/Al-Schichten mit derselben Systematik hinsichtlich des Lagenaufbaus, zeigen sich Unterschiede bezüglich der sich ausbildenden Mikrostruktur.

Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit 160 nm Dreilagendicke

Abbildung 5.56 zeigt das Diffraktogramm einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke im Ausgangszustand. Über den gesamten Winkelbereich sind schwach ausgeprägte Beugungsreflexe zu erkennen. Diese können entsprechend den individuellen Markierungen der (111)- und (220)-Netzebene der kubisch-flächenzentrierten Al-Phase (blaue Kreise), der (002)-Netzebene der hexagonal dichtest-gepackten Ru-Phase (rote Dreiecke), sowie der (110)-Netzebene kubisch-raumzentrierten Cr-Phase (hellblaues Kreuz) zugeordnet werden (Referenz: *ICDD PDF Cr 00-006-06949*). Eine Evaluierung der Reflexform ist aufgrund des geringen Signal- zu Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Dennoch können die Winkellagen der jeweiligen Beugungsreflexe bestimmt werden, wodurch eine weitere Polfiguranalyse möglich ist.

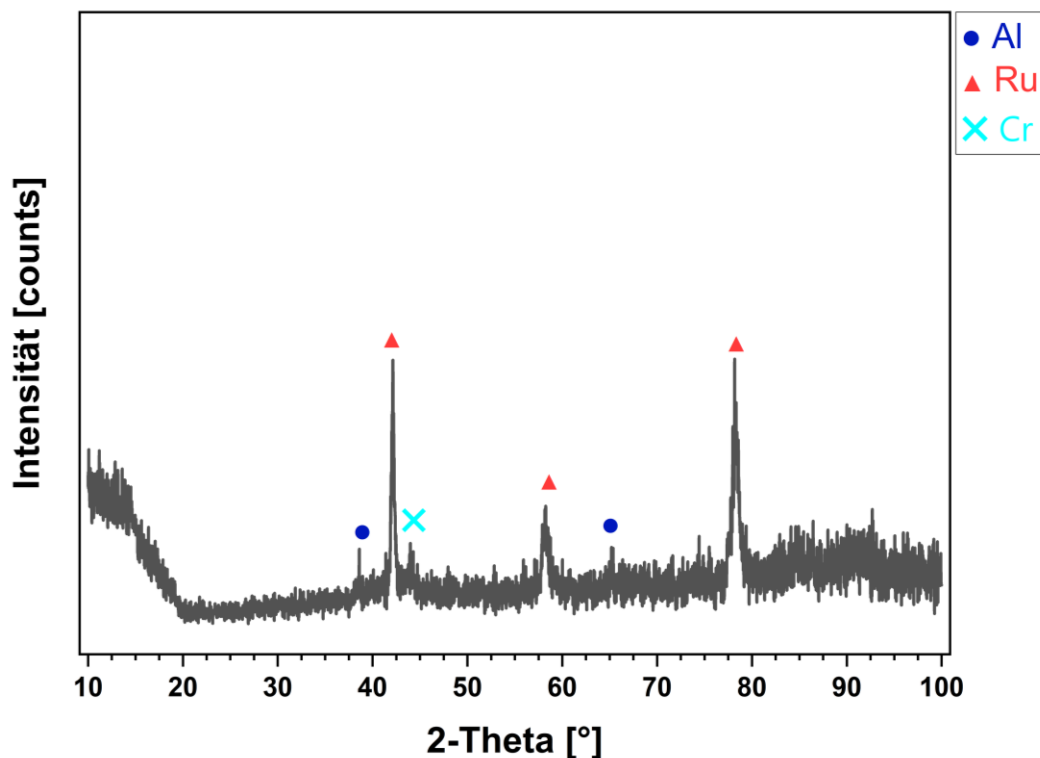


Abbildung 5.59: Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Cr Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der krz Cr-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die Betrachtung der Polfiguren in Abbildung 5.60 ermöglicht eine detailliertere Interpretation der Ergebnisse der Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie. In Abbildung 5.60 **a** ist die zweidimensionale Polfigur des schwachen Beugungsreflexes bei $2\text{-Theta} = 38,48^\circ$ der (111)-Netzebenen der Al-Phase gezeigt. Die Vorzugsorientierung der (111)-Netzebene der Al-Phase ist demnach nicht parallel zur Oberfläche ausgebildet, sondern weist eine Verkippung um 54° um die Psi-Achse auf. Das auftretende kreisförmige Intensitätsmaximum in der stereographischen Projektion, zeigt wiederum einen konzentrischen Ursprung von circa 6° . Es kann deshalb angenommen werden, dass die eingebrachte Cr-Lage die Wachstumsbedingungen der Al-Lage hier deutlich beeinflusst, gleichwohl Al im vorliegenden Fall auf einer Ru-Keimlage nukleiert. Der Beugungsreflex der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase bei $2\text{-Theta} = 42,15^\circ$ zeigt wiederum eine deutliche Vorzugsorientierung mit einer Verkippung von 6° um die Psi-Achse (Abbildung 5.60 **b**). Der Beugungsreflex weist hier eine hohe Poldichte auf, die nur in einem kleinen Winkelbereich auftritt. Eine sehr ähnliche Aussage ergibt sich auch für die stereographische Projektion des Beugungsreflexes bei $2\text{-Theta} = 43,92^\circ$ für die krz Cr-Phase (Abbildung 5.60 **c**), die eine etwas weitere Streuung der Poldichte aufweist.

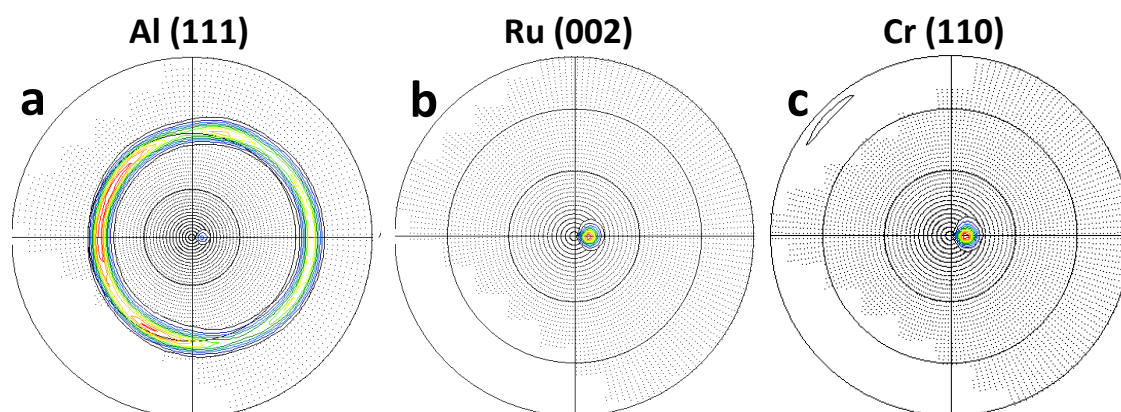


Abbildung 5.60: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase sowie **c** der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase

Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit 40 nm Dreilagendicke

Das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm ist in Abbildung 5.61 gezeigt. In diesem Fall werden hier in der Bragg-Brentano-Geometrie ausgeprägte Beugungsreflexe der konstituierenden kfz Al-Phase und der hdp Ru-Phase detektiert. Diese können im Fall der kubisch flächenzentrierten Al-Phase (Markierung blauer Kreis) einer Vorzugsorientierung der (111)-Netzebenen bei $2\text{-Theta} = 38,6^\circ$, sowie für die hexagonal dichtest gepackten Ru-Phase (Markierung rote Dreiecke) mit (002)-vorzugsorientierten Netzebenen bei $2\text{-Theta} = 42,2^\circ$ zugeordnet werden. Weitere Beugungsreflexe der Ru-Phase treten bei $2\text{-Theta} = 78,2^\circ$ ((103)-Netzebenen) und $92,0^\circ$ ((004)-Netzebenen) auf. Darüber hinaus zeigt sich eine Überlappung des Beugungsreflexes der (002)-Netzebenen der Ru-Phase mit dem Beugungsreflex der (110)-Netzebenen der kubisch raumzentrierten Cr-Phase bei $2\text{-Theta} = 43,8^\circ$, welcher eine geringe Intensität bei hoher Halbwertsbreite aufweist. Die Cr-Phase liegt entsprechend der röntgenographischen Strukturanalyse nanokristallin mit einer Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen vor.

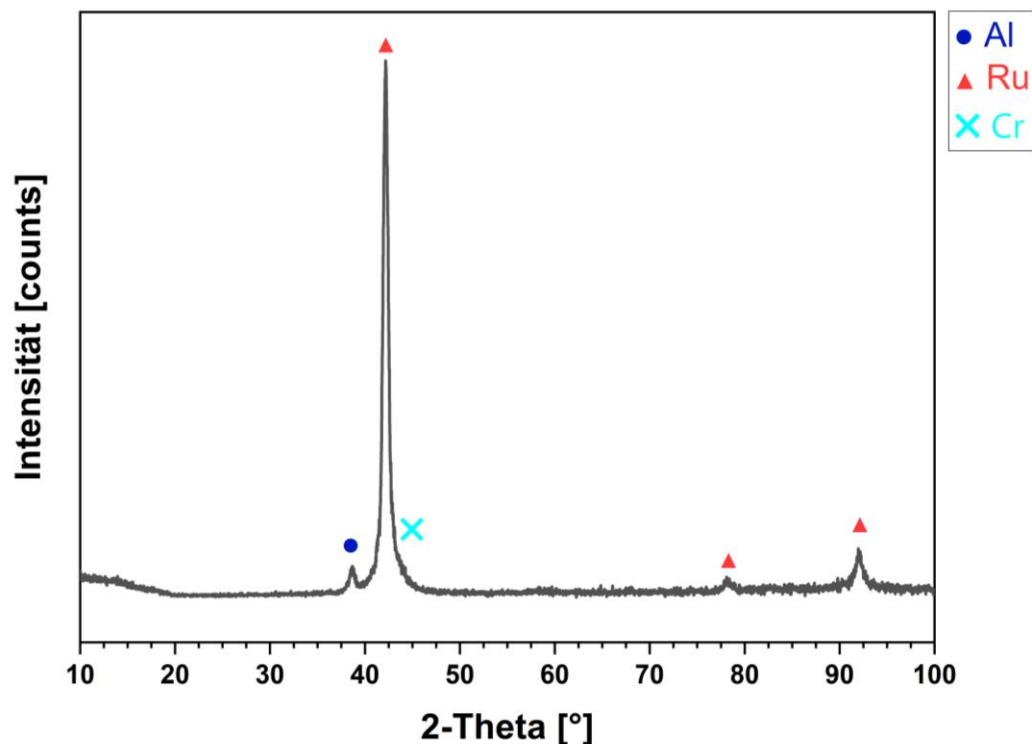


Abbildung 5.61: Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Cr Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der krz Cr-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die zweidimensionalen Polfiguren der niedrigst indizierten auftretenden Beugungsreflexe (der (111)-Netzebenen der Al-Phase, der (002)-Netzebenen der Ru-Phase und der (110)-Netzebenen der Cr-Phase) sind in Abbildung 5.62 dargestellt. Für alle drei Polfiguren ergeben sich vergleichbare stereographische Projektionen mit einem Intensitätsmaximum bei einer Psi-Verkipfung um 4° . Da sich die Beugungsreflexe der (002)-Netzebenen der Ru-Phase sowie der Beugungsreflex der (110)-Netzebenen der Cr-Phase überlappen, ist hier nicht auszuschließen, dass sich auch die Ergebnisse der Polfiguren überschneiden.

Zusammenfassend kann für dieses Schichtsystem ein Lagenaufbau aus der polykristallinen Ru-Phase mit deutlicher Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen, sowie der nanokristallin vorliegenden Al- und Cr-Phase mit Anordnungen in den jeweils energetisch günstigsten Netzebenen gefolgert werden.

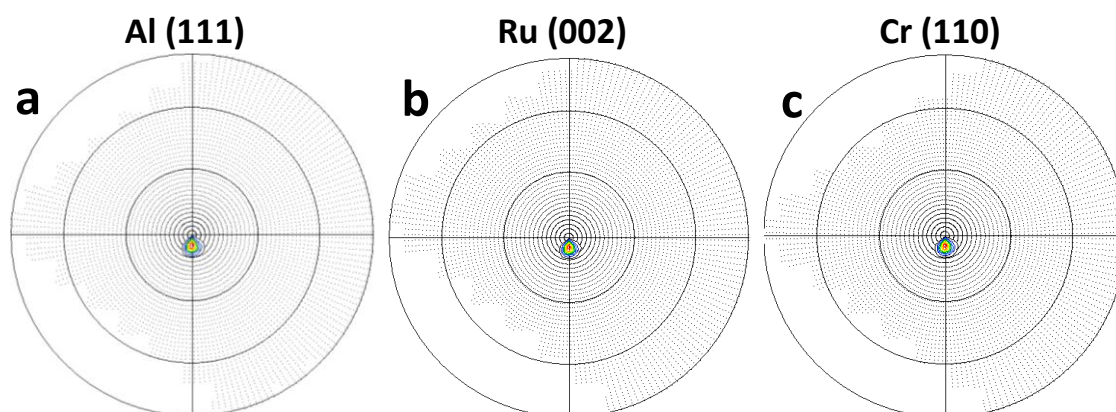


Abbildung 5.62: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase sowie **c** der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase

Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit 10 nm Dreilagendicke

Für eine ternäre Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit der kleinsten untersuchten Dreilagendicke von 10 nm, zu sehen in Abbildung 5.63, zeigen sich im unbehandelten Ausgangszustand nach der Beschichtung unterschiedliche Beugungsreflexe, welche den konstituierenden Elementen und deren kristallinen Phasen zugeordnet werden können. Diese sind die kubisch flächenzentrierte Al-Phase und deren Beugungsreflex der (111)-Netzebenen bei $2\text{-Theta} = 38,01^\circ$ (Markierung blauer Kreis), sowie die hexagonal dichtest gepackte Ru-Phase mit deren Beugungsreflexen der (002)-Netzebenen bei $2\text{-Theta} = 41,74^\circ$ und der (004)-Netzebenen bei $2\text{-Theta} = 92,02^\circ$ (Markierung rote Dreiecke). Der breite Beugungsreflex bei $2\text{-Theta} = 44,69^\circ$; welcher in Abbildung 5.63 mit einem hellblauen X gekennzeichnet ist, kann bezogen auf den Beugungswinkel der (110)-Netzebene der kubisch raumzentrierten Cr-Phase zugeordnet werden. Ähnlich der in Kapitel 5.4.2 gezeigten röntgenographischen Analyse einer Hf/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm, treten im Diffraktogramm Satellitenreflexe rund um die Beugungsreflexlage der (002)-Netzebene der Ru-Phase auf (markiert mit einem Fragezeichen in Abbildung 5.60). Diese Interferenzerscheinungen treten in Form von Beugungsreflexen mit geringer Intensität bei kleineren Winkeln auf. Es zeigt sich aber auch ein intensitätsstarker Beugungsreflex mit geringer Halbwertsbreite bei höherem Winkel. Der Nachweis des Beugungsreflexes der (111)-Netzebene der Al-Phase bei $2\text{-Theta} = 38^\circ$ (indiziert durch den blauen Kreis), sowie der (110)-Netzebene der Cr-Phase ist hier jedoch nicht eindeutig, da aufgrund einer Überlagerung mit den Satellitenreflexen keine zweifelsfreie Zuordnung erfolgen kann.

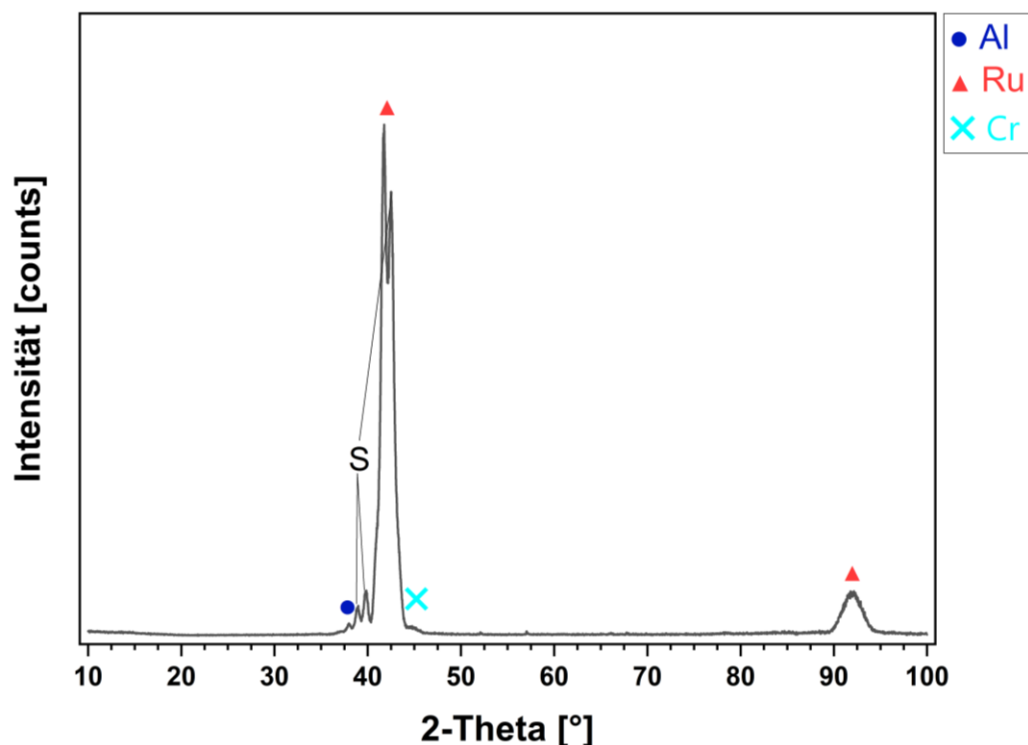


Abbildung 5.63: Röntgendiffraktometrie der Ru-Al-Cr Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der krz Cr-Phase sowie der kfz Al-Phase

Auch in Bezug auf die zweidimensionalen Polfiguren in Abbildung 5.64 zeigen sich hier deutliche Unterschiede hinsichtlich der Ausprägung der jeweiligen Vorzugsorientierungen. In Abbildung 5.61 **a** ist die Polfigur der (111)-Netzebene der kfz Al-Phase abgebildet. Diese zeigt ein zentrisches Intensitätsmaximum, weist jedoch eine breite Verteilung von ca. 9° für die Verkippung um die psi-Achse auf. Darüber hinaus zeigen sich weitere inhomogen verteilte sekundäre Maxima mit geringerer Intensität. Unklar bleibt hier, inwiefern sich die Interferenzerscheinung und eine potenzielle Überlagerung auf die Ausprägung der Polfigur auswirken. Die Polfigur der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase ist in Abbildung 5.64 **b** abgebildet und weist ebenfalls eine breite Verteilung der Intensität bezogen auf die Verkippung um die psi-Achse. Sehr ähnlich zeigt sich auch die Untersuchung der Vorzugsorientierung des Beugungsreflexes, welcher der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase zugeordnet wurde, in Abbildung 5.64 **c**. Die Polfigur weist eine vergleichbare Ausprägung wie die zuvor betrachtete Polfigur des Ru-Beugungsreflexes auf. Im Hinblick auf die Lagendicke der Cr-Lage von 0,4 nm erscheint eine kristalline Anordnung eher unwahrscheinlich, wodurch hier eher eine Überlagerung vorliegt.

Demnach liegt in nanoskaligen Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 10 nm ein geordnetes System mit scharfen Grenzflächen und einer periodischen Abfolge des Lageraufbaus vor. Eindeutig nachweisen lässt sich hier nur die Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen der Ru-Phase.

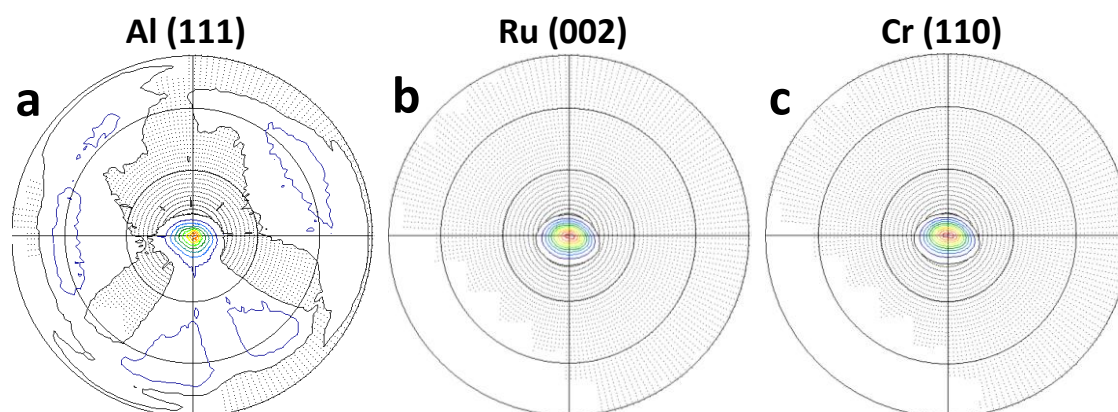


Abbildung 5.64: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase sowie **c** der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase

5.5.2 Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten

Die Systematik der Wärmenachbehandlung an den Cr/Ru/Al-Viellagenschichten ergibt sich kongruent zu den Untersuchungen aller ternärer Stoffsysteme in dieser Arbeit und wird bis zu einer Temperatur von 1000 °C durchgeführt. Die Phasenanalyse wird dabei in-situ über die Röntgenbeugung durchgeführt. Diese gibt Aufschluss über die Systematik der sich bildenden Phasen in Systemen mit unterschiedlichen Modulationslängen und demnach unterschiedlichen Konzentrationsgradienten, Grenzflächenvolumen und kristallinen Ausprägungen.

5.5.2.1 Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit 160 nm Dreilagendicke

Abbildung 5.62 zeigt die Ergebnisse der in-situ Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen für wärmebehandelte Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit der größten untersuchten Dreilagendicke von 160 nm in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C. Die Evaluierung der temperaturbedingten Änderungen der jeweiligen Beugungsreflexe ist aufgrund der stark ausgeprägten Vorzugsorientierungen und dem beobachteten Neigungswinkel der Netzebenen beeinträchtigt. Der Ausgangszustand bleibt bis zu einer Temperatur von 300 °C bestehen und es treten keine Verschiebungen der beobachteten Beugungsreflexe auf. Ähnlich den zuvor untersuchten binären Ru/Al und ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten (siehe Kapitel 5.3. und 5.4.) wird eine erste Phasenbildung bei einer Temperatur von 350 °C und beim Auftreten neuer Beugungsreflexe bei einem 2-Theta Winkel von 17,8°, 36,3° und 43,7° sichtbar. Diese können der RuAl_6 -Phase zugeordnet werden (und sind mit einem schwarzen Stern markiert). Diese Reflexe weisen bei höherer Temperatur von 400 °C, eine höhere Intensität sowie eine geringere Halbwertsbreite auf, was ein Wachstum dieser Phase in diesem Temperaturbereich aufzeigt. Ab einer Temperatur von 450 °C verringert sich die Intensität der RuAl_6 -Reflexe zunehmend und lassen sich bei 500 °C nicht mehr nachweisen. Hier treten in der Folge Beugungsreflexe der orthorhombischen metastabilen $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase auf, die anhand der schwach ausgeprägten Reflexionen bei 2-Theta = 17,4°, 23,2°, 26,9° und dem intensitätsreicheren Reflex bei 41,23° nachgewiesen werden kann. Mit der

Auflösung dieser Phase zeigen sich bei 600 °C simultan Beugungsreflexe der tetragonalen RuAl_2 sowie der B2 RuAl -Phase (markiert in Abbildung 5.62 mit einer violetten Raute und einem grünen Quadrat). Diese beiden Phasen zeigen jedoch unterschiedliche Wachstumsmodi. Die Intensitäten der Beugungsreflexe der RuAl_2 -Phase nehmen bei 650 °C bereits deutlich ab, während die Intensitäten der Beugungsreflexe der RuAl -Phase zunehmen und eine geringere Halbwertsbreite aufweisen. Die Bildung einer Chrom-reichen Phase kann in diesem Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

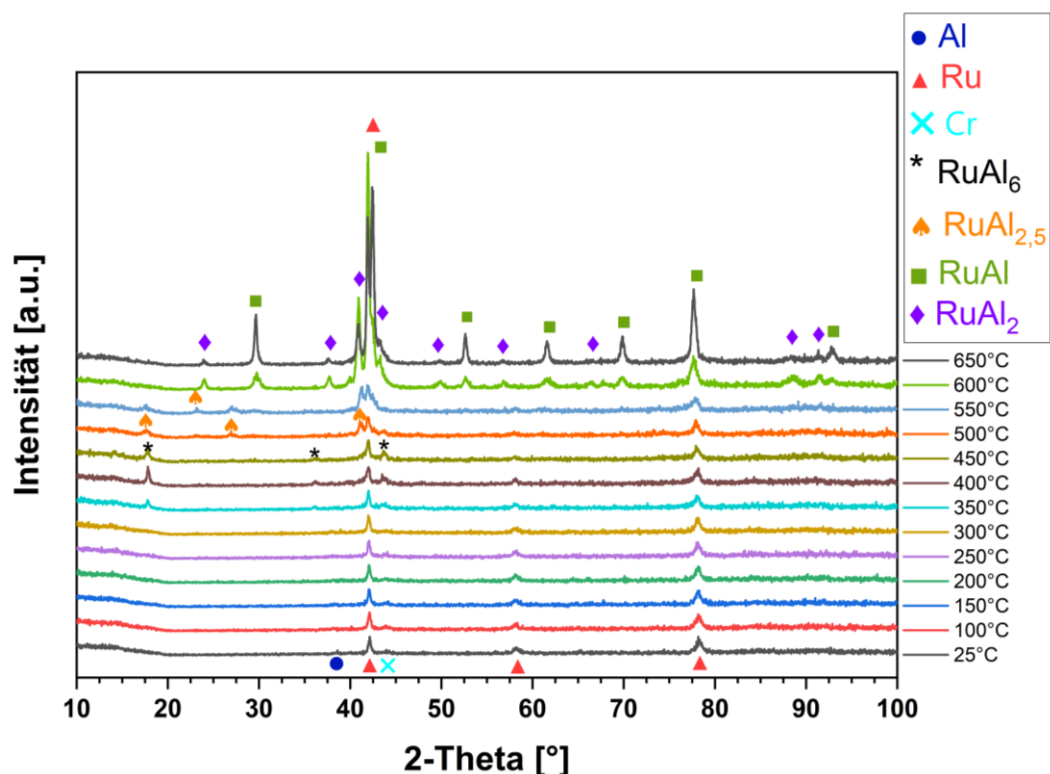


Abbildung 5.65: In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

In Abbildung 5.66 sind die Beugungsdiagramme für Wärmebehandlungen zwischen 700 °C und 1000 °C dargestellt. Es zeigt sich für höhere Temperaturen ab 700 °C, dass sich die Intensität der RuAl_2 -Beugungsreflexe (markiert mit der violetten Raute) zunehmend verringert und dass diese Phase ab einer Temperatur von 800 °C nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe der RuAl -Phase nehmen bei höherer Temperatur bis zur maximalen Temperatur von 1000 °C stetig ab und es kann keine Verschiebung der Reflexlagen beobachtet werden. Ab einer Wärmebehandlungstemperatur von 800 °C kann demnach von einem einphasigen Gefüge der Dünnschicht in einer (Ru,Cr)Al-Phase in CsCl-Struktur ausgegangen werden.

Demnach bildet sich, ausgehend von einem Ausgangszustand eines Lagenaufbaus deutlich texturierter Al, Cr und Ru-Lagen in einem mehrstufigen Phasenbildungsprozess unter der Beteiligung der RuAl_6 -, $\text{RuAl}_{2,5}$ - und RuAl_2 -Phase, ein einphasiger Mischkristall einer geordneten B2 (Ru,Cr)Al-Phase.

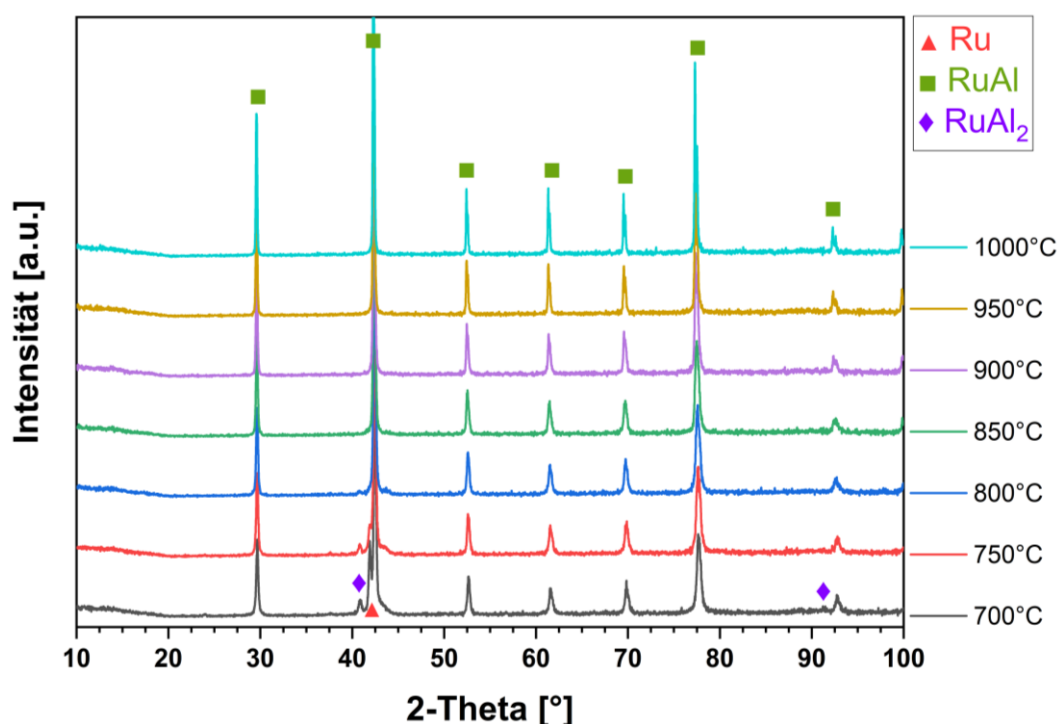


Abbildung 5.66: In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C

5.5.2.2 Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit 40 nm Dreilagendicke

Die Auswirkung der kleineren Einlagendicken sowie das dementsprechend größere Grenzflächenvolumen auf die thermisch induzierte Phasenbildung und Mikrostrukturevolution einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm ist in Abbildung 5.67 für einen Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C dargestellt. Hinsichtlich der Phasenbildung kann hier keine Änderung bis zu einer Temperatur von 300 °C beobachtet werden. Bis zu einer Temperatur von 350 °C ist jedoch ein Rückgang der Intensitäten des -Beugungsreflexes der (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase bei 2-Theta = 38,6° sowie des -Reflexes der (110)-Netzebenen der krz Cr-Phase bei 2-Theta = 43,8° zu beobachten. Die Beugungsreflexe der (002)- sowie der (004)-Netzebenen der hdp Ru-Phase weisen hier konstante Intensitäten und Halbwertsbreiten bis zu einer Temperatur von 600 °C auf. Bei einer Wärmebehandlung bei 600 °C zeigt sich das simultane Wachstum der RuAl₂-Phase, was anhand der beiden Beugungsreflexe bei 2-Theta = 41,01° und 88,81° zugeordnet werden kann (Markierung mit lila Rauten), sowie der der B2 RuAl-Phase, welche anhand aller für diese Struktur zu erwartenden Reflexe bestimmt werden kann (Markierung mit grünen Quadraten). Eine hochauflösende Darstellung der teilweise überlagernden Reflexe zwischen 40° und 43° ist in Abbildung 5.69 gezeigt.

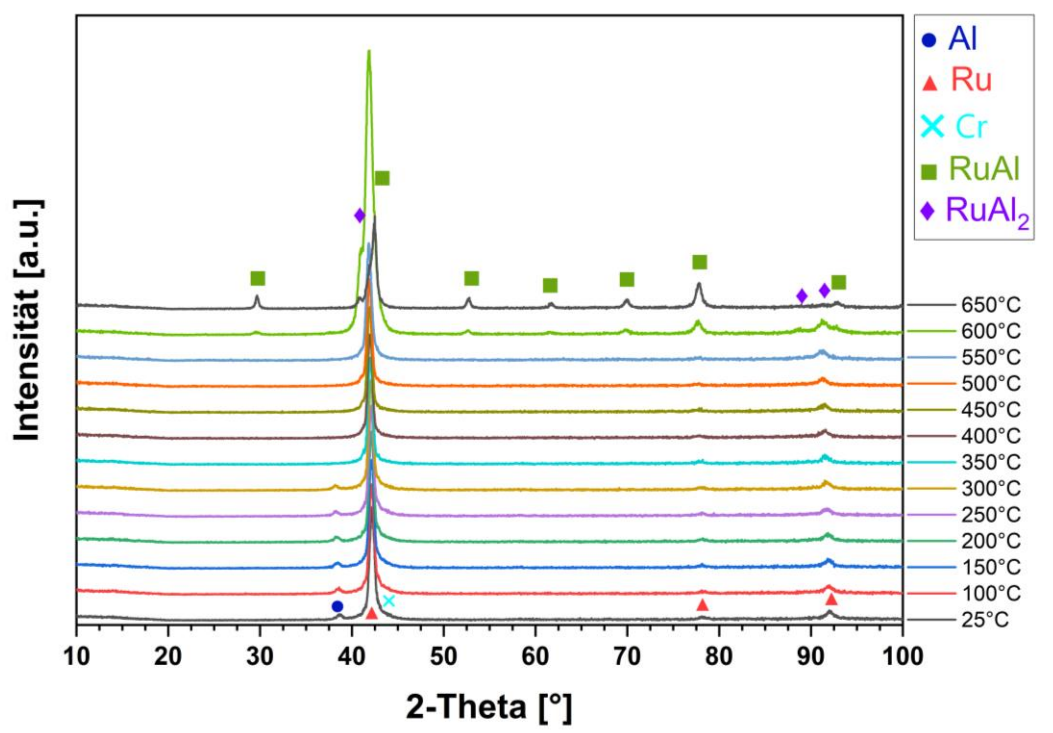


Abbildung 5.67: In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Betrachtet man die Phasenbildung bei Temperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C für diese Viellagenschicht in Abbildung 5.68, lässt sich ein Rückgang der Intensitäten der Beugungsreflexe der RuAl_2 -Phase bei $2\text{-Theta} = 41,03^\circ$ und $88,81^\circ$, bis zu einer Temperatur von 750 °C identifizieren. Für die RuAl -Phase ergibt sich bis zur maximalen Wärmenachbehandlungstemperatur von 1000 °C eine Änderung der Reflexformen, hin zu stetig geringeren Halbwertsbreiten. Ab einer Temperatur von 750 °C lässt sich demnach ein einphasiges polykristallines Gefüge einer $(\text{Ru,Cr})\text{Al}$ -Phase in CsCl-Struktur schlussfolgern.

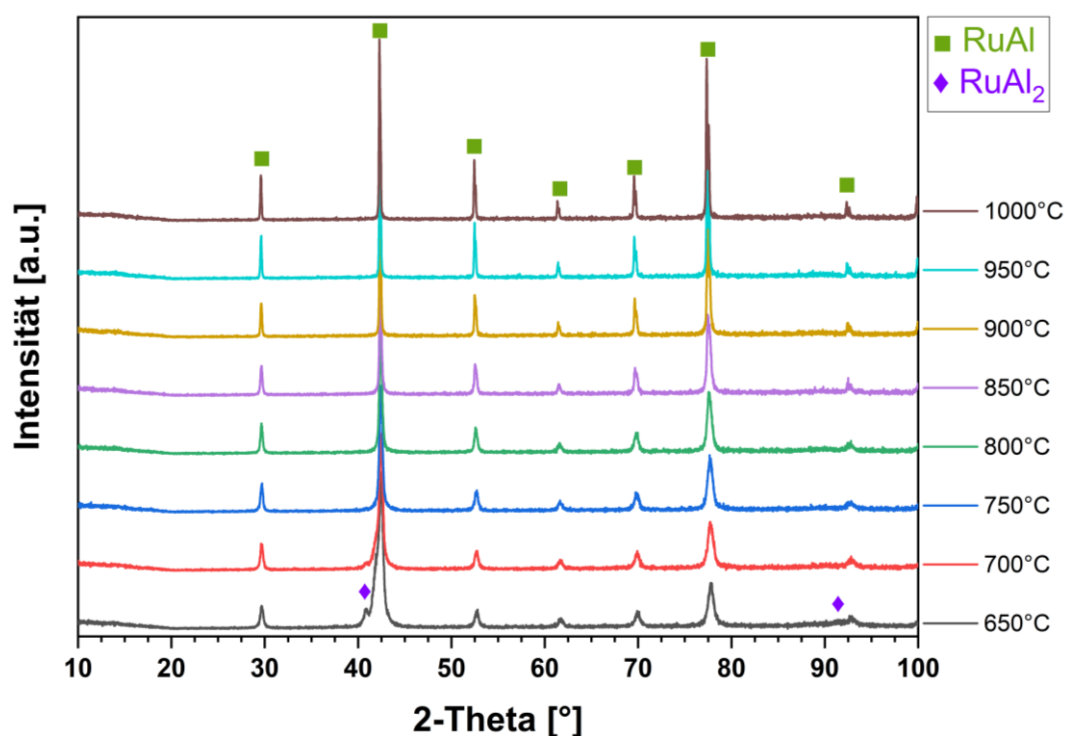


Abbildung 5.68: In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C

Anhand der detaillierten Darstellung der Diffraktogramme zwischen dem Ausgangszustand und einer Wärmenachbehandlung von 1000 °C für einen Winkelbereich zwischen 40° und 43° 2-Theta, kann die Umwandlung der Ru-Lage in Folge der thermisch induzierten Phasenbildung genauer betrachtet werden. Demzufolge ist der Beugungsreflex der (002)-Netzebene der Ru-Phase bis zu einer Temperatur von 500 °C mit gleichbleibender Intensität und FWHM vorhanden. Mit der Bildung der RuAl₂-Phase mit einer Vorzugsorientierung der (004)-Netzebene erhöht sich auch die Intensität des Ru-Beugungsreflexes, wobei hier eine Überlagerung mit dem Beugungsreflex der (110)-Netzebene der RuAl-Phase anhand der asymmetrischen Form hin zu höheren Winkeln des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase zu erkennen ist. Oberhalb von 600 °C lässt sich nur noch der Beugungsreflex der RuAl-Phase detektieren, welcher bis zu einer Temperatur von 1000 °C eine stetige Verringerung der Halbwertsbreite aufweist.

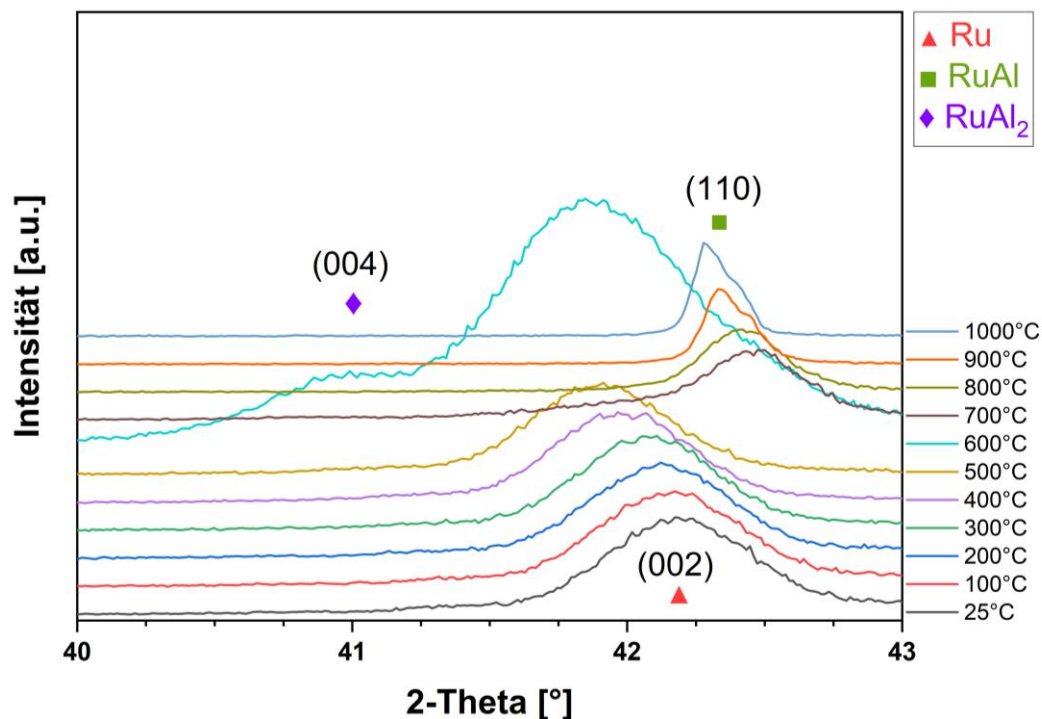


Abbildung 5.69: In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C für einen 2-Theta-Winkelbereich von 40° bis 43°

Die Mikrostruktur des Ausgangszustand der Viellagenschichten, sowie der entstehenden einphasigen Dünnschicht nach einer Wärmenachbehandlung bei 1000 °C, soll weiterhin über eine Analyse mittels Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden.

TEM-Untersuchung einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke im Ausgangszustand

Abbildung 5.70 zeigt eine Hellfeldabbildung der Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm am Übergang vom verwendeten Saphir-Substrat zur Schicht. Es kann ein periodischer Aufbau zweier unterschiedlich kontrastierter Lagenarten ermittelt werden, wobei diese den Al- (hell) sowie den Ru-Lagen (dunkel) zugeordnet werden können. Im Anfangsstadium der Abscheidung des Viellagenverbunds ist eine Welligkeit des Lagenaufbaus zu erkennen. Diese nimmt mit steigender Lagenanzahl wieder ab, wodurch eine homogenere Lagendicke der einzelnen metallischen Lagen erreicht wird. In Abbildung 5.70 kann das Wachstum der Lagen anhand einer Darstellung höherer Auflösung besser betrachtet werden. Wie schon im Fall der binären Ru/Al-Viellagenschichten zeigt sich hier, dass die Al-Lagen zu einem Kornwachstum neigen, welches die nominelle Lagendicke von 22 nm überschreitet. Dadurch kommt es zur Anpassung der darauf abgeschiedenen Cr- und Ru-Lage, was zu einer heterogenen Topographie der Grenzfläche führt. Eine genaue Bestimmung der Cr-Lage ist aufgrund der geringen Dicke der jeweiligen Lagen nicht möglich (1,6 nm). Etwas deutlicher kann diese in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.70 gezeigt werden, in welche das Wachstum der ersten Al-Lage (hell) auf dem Saphir-Substrat sowie den Übergang zur Cr- und Ru-Lage zeigt. Alle drei konstituierenden Lagen

scheinen demnach eine polykristalline Mikrostruktur aufzuweisen. Die SAED-Analyse in Abbildung 5.70 lässt wiederum nur einen Rückschluss auf die Kristallinität der Ru-Phase zu, welche eine Vorzugsorientierung aufweist, was anhand der segmentierten Beugungsringe evident wird. Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich für die FFT-Analyse der HRTEM-Abbildung in Abbildung 5.70, wobei eine genau Zuordnung der Gitterpunkte im reziproken Raum nur für das hexagonale Ru-Gitter möglich ist.

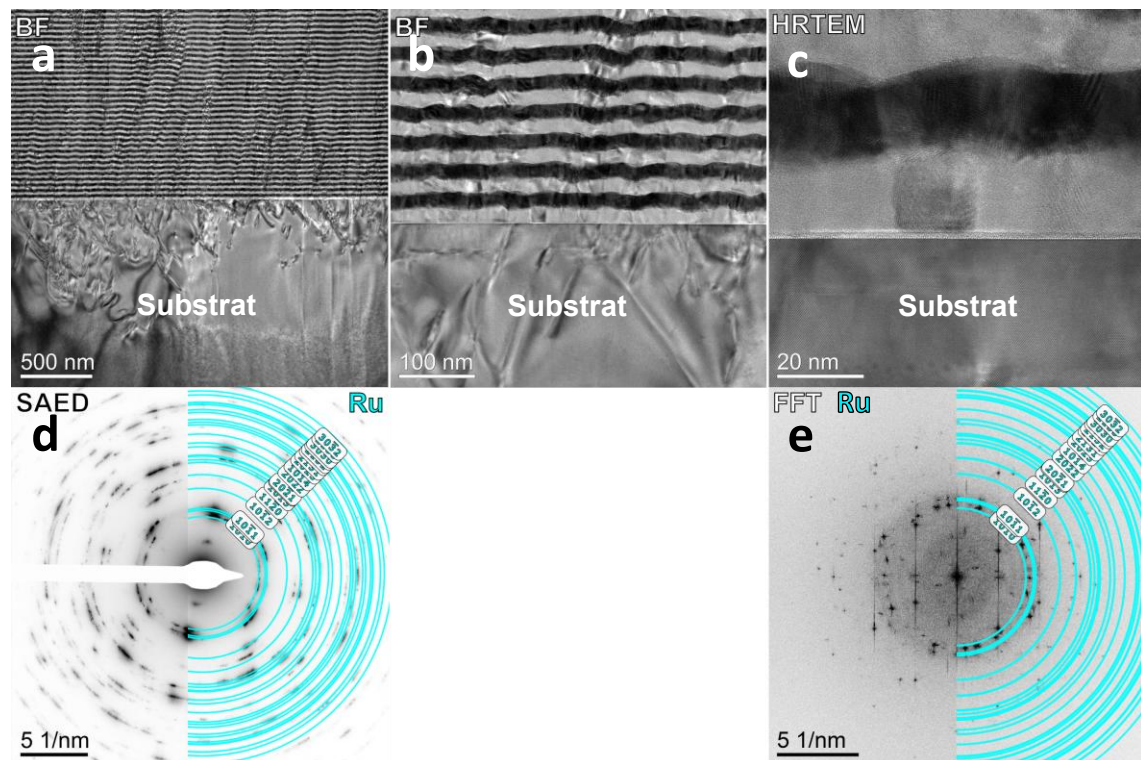


Abbildung 5.70: **a** Hellfeld-Abbildung am Schicht/Substrat-Übergang, **b** Hellfeld-Abbildung mit höherer Auflösung am Schicht/Substrat-Übergang, **c** HRTEM-Aufnahme am Schicht/Substrat-Übergang, **d** SAED-Analyse aus **a** **e** FFT-Analyse von **(c)** einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr

Um einen Eindruck über die Verteilung der Elemente zu erlangen, ist in Abbildung 5.71 die elementspezifische Analyse der metallischen Konstituenten über die EDX-Analyse abgebildet. Eine HAADF-Abbildung des analysierten Bereichs ist in Abbildung 5.71 **a** dargestellt und zeigt anhand des Massenkontrasts eine deutliche periodische Abfolge der Lagen. Die verschwommenen Bereiche im Bereich der heterogenen Grenzflächen werden durch eine Überlagerung der übereinanderliegenden Lagenmaterialien verursacht. In der Dunkelfeld-Aufnahme in Abbildung 5.71 **b** zeigt sich wiederum der kristalline Aufbau der Ru-Lagen (dunkelgrau), sowie hellere Bereiche am Übergang der Al-Lagen (schwarz) hin zu den Ru-Lagen. Dies ist besonders im durch den weiß gestichelten Kreis gekennzeichnet Bereich zu sehen. Die EDX-Analyse der metallischen Elemente im unteren Teil der Abbildung 5.71 zeigt die deutlich getrennte Verteilung in Folge des Viellagenaufbaus mit einer Dreilagendicke von 40 nm, wobei keine Durchmischung der Elemente an den Grenzflächen festgestellt werden kann.

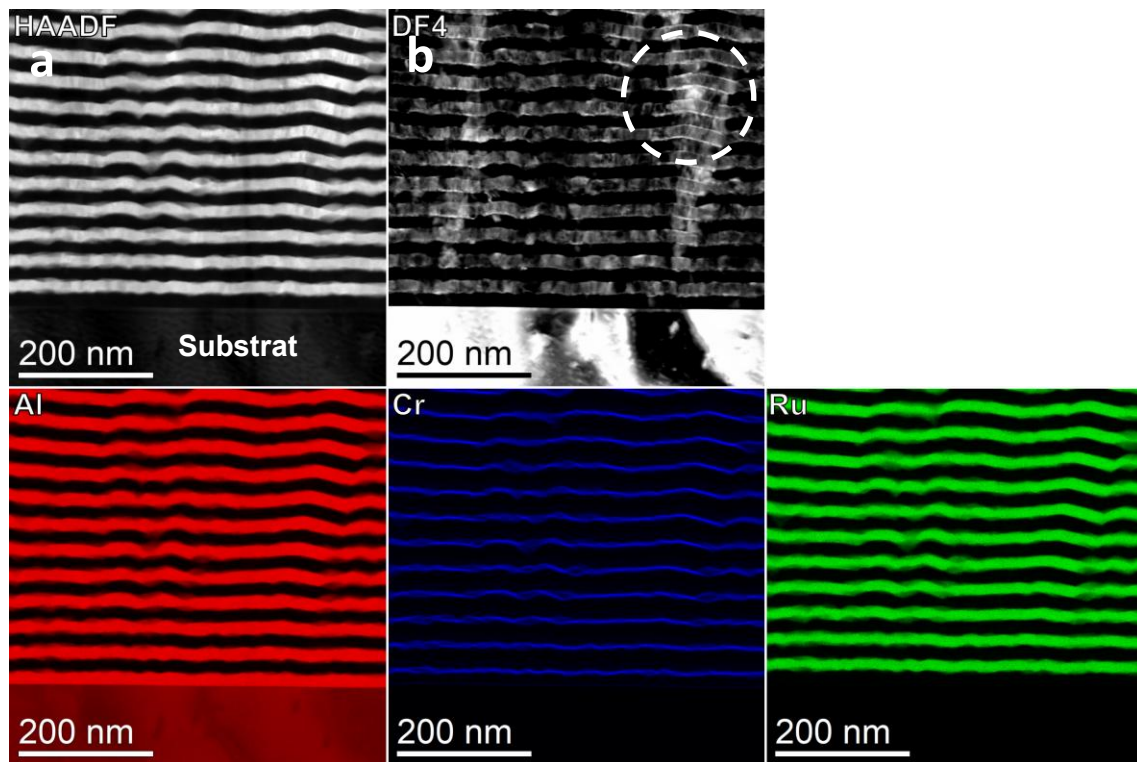


Abbildung 5.71: a) HAADF- und b) Dunkelfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Cr und Ru des gezeigten Bildausschnitts

TEM-Untersuchung einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C

Der Endzustand der Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm zeigt in der Röntgenbeugung eine einphasige Mikrostruktur einer B2 (Ru,Cr)Al-Phase mit hoher Kristallitgröße. Die TEM-Analyse an einer Querschnittslamelle dieser Probe in Abbildung 5.72 bestätigt diese Aussage anhand der Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.72 a sowie der dazugehörigen Elektronenbeugung in Abbildung 5.72 b. Die Hellfeld-Abbildung zeigt ein grobkörniges Gefüge facetierter Körner mit einer heterogenen Korngrößenverteilung. Einige dieser Körner weisen einen Durchmesser von knapp 500 nm auf, wohingegen andere lediglich einen Durchmesser von 50 nm zeigen. Die höher aufgelöste Hellfeld-Aufnahme eines Kornes in Abbildung 5.72 c zeigt die facettierte Morphologie der Körner, welche anhand der Elektronenbeugungsanalyse in Abbildung 5.72 d eindeutig der B2 RuAl-Phase zugeordnet werden kann. Das betrachtete Beugungsmuster wird hauptsächlich durch ein einzelnes Korn verursacht, wodurch sich das Beugungsmuster in Form einzelner Punkte darstellt. Die Zonenachse entspricht der [110]-Richtung, wonach dieses Korn eine Orientierung der (110)-Netzebenen parallel zur Oberfläche aufweist.

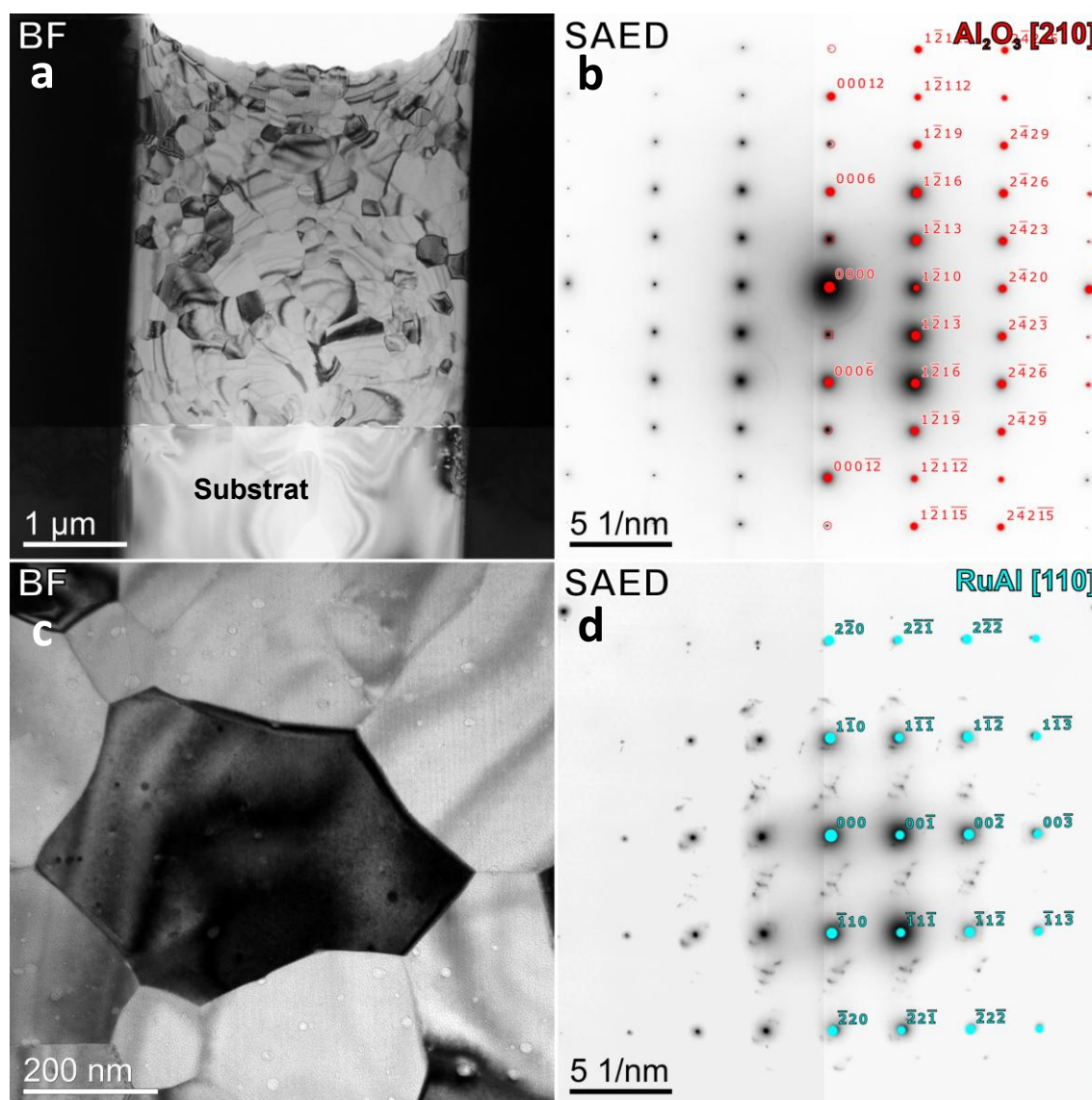


Abbildung 5.72: **a** Hellfeld-Abbildung der gesamten Viellagenschicht, **b** SAED-Analyse aus **a** **c** Hellfeld-Abbildung der Schichtmitte, **b** SAED-Analyse aus **c**, einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C

Die EDX-Flächenanalyse der Elemente sowie die HAADF- und Dunkelfeld-Aufnahme des analysierten Bereichs am Übergang von Substrat zu Schicht sind in Abbildung 5.73 gezeigt. Die HAADF-Aufnahme in Abbildung 5.73 **a** spiegelt den homogenen Aufbau der entstandenen Dünnschicht wieder, wobei einige globulare feinkörnige Bereiche mit abweichendem Massenkontrast zu erkennen sind. Die Verteilung der jeweiligen Elemente Al, Cr und Ru ist global gesehen homogen über den gesamten untersuchten Probenbereich, wobei minimale Unterschiede der Zusammensetzung einzelner Körner bestehen. Die in der HAADF sowie der Dunkelfeld-Abbildung gezeigten dunklen Bereiche weisen im EDX einen erhöhten Al-Gehalt auf (siehe Diskussion in Kapitel 6.4). Die TEM-Analyse bestätigt demnach die Erkenntnisse der Röntgenbeugungsanalyse, wonach für das vorliegende System einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm

nach einer Wärmenachbehandlung von 1000 °C ein einphasiges Gefüge einer B2 (Ru,Cr)Al-Phase vorliegt.

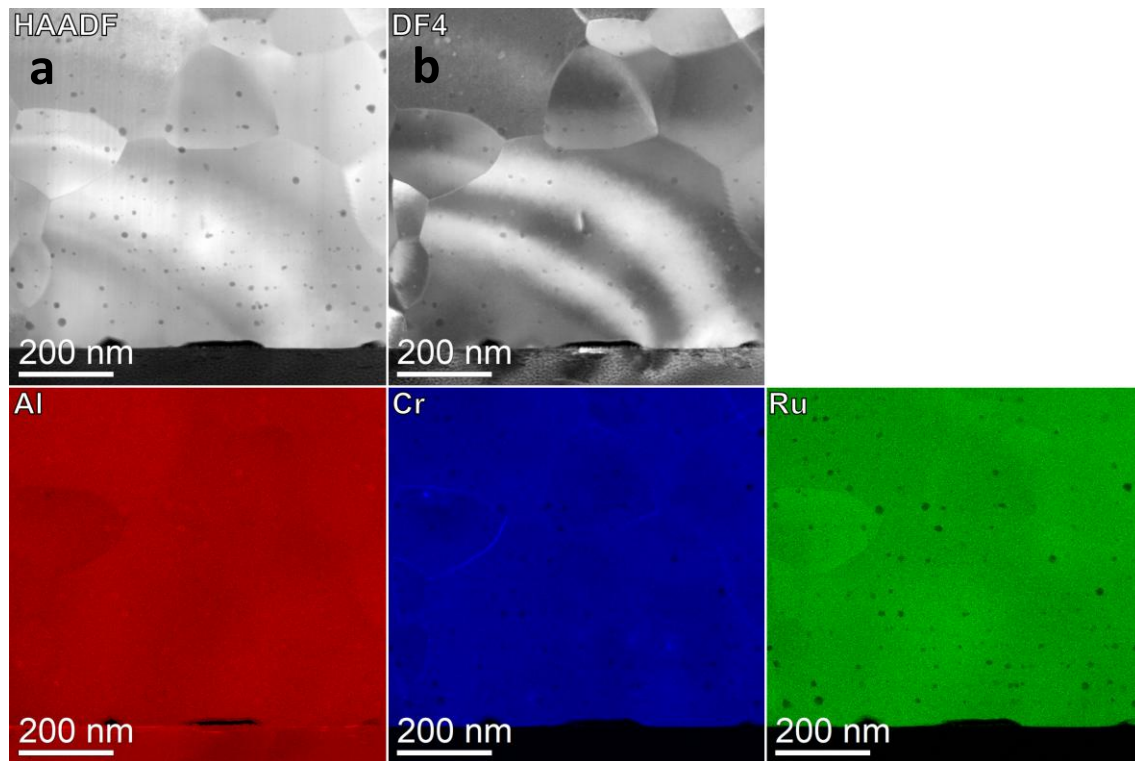


Abbildung 5.73: HAADF- und b) Dunkelfeld-Abbildung einer Querschnittsprobe einer Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm und einer Substitution von 10% des Ru durch Cr entnommen aus der Wärmenachbehandlung bei 1000 °C, sowie die EDX-Analyse der Elemente Al, Cr und Ru des gezeigten Bildausschnitts

5.5.2.3 Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit 10 nm Dreilagendicke

Die Diffraktogramme für die gewählten Haltepunkte der Temperatur während der Wärmenachbehandlung einer ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sind in Abbildung 5.74 in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C dargestellt. Der Ausgangszustand, welcher maßgeblich durch die Ausbildung der Satellitenreflexe geprägt ist, zeigt hier einen konstanten Zustand bis zu einer Temperatur von 200 °C. Interessant ist hier jedoch die Entwicklung der Satellitenreflexe, welche den Beugungsreflex der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase umgeben. Diese erschweren einerseits die Interpretation des (111)-Reflexes der Al-Phase sowie des (110)-Reflexes der Cr-Phase, dienen andererseits aber auch als Indikator für eine Durchmischung der Grenzflächen, da ihr Ursprung in der periodischen Modulation der Lagen liegt. Im Zuge der Wärmenachbehandlung zeigt sich hier ein Rückgang der Intensitäten der Satellitenreflexe zwischen 200 °C und einer Temperatur von 400 °C. Hierbei können unterschiedliche Effekte beobachtet werden. Die Intensitäten der Satellitenreflexe bei kleineren Winkeln nehmen bis zu einer Temperatur von 250 °C ab und es bleibt ein einzelner Beugungsreflex bei $2\text{-}\Theta = 38,5^\circ$ sichtbar. Der intensitätsreiche Beugungsreflex oberhalb des Hauptreflexes der (002)-Netzebene der Ru-Phase bei $2\text{-}\Theta = 42,47^\circ$ zeigt eine Erhöhung der Halbwertsbreite mit höherer Temperatur und ist bis zu einer Temperatur von 450 °C zu detektieren. Bei 500 °C sind

keine Satellitenreflexe mehr vorhanden, und der Beugungsreflex der (002)-Netzebene der Ru-Phase verschiebt sich zu einem leicht größeren Winkel von $2\text{-Theta} = 41,75^\circ$, verglichen mit den $41,38^\circ$ bei 450°C . Insgesamt zeigt sich hier eine Änderung der Reflexform des (002)-Beugungsreflexes durch die Überlagerung mit dem intensitätsstarken Satellitenreflex. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer deutlichen Verringerung der Intensitäten des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase und bei 600°C kann kein ausgeprägter Beugungsreflex mehr detektiert werden. Ursache hierfür ist das Abplatzen der Schicht vom Saphir-Substrat, was aufgrund intrinsischer Spannungen während der Phasenbildung auftritt. In der Folge wird diese Probe keiner weiteren Analyse mehr unterzogen.

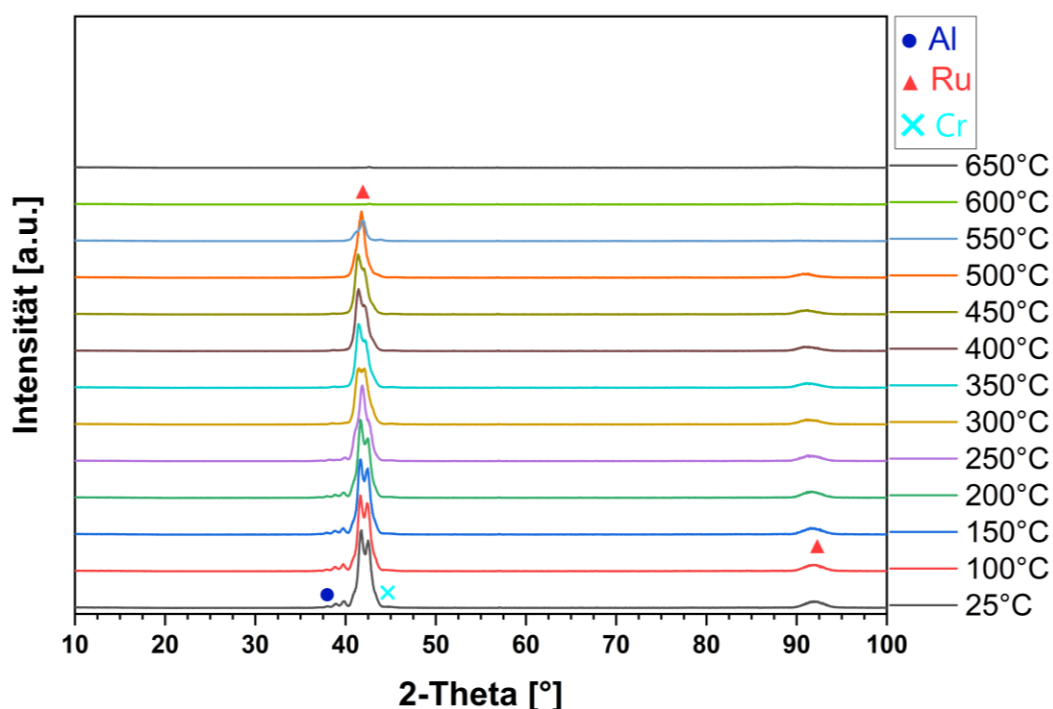


Abbildung 5.74: In-situ HT-XRD Analyse einer Cr/Ru/Al Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25°C bis 650°C

5.6 Thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten

Die zuvor gezeigten Ergebnisse der Phasenbildung in ternären Ru/Al/Hf- und Ru/Al/Cr-Viellagenschichten lassen sowohl Aussagen über veränderte Bedingungen beim Schichtwachstum während der Beschichtung aber auch über Einflüsse der Viellagenarchitektur auf die thermisch induzierte Phasenbildung zu. Demnach kommt es zu Anpassungseffekten und veränderten Wachstumsbedingungen aufgrund der eingebrachten Lage im Vergleich zu den binären Ru/Al-Viellagenschichten. Kupfer als Legierungselement ist in diesem Zusammenhang vor allem in Bezug auf seine Kristallisation in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (und somit isostrukturell zur kfz Al-Phase) und dem damit verknüpften Schichtwachstum interessant. Aber auch seine Elektronenkonfiguration mit nur einem Valenzelektron und die mögliche Inkorporation in das RuAl Kristallgitter in Folge einer Wärmenachbehandlung der Viellagenschichten sind von wissenschaftlichem Interesse. Diesbezüglich weist das binäre Al-Cu-System eine Vielzahl stabiler intermetallischer Phasen auf, welche im Zuge der Wärmenachbehandlung auftreten könnten. Die CuAl_2 -Phase mit ihrem geringen Schmelzpunkt von ca. 550 °C und einer angenommenen negativen Bildungsenthalpie (nicht experimentell bestimmt) könnte demnach schon bei geringen Temperaturen gebildet werden. Die ternäre icosahedrale quasikristalline $\text{Al}_7\text{Ru}_2\text{Cu}$ -Phase ist eine weitere Phase, welche sich bei hinreichend großer Durchmischung an den Grenzflächen in einem späteren Stadium der Wärmenachbehandlung ebenfalls bilden kann, wobei hier konkurrierend die Kinetik der Keimbildung anderer Phasen des Systems Ru-Al gegenüberstehen. Wie in Kapitel 2.5.5.3 beschrieben, zeigen experimentelle Untersuchungen oberhalb von 800 °C eine hohe Löslichkeit von Cu in der B2 RuAl-Struktur, wobei Cu im Ru-Untergitter eingebaut wird. Da keine Informationen über die Löslichkeitsgrenzen unterhalb der Untersuchungstemperatur vorliegen, kann keine Vorhersage über eine potenzielle Substitution der angestrebten 10 % des Ru-Anteils durch Cu getroffen werden. Die ähnlichen Atomradien von Ru (134 pm) und Cu (128 pm) würden hier eine Inkorporation ohne Aufkommen starker Eigenspannungen ermöglichen.

In Tabelle 5-3 sind die spezifischen Lagendicken innerhalb einer Wiederholeinheit (Dreilagendicke) des Viellagenaufbaus dargestellt. Dieser ist in Abbildung 5.75 gezeigt und dient der visuellen Verdeutlichung der Keimlagen der jeweils nächsten Lage.

Tabelle 5-3: Experimentelle Lagendicken innerhalb einer Modulationsperiode in Viellagenschichten des Systems Cu/Ru/Al

Dreilagendicke	Ru-Substitution	Al-Lage [nm]	Cu-Lage [nm]	Ru-Lage [nm]
160nm	10 at. %	88,1	6,4	65,5
40nm	10 at. %	22,0	1,6	16,4
10nm	10 at. %	5,5	0,4	4,1



Abbildung 5.75: schematischer Aufbau einer periodischen Wiederholeinheit mit Dreilagendicke λ im System Cu/Ru/Al

5.6.1 Mikrostruktur der ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten im Ausgangszustand

Für Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit der größten Dreilagen-Dicke von 160 nm zeigt sich in der Röntgendiffraktometrie in Abbildung 5.76 eine kristalline Struktur für zwei der drei schichtbildenden individuellen Lagenmaterialien. Es ist insbesondere eine stark ausgeprägte Vorzugsorientierung der konstituierenden Elementlagen zu erkennen. Die kfz Al-Phase kann anhand des Beugungsreflexes der (111)-Netzebene bei $2\text{-Theta} = 38,51^\circ$ bestimmt werden. Der korrespondierende Beugungsreflex der (222)-Netzebene bei $2\text{-Theta} = 82,38^\circ$ ist nur sehr schwach ausgeprägt, kann aber bei einer kleineren Skalierung der Abbildung indiziert werden. Demnach liegt eine deutliche Vorzugsorientierung der {111}-Netzebenen parallel zur Oberfläche der Viellagenschichten vor. Die hdp Ru-Phase weist Beugungsreflexe der (002)-, und (004)-Netzebenen auf, welche bei 2-Theta -Winkeln von $42,17^\circ$ und $91,98^\circ$ auftreten. Beugungsreflexe der kfz Cu-Phase können hier nicht detektiert werden, wobei eine Überlagerung des (111)-Beugungsreflexes der Cu-Phase mit dem (002)-Beugungsreflex der Ru-Phase nicht ausgeschlossen werden kann (Referenz: ICDD PDF Cu 04-009-2090).

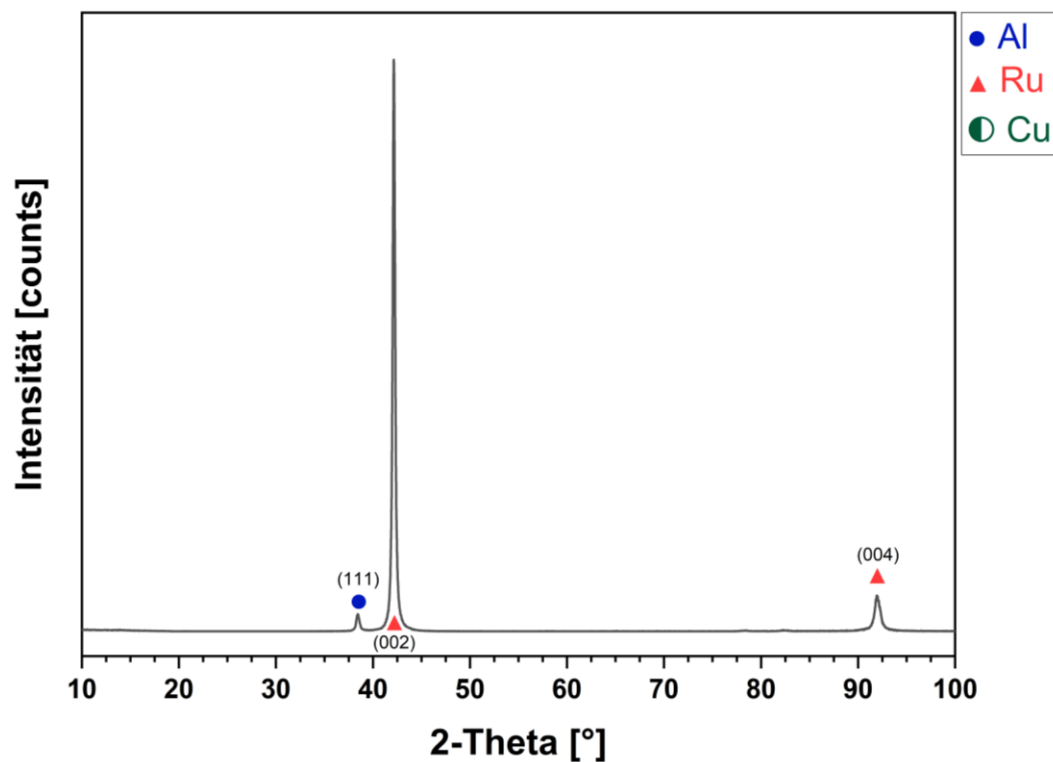


Abbildung 5.76: Röntgendiffraktometrie der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 160 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der kfz Cu-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die zweidimensionale stereographische Darstellung der Polfiguranalyse der beiden intensitätsstärksten Beugungsreflexe der Ru- und Al-Phase ((111) für Al und (002) für Ru) sind in Abbildung 5.77 gezeigt. Für den Beugungsreflex der (111)-Netzebene der Al-Phase in Abbildung 5.77 **a** zeigt sich ein stark ausgeprägte Poldichte mit einem Maximum bei einer Verkippung um Ψ von $2,6^\circ$. Demzufolge liegt eine deutliche Vorzugsorientierung der Al-Lagen vor. Für die Betrachtung der winkelabhängigen Intensität des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase in Abbildung 5.77 **b** ergibt sich eine vergleichbare Ausprägung der Poldichteverteilung sowie eine minimale Verkippung zur Substratoberfläche. Demzufolge liegt ein periodischer Lagenaufbau der konstituierenden Elemente mit deutlichen Vorzugsorientierung vor.

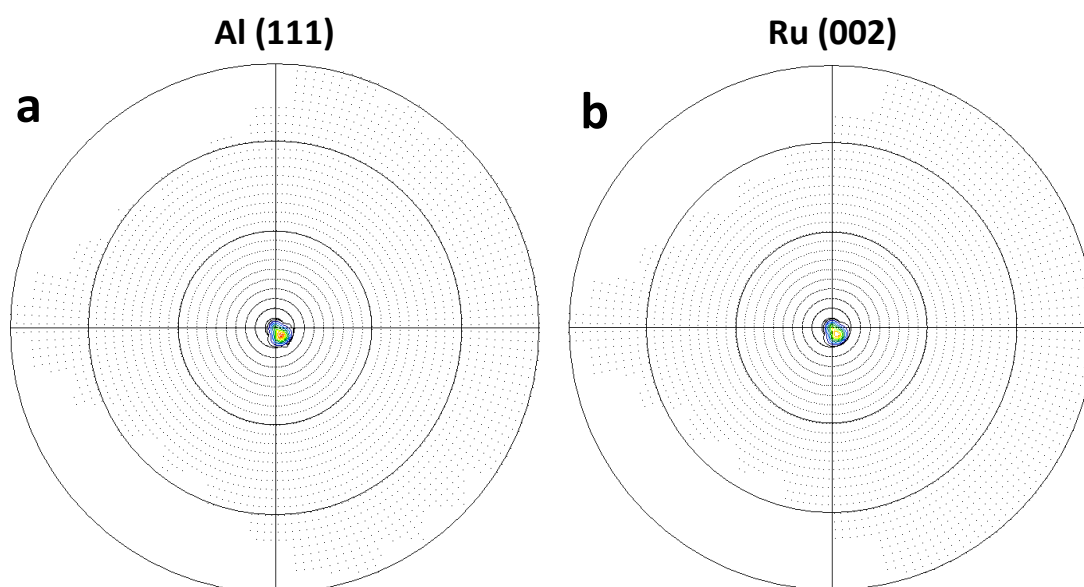


Abbildung 5.77: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit 160 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebene der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase

Verringert man die Dreilagendicke auf eine Modulationslänge von 40 nm, so zeigen sich für solche Cu/Ru/Al-Viellagenschichten nur kleine Änderungen hinsichtlich der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie. Diese sind in Abbildung 5.78 gezeigt und weisen wiederum eine deutliche Vorzugsorientierung der (111)-Netzebenen der kfz Al-Phase (blaue Kreise) und der (002)-Netzebenen der hdp Ru-Phase (rote Dreiecke) auf. Röntgenbeugungsreflexe einer kfz Cu-Phase sind auch hier nicht zu identifizieren, wonach diese als röntgen amorphe Schicht vorliegen. Ähnlich wie im Fall der ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit der gleichen Modulationslänge gezeigt (siehe Abbildung 5.38), bilden sich auch bei den Cu/Ru/Al-Viellagenschichten Satellitenreflexe oberhalb und unterhalb der Reflexlage der (002)-Netzebene der Ru-Phase bei $2\text{-}\Theta = 42,15^\circ$, welche periodisch mit Entfernung zum Ru-Beugungsreflex abklingen. Dies lässt den Schluss zu, dass im vorliegenden Fall der Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 40 nm ein streng periodischer Lageraufbau mit ebenen Grenzflächen vorliegt.

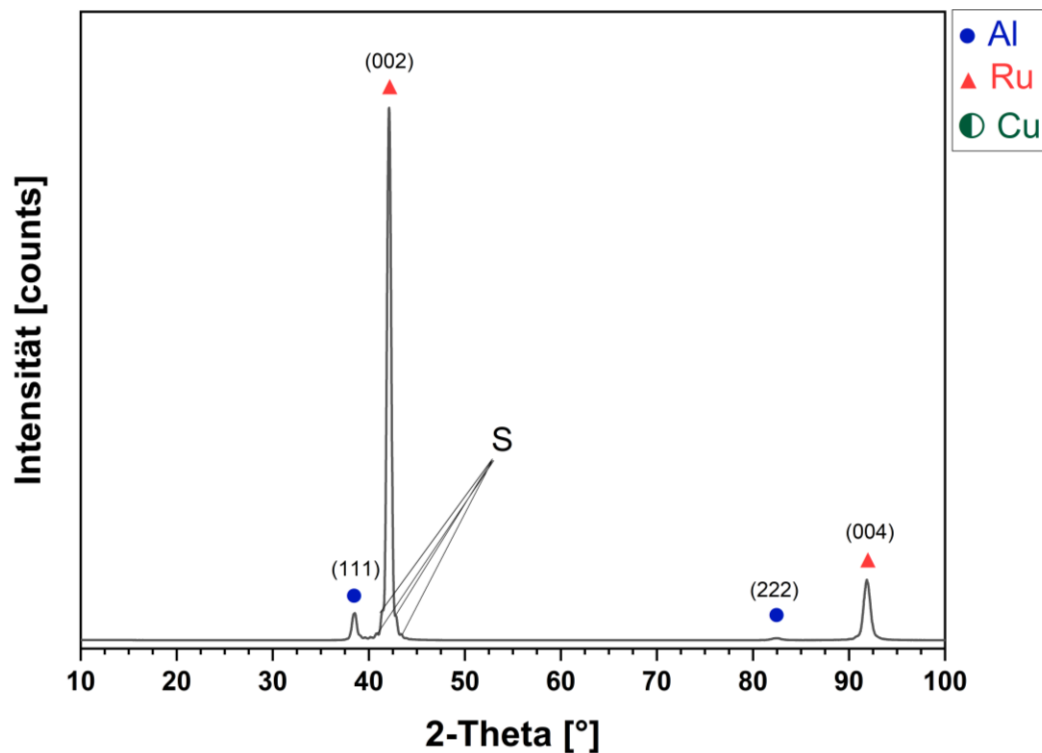


Abbildung 5.78: Röntgendiffraktometrie der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der kfz Cu-Phase sowie der kfz Al-Phase

In Abbildung 5.79 sind die zweidimensionalen Polfiguren des (111)-Al-Beugungsreflexes sowie des (002)-Ru-Beugungsreflexes dargestellt. Diese zeigen, ähnlich des zuvor betrachteten Systems mit einer Dreilagendicke von 160 nm, eine deutliche Vorzugsorientierung mit einer zentrierten maximalen Poldichte der jeweiligen Reflexe (siehe Abbildung 5.79 **a** für Al und Abbildung 5.79 **b** für Ru). Dies weist auf eine deutlich ausgeprägte Vorzugsorientierung beider Phasen in den jeweiligen Lagen hin, wobei die Kongruenz der Polfiguren systematisch erscheint.

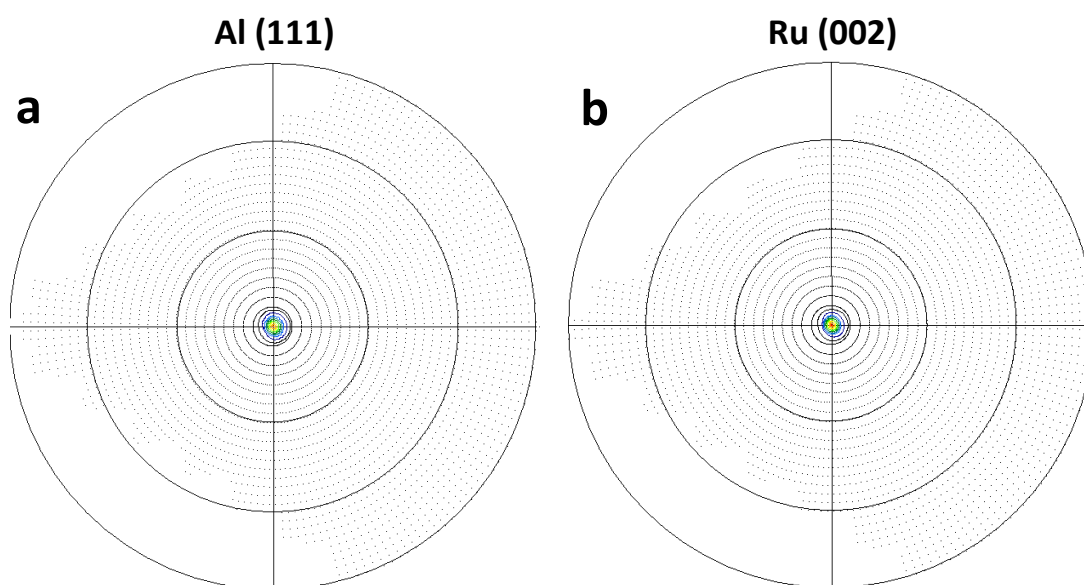


Abbildung 5.79: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebene der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase

In Abbildung 5.80 ist das Röntgendiffraktogramm einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm gezeigt. Es zeigen sich alle theoretisch zu erwartenden Beugungsreflexe der hexagonal dichtest gepackten Ru-Phase mit geringen Intensitäten und hohen Halbwertsbreiten, wonach diese Phase eindeutig nachgewiesen werden kann. Anhand der Reflexformen kann eine nanokristalline Struktur der Ru-Lagen gefolgert werden, welche keine Vorzugsorientierung mehr aufweist. Dies stellt eine deutliche Abweichung von den zuvor betrachteten Resultaten für die Phasenbildung in den ternären Viellagenschichten in den Systemen Hf-Ru-Al und Cr-Ru-Al für eine geringe Modulationslänge von 10 nm dar, in denen eine Vorzugsorientierung festgestellt werden konnte. Weiterhin kann keine eindeutige Aussage über die Ausbildung einer kristallinen Al-Phase getroffen werden, da sich die theoretischen Beugungsreflexe der (111)-Netzebene der kfz Al-Phase mit denen der (100)-Netzebene bei $2\theta = 38,7^\circ$ der Ru-Phase überschneiden. Es werden keine Beugungsreflexe für eine kfz Cu-Phase beobachtet, wonach diese in einem ungeordneten röntgenamorphen Zustand vorliegt.

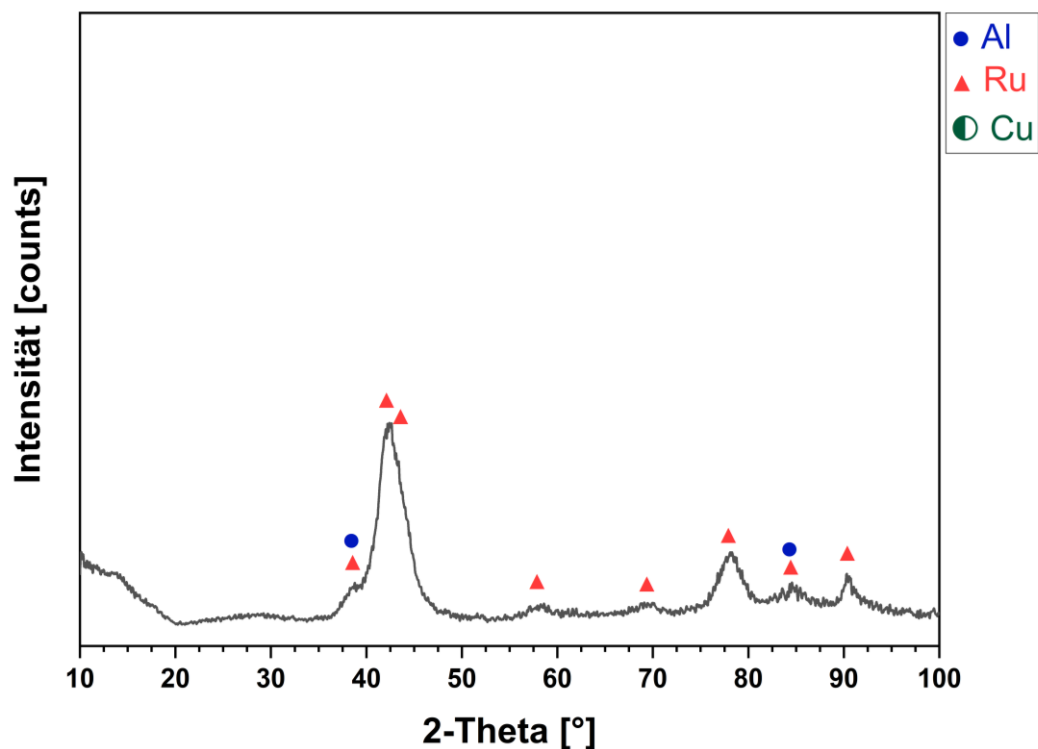


Abbildung 5.80: Röntgendiffraktometrie der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm sowie die Indizierung der hdp Ru-Phase, der kfz Cu-Phase sowie der kfz Al-Phase

Die Polfiguren des (111)-Beugungsreflexes der Al-Phase, sowie des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase, der Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 10 nm im Ausgangszustand sind in Abbildung 5.81 gezeigt. Der nanokristalline Charakter der jeweiligen Lagen zeigt sich anhand der breiten Polfiguren sowohl für die Al-Phase (siehe Abbildung 5.81 a), als auch für die Ru-Phase (siehe Abbildung 5.81 b). Dennoch zeigt sich ein spezifisches Maximum der Pol-dichte für beide Beugungsreflexe bei einer Verkippung um die Psi-Achse von 21° , was für die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der Netzebenen gemäß der Indizierung der untersuchten Beugungsreflexe beider Lagen spricht.

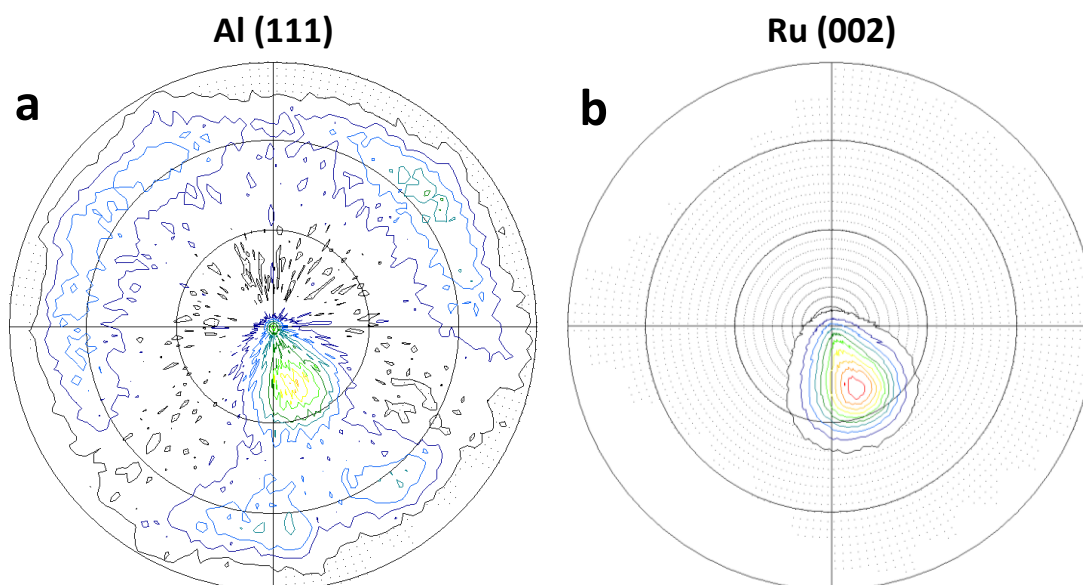


Abbildung 5.81: 2-dimensionale Polfigur der intensitätsreichsten Beugungsreflexe einer ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit 10 nm Dreilagendicke, der **a** (111)-Netzebene der kfz Al-Phase **b** der (002)-Netzebene der hdp Ru-Phase

5.6.2 Phasenbildung und Mikrostruktur in wärmebehandelten ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten

5.6.2.1 Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit 160 nm Dreilagendicke

Die thermisch induzierte Phasenbildung in ternären Cu/Ru/Al-Viellagenschichten wurde konsistent zu den vorherigen Untersuchungen mittels der in-situ Hochtemperatur-XRD-Analyse betrachtet. Für die Schichten mit der größten Dreilagen-Dicke von 160 nm (und dementsprechend dem System mit den größten Diffusionswegen und dem geringsten Grenzflächenanteil), zeigt sich in Abbildung 5.82 eine erste Phasenbildung der CuAl_2 -Phase (Referenz: *ICDD PDF CuAl₂ 04-001-0923*) bei einer Temperatur von 150 °C (gelbes Kreuz). Die zugehörigen Beugungsreflexe bei $2\text{-}\Theta = 20,71^\circ$ und $47,72^\circ$ weisen in der Folge der weiteren Wärmebehandlungen höhere Intensitäten bei kleineren Halbwertsbreiten auf, was ein Wachstum dieser Phase impliziert. Der Beugungsreflex der (111)-Netzebene bei $2\text{-}\Theta = 38,51^\circ$ der Al-Phase zeigt mit steigender Wärmenachbehandlungstemperatur eine geringere Halbwertsbreite, was ein Kornwachstum in diesem Temperaturbereich zeigt. Der Beugungsreflex zeigt dabei auch eine leichte Verschiebung zu kleineren Winkeln. Gleichzeitig tritt hier ein weiterer Beugungsreflex der Ru-Phase der (101)-Netzebenen bei einem Winkel von $43,91^\circ$ auf (rotes Dreieck). Eine Änderung der vorhandenen Beugungsreflexe der Ru-Phase hinsichtlich ihrer Reflexform kann hier nicht beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 300 °C nehmen die Intensitäten des (111)-Reflexes der Al-Phase an Intensität ab und sind bei 450 °C nur noch sehr schwach ausgeprägt. Die CuAl_2 -Phase ist ab 350 °C nicht mehr zu detektieren. Mit der abnehmenden Intensität der Al-Reflexe zeigt sich die Bildung der RuAl_6 -Phase bei 450 °C, welche bis zu einer Wärmebehandlungstemperatur von 500 °C vorliegt. Hier bildet sich im Anschluss in der Phasensequenz bei einer Temperatur von

550 °C die RuAl_2 -Phase mit einer Vorzugsorientierung der (111)- und (222)-Netzebenen, welche anhand der Beugungsreflexe bei $2\text{-Theta} = 40,72^\circ$ sowie $88,88^\circ$ bestimmt werden. Zusätzlich zeigt sich noch ein Reflex sehr geringer Intensität derselben Phase bei $2\text{-Theta} = 24,11^\circ$. Bei einer Temperatur von 600 °C zeigen sich gleichzeitig zur RuAl_2 -Phase Beugungsreflexe der RuAl-Phase aller konstruktiv interferierenden Netzebenen. Bei 650 °C nehmen diese an Intensität zu, während die der RuAl_2 -Phase an Intensität abnehmen. Die hdp Ru-Phase und deren Beugungsreflexe der (002)- und (004)- Netzebenen sind bei dieser Temperatur ebenfalls noch deutlich ausgeprägt vorhanden.

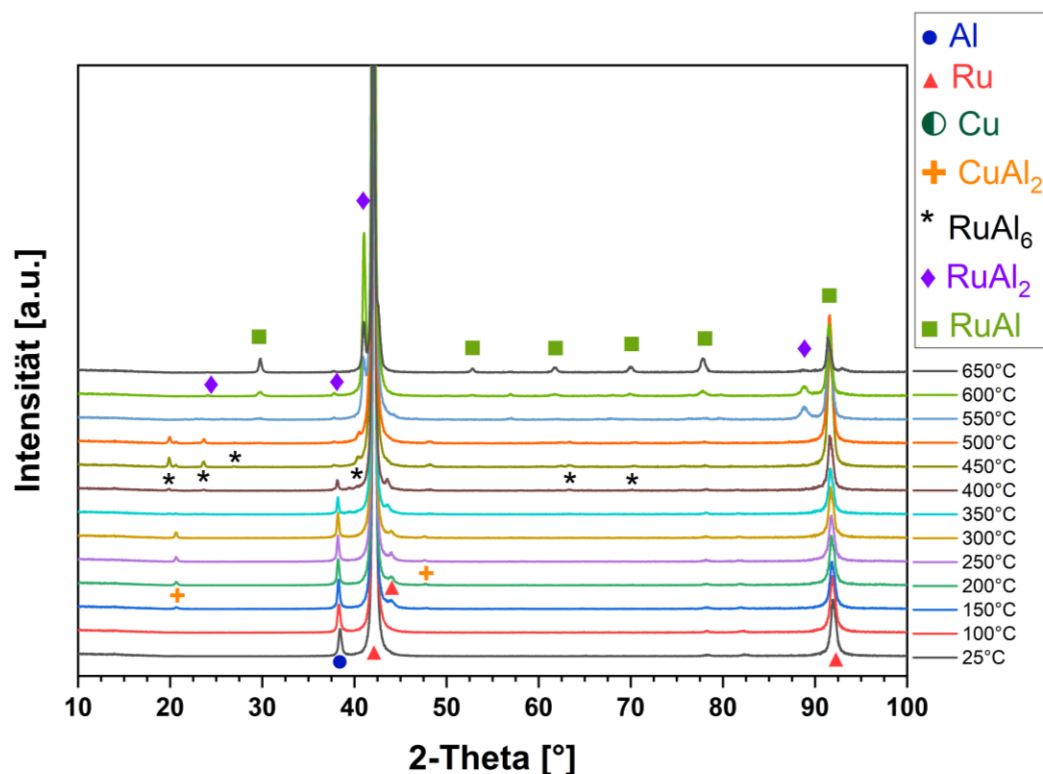


Abbildung 5.82: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Die weitere Wärmenachbehandlung bis zu einer Temperatur von 1000 °C zeigt einen weiteren Rückgang der Intensitäten der Beugungsreflexe der RuAl_2 -Phase in einem Intervall von 650 °C bis 700 °C, wo diese nicht mehr detektiert werden kann (siehe Abbildung 5.83). Die Intensitäten der Beugungsreflexe der B2 RuAl -Phase steigen hingegen mit höherer Wärmebehandlungstemperatur stetig an, bei gleichzeitig kleiner werdender Halbwertsbreite, woraus ein Wachstum dieser Phase gefolgert werden kann. Parallel dazu lässt sich aber auch eine Verringerung der Halbwertsbreite des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase feststellen, die auch bei einer Temperatur von 1000 °C stabil vorliegt, was genauer in Abbildung 5.84 dargestellt wird. Demzufolge bildet sich in diesem Fall kein Schichtgefüge bestehend aus einem einphasigen Mischkristall in der CsCl-Struktur, sondern ein mehrphasiges Gefüge bestehend aus einer B2-Phase und verbleibenden Anteilen der hdp Ru-Phase.

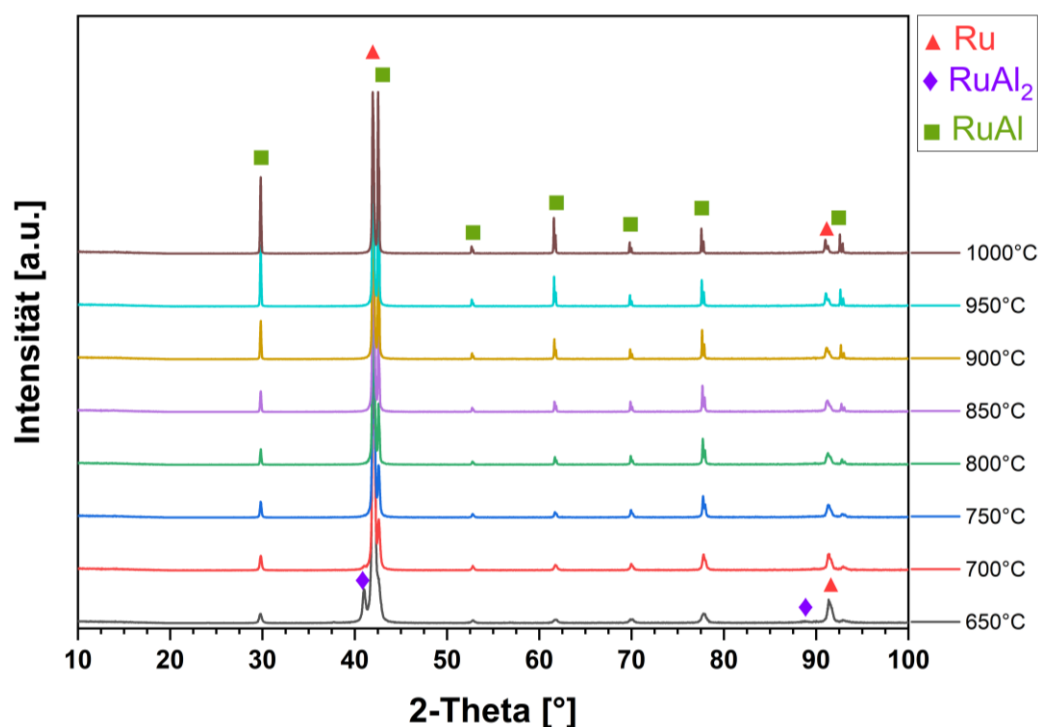


Abbildung 5.83: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C

Die Phasenbildung der B2 RuAl-Phase und die Ausbildung eines mehrphasigen Gefüges im Endzustand, kann anhand der detaillierten Darstellung der Diffraktogramme zwischen dem Ausgangszustand bei 25 °C und 1000 °C für einen Winkelbereich von 40 bis 43° in Abbildung 5.84 genauer analysiert werden. Demnach zeigt sich für einen Temperaturbereich bis 400 °C keine Änderung der Reflexform des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase, dafür eine Verschiebung des Beugungswinkels zu kleineren Winkeln um 0,07°. Bei 500 °C zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Intensität dieses Reflexes, bevor sich bei 600 °C die RuAl₂-Phase mit einer Vorzugsorientierung der (004)-Netzebenen ausbildet. Diese löst sich gemäß der zuvor gezeigten Systematik der Abbildung 5.83 in der Folge bis 700 °C wieder auf, wo sich die B2 RuAl-Phase ausbildet und in der Folge einer weiteren Wärmenachbehandlung bis 1000 °C stetig an Intensität zunimmt, bei einer gleichzeitigen Abnahme der Halbwertsbreite. Die Intensität des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase nimmt zwar ausgehend von 600 °C ab, zeigt aber in der Folge ebenfalls eine Verringerung der Halbwertsbreite sowie eine Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln bis zur maximalen Temperatur von 1000 °C.

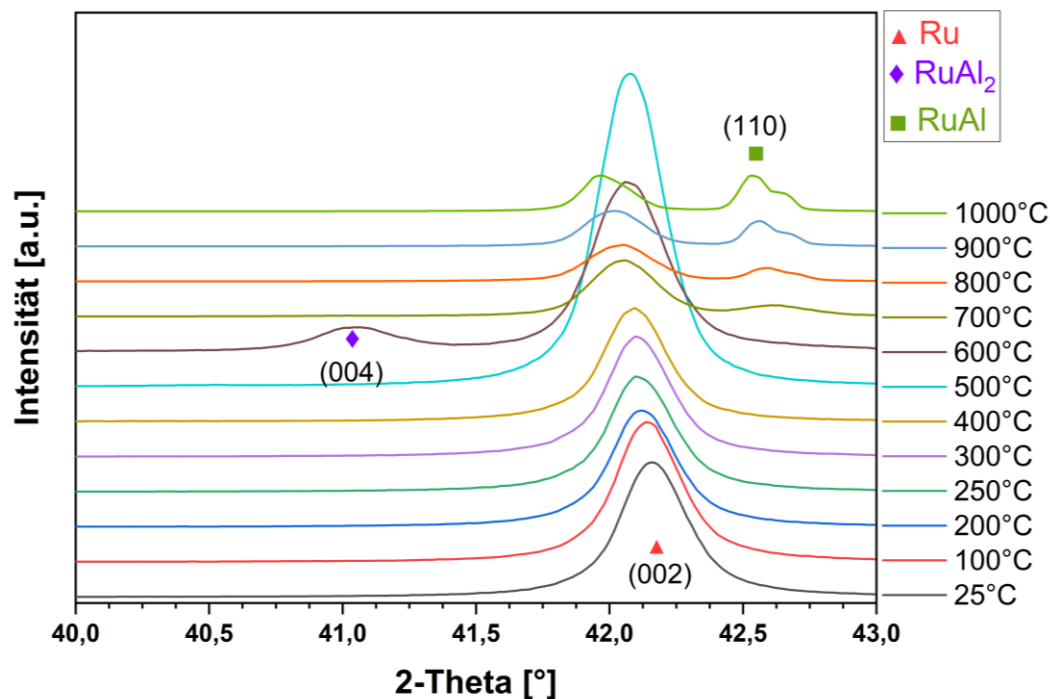


Abbildung 5.84: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 160 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C für einen 2-Theta Winkelbereich von 40° bis 43°

5.6.2.2 Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit 40 nm Dreilagendicke

Ternäre Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 40 nm zeigen vergleichbare Charakteristika der thermisch induzierten Phasenbildung wie die zuvor betrachteten Viellagenschichten mit einer Modulationslänge von 160 nm. Die Ergebnisse der in-situ Hochtemperatur-XRD Analysen sind in Abbildung 5.85 dargestellt. Wie in Kapitel 5.6.1. beschrieben, treten hier im Ausgangszustand zusätzliche Satellitenreflexe am (002)-Beugungsreflex der hdp Ru-Phase auf, wodurch eine weitere Bewertung der Durchmischung an den Grenzflächen vorgenommen werden kann. Ausgehend vom Ausgangszustand (mit den Beugungsreflexen der kristallinen Al und Ru-Phasen) zeigt sich die erste Bildung einer intermetallischen Phase bei einer Temperatur von 150 °C mit dem Aufkommen der Beugungsreflexe bei 2-Theta = 20,56° und 47,56°, welche der CuAl₂-Phase (markiert mit gelben Kreuzen) zugeordnet werden können. Diese Phase bleibt bis zu einer Temperatur von 300 °C bestehen, bei welcher die Intensitäten in der Folge wieder abnehmen und erste Beugungsreflexe der RuAl₆-Phase aufkommen. Gleichzeitig zu deren Bildung nehmen im selben Temperaturintervall die Intensitäten des (111)-Beugungsreflexes der kfz Al-Phase bei 2-Theta = 38,42° ab, wonach der Volumenanteil dieser Phase in der Viellagenschicht abnimmt. Zusätzlich weist dieser mit steigender Temperatur eine Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln auf. Die RuAl₆-Phase ist in Folge der weiteren Temperaturerhöhung bis 400 °C existent, oberhalb dieser Temperatur nehmen die Intensitäten dieser Phase ab und sind bei 500 °C nicht mehr vorhanden. Hier zeigt sich die Bildung der RuAl₂-Phase mit deutlich ausgeprägter Vorzugsorientierung der (004)- und (008)-Beugungsreflexe bei 2-Theta = 41,04° und 89,04°. Die Intensität der zugehörigen Beugungsreflexe sinkt mit steigender Temperatur jedoch

wieder und ist bereits bei 600 °C sehr gering. Bei 650 °C kann diese Phase nicht mehr detektiert werden. Gleichzeitig mit der Bildung der RuAl_2 -Phase lässt sich bei 550 °C auch die beginnende Bildung der RuAl-Phase anhand der aufkommenden Beugungsreflexe bei $2\text{-Theta} = 29,6^\circ, 52,5^\circ, 61,6^\circ, 69,9^\circ, 77,8^\circ$ und $92,8^\circ$ erkennen. Bei 600 °C ist die RuAl-Phase deutlich präsent und weist Beugungsreflexe der CsCl-Struktur auf, welche bei höherer Temperatur zunehmende Reflexintensitäten zeigen. Der Beugungsreflex (110)-Netzebene der RuAl-Phase überlagert sich hier mit dem bei dieser Temperatur nach wie vor vorhandenen Beugungsreflex der (002)-Netzebenen der Ru-Phase.

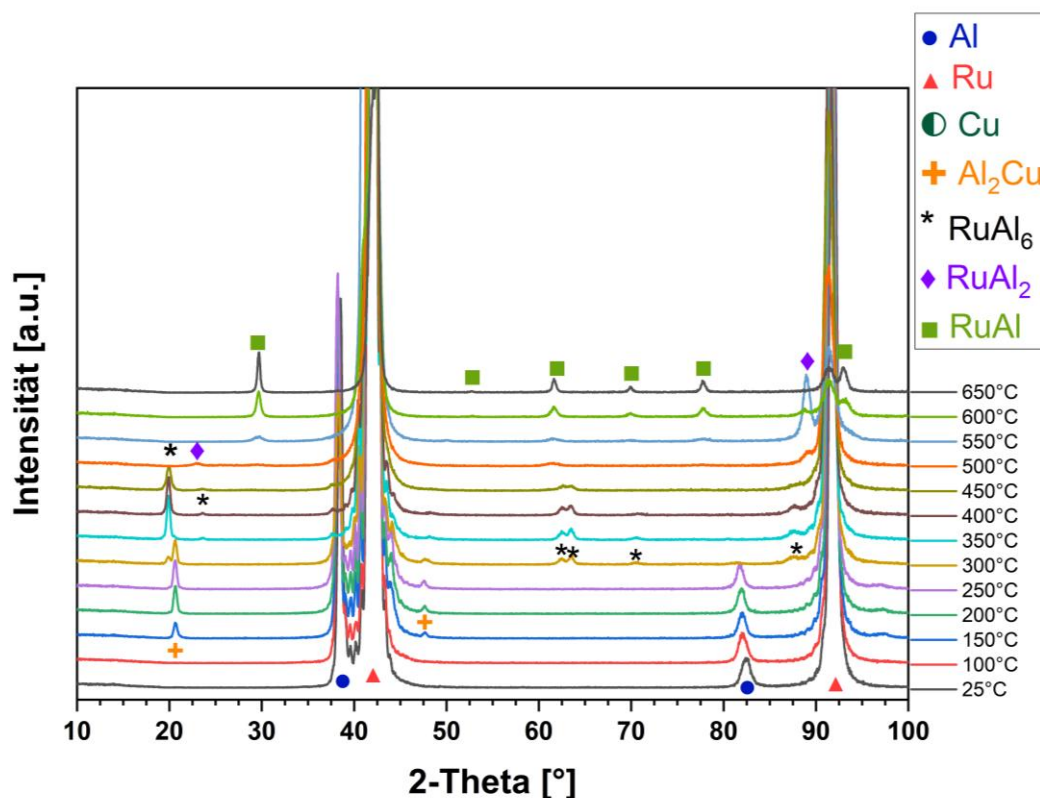


Abbildung 5.85: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Die Darstellung der Phasenbildung infolge der Wärmenachbehandlung bis zu einer Temperatur von 1000 °C ist in Abbildung 5.86 gezeigt. Hier zeigt sich, dass die Intensität der Beugungsreflexe der Ru-Phase bis zur maximalen untersuchten Temperatur weiter abnehmen, jedoch bei 1000 °C nach wie vor Reflexe der (002)- und (004)-Netzebenen mit geringer Halbwertsbreite vorhanden sind. Dagegen erhält man für die B2 RuAl-Phase bei höheren Temperaturen stetig höhere Intensitäten bei gleichzeitiger Verringerung der Halbwertsbreiten ohne eine Verschiebung der Reflexlagen. Demnach liegt im Endzustand ein zweiphasiges Gefüge aus einem großen Volumenanteil der B2-Phase vor, sowie ein Restanteil der hdp Ru-Phase. Da hier keine Cu-haltigen Phasen auftreten und Ru nur eine minimale Löslichkeit für Cu aufweist, kann für die B2-Phase eine (Ru,Cu)Al-Zusammensetzung geschlossen werden.

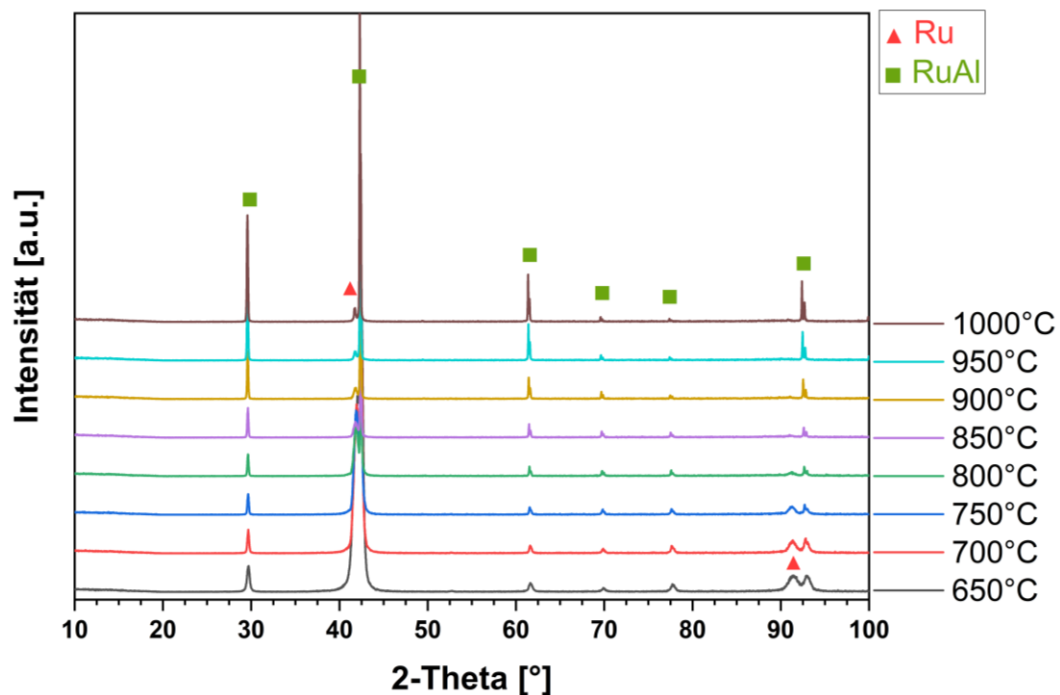


Abbildung 5.86: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C

Um eine genauere Vorstellung für die mikrostrukturellen Vorgänge und deren Einfluss auf die Analyse der Röntgenbeugung zu erlangen, ist in Abbildung 5.87 der Winkelbereich zwischen 38° und 45° 2-Theta der Diffraktogramme zwischen Ausgangszustand und 1000 °C dargestellt. Aufgrund der hohen Intensitätsunterschiede sind diese für die vorliegende Abbildung normiert, um einen qualitativen Eindruck der Phasenbildung zu erhalten. Demnach zeigt der Beugungsreflex der (002)-Netzebenen der Ru-Phase keine Änderung seiner Reflexform bis zu einer Temperatur von 400 °C. Es lässt sich jedoch eine Verschiebung der Reflexlage von 0,06° zu kleineren Beugungswinkeln ermitteln. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die FWHM deutlich zu und bei 550 °C kann zusätzlich die Bildung der RuAl₂-Phase mit einer Vorzugsorientierung der (004)-Netzebenen detektiert werden. Die B2 RuAl-Phase zeigt anhand des breiten Beugungsreflexes bei 42,57° der (110)-Netzebene, welcher mit dem (002)-Beugungsreflex der Ru-Phase überlappt, die Bildung dieser Phase bei 600 °C. In der Folge nehmen die Intensitäten des RuAl-Beugungsreflexes stetig zu und weisen eine geringere FWHM auf. Der (002)-Reflex der Ru-Phase verliert dabei zunehmend an Intensität und ist bei 1000 °C nur noch mit einer geringen Intensität zu detektieren.

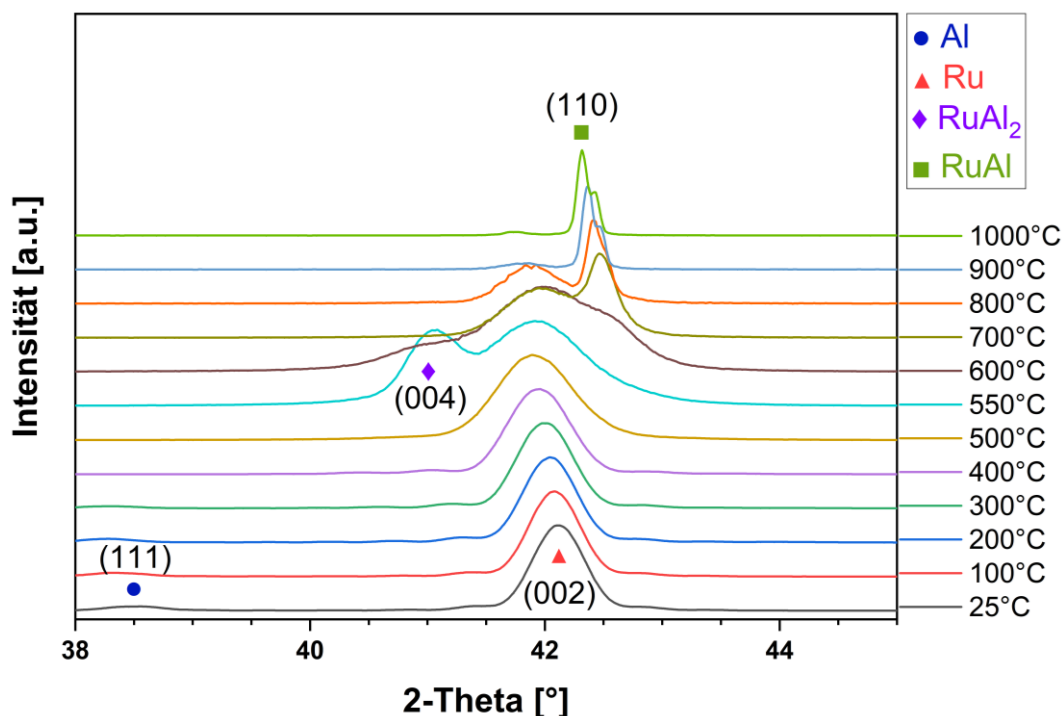


Abbildung 5.87: Normierte in-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 40 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 1000 °C für einen 2-Theta Winkelbereich von 28 bis 45°

5.6.2.3 Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit 10 nm Dreilagendicke

Die Analyse der thermisch induzierten Phasenbildung bis 650 °C der Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagen-Dicke von 10 nm ist in Abbildung 5.88 gezeigt. Bis zu einer Temperatur von 450 °C ist keine Neubildung einer intermetallischen Phase zu beobachten. Es zeigt sich in diesem Temperaturintervall jedoch eine Änderung des breiten Beugungsreflexes hinsichtlich einer Verschiebung des Intensitätsmaximums hin zu kleineren Beugungswinkeln. Hier können erste Beugungsreflexe der B2-RuAl-Phase detektiert werden, welche im Zuge der weiteren Wärmenachbehandlung bei höheren Temperaturen deutlich an Intensität gewinnen und eine stetig geringere Halbwertsbreite aufweisen. Bei 600 °C lassen sich bei 2-Theta = 38,39°, 43,86° sowie 84,11° weitere Beugungsreflexe feststellen. Diese können der hdp Ru-Phase zugeordnet werden, wonach sich bei dieser Temperatur das nanoskalige Gefüge in eine zweiphasige heterogene Dünnschicht umwandelt.

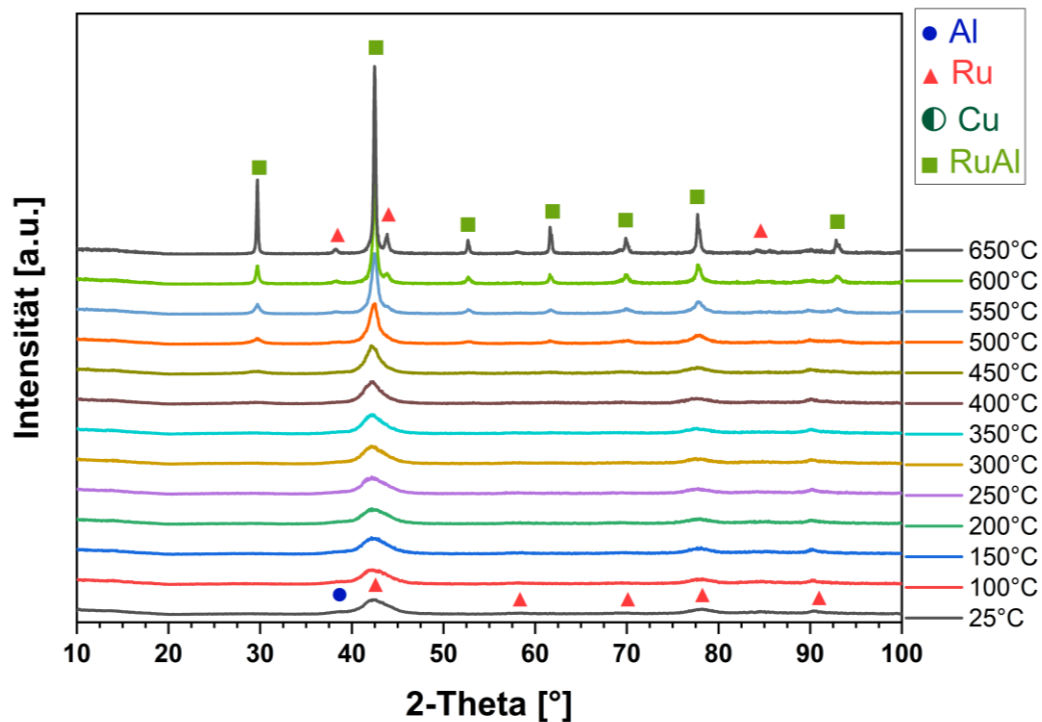


Abbildung 5.88: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 25 °C bis 650 °C

Zwischen 650 °C und 1000 °C lässt sich anhand der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5.89 ein Wachstum sowohl der B2 RuAl-Phase als auch der hdp Ru-Phase, ableiten. Dies kann anhand der steigenden Intensitäten der Beugungsreflexe bei gleichzeitig sinkender Halbwertsbreite für beide Phasen beobachtet werden. Für die maximale Temperatur zeigt sich ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus einer B2 RuAl-Phase sowie der hdp Ru-Phase mit großen Kristallitgrößen. Dies bedingt eine Aufspaltung der Beugungsreflexe in ihren $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Anteil, was für die Beugungsreflexe der RuAl-Phase bei hohen Winkeln beobachtet werden kann. Es kann auch hier keine Cu-haltige Phase gefunden werden, wonach das Kupfer in einem Mischkristall der B2 (Ru,Cu)Al-Phase gebunden sein muss, da Ru keine Löslichkeit für Cu aufweist.

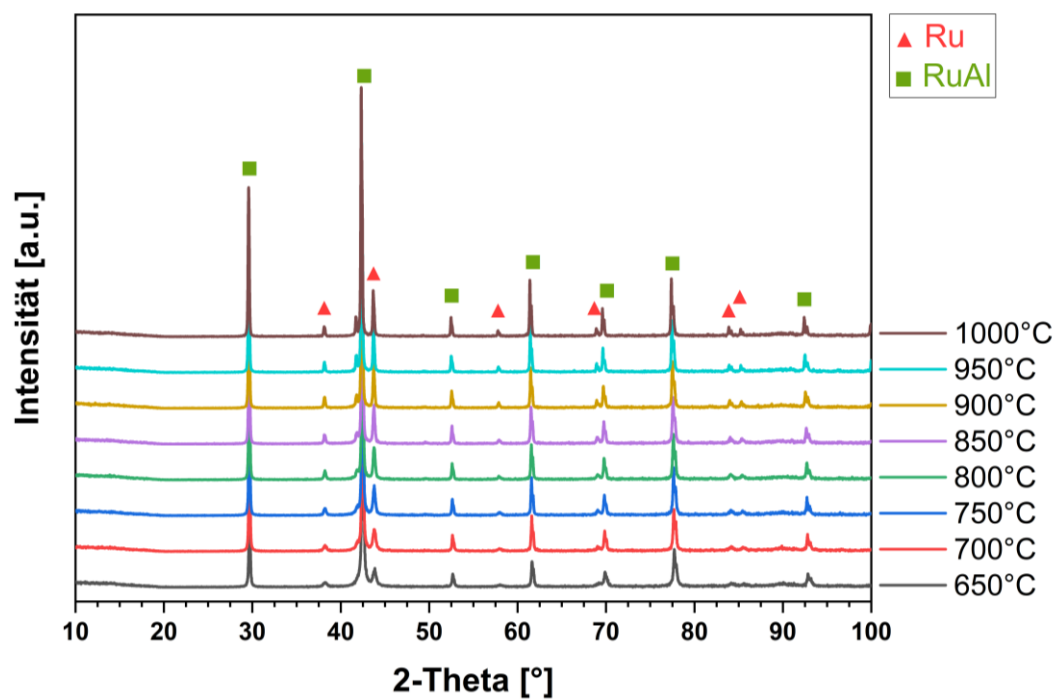


Abbildung 5.89: In-situ HT-XRD Analyse einer Cu/Ru/Al-Viellagenschicht mit einer Doppellagendicke von 10 nm bei Temperaturen von 650 °C bis 1000 °C

6 Diskussion

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 5 beschriebenen Ergebnisse zunächst werkstoffwissenschaftlich individuell (also im Sinne der in den einzelnen Teilkapiteln beschriebenen Schichtwerkstoffe) diskutiert und kritisch betrachtet. Da sich die betrachteten Effekte in den verschiedenen Schichtwerkstoffen bezüglich der Phasenbildung und Mikrostruktur sowohl im Ausgangszustand als auch im wärmebehandelten Zustand teilweise ähneln und die entsprechenden Erläuterungen sich teilweise überschneiden, können einige grundsätzliche Diskussionspunkte auch auf die jeweils anderen betrachteten Dünnschichten übertragen werden. Deshalb werden die diskutierten Ergebnisse in einen breiteren Kontext hinsichtlich der werkstoffwissenschaftlichen Schlussfolgerungen in eine gemeinsame synoptische Diskussion in Kapitel 6.6, gestellt.

6.1 RuAl-Einlagenschichten

Die Abscheidung von RuAl-Einlagenschichten von einem pulvermetallurgischen Ru-Al-Target stellen eine Innovation hinsichtlich der Untersuchung mikrostruktureller Auswirkungen der Prozessparameter auf die entstehenden Gefüge intermetallischer Phasen dar. Die Ergebnisse sind sowohl wissenschaftlich als auch technologisch von Bedeutung im Sinne einer potenziellen Anwendung von metallischen Werkstoffen in der CsCl-Struktur. In der Literatur ist die Abscheidung solcher intermetallischer Phasen über die direkte Synthese von einem Target bisher nur unzureichend beschrieben. Die in dieser Arbeit gezeigte Synthese der RuAl-Phase demonstriert einen erfolgreichen, reproduzierbaren Prozess der Schichtabscheidung, wodurch sich grundsätzlich leistungsstarke Konzepte der PVD-Synthese intermetallischer Phasen für die künftige Schichtentwicklung und Prozesstechnik ergeben. Weiterhin eröffnet die direkte Abscheidung der RuAl-Phase die Möglichkeit, eine Referenz hinsichtlich der Mikrostruktur für die weiteren Untersuchungen zur thermisch induzierten Phasenbildung in binären und ternären Viellagenschichten zu generieren.

Die RuAl-Einlagenschichten in dieser Arbeit zeigen für alle angewandten Prozessparameter und Abscheidebedingungen (hier die Variation des Ar-Gasdrucks von 0,1 Pa bis 2,0 Pa) ein einphasiges kristallines Gefüge der kubischen B2 RuAl-Phase mit sowohl mikrostrukturellen, aber auch stöchiometrischen Variationen. Das Hochleistungskathodenzerstäuben ist hinsichtlich seiner Abscheidebedingungen und den daraus folgenden Keimbildungs- und Wachstumsprozessen ein Nicht-Gleichgewichtsprozess, der Phasenzusammensetzungen und Gefüge jenseits der vorgegebenen Grenzen von Gleichgewichts-Phasendiagrammen ermöglicht. Die in Abbildung 5.8 gezeigte Variation der chemischen Zusammensetzung der RuAl-Schichten in Abhängigkeit des Ar-Gasdruckes während der Beschichtung kann mit grundlegenden physikalischen Zusammenhängen des Zerstäubungsprozesses erklärt werden. Hier kommen unterschiedliche Effekte in Betracht. Zum einen betrifft dies die Vorgänge bei der Zerstäubung des Targets und die

unterschiedliche Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen, zum anderen Vorgänge während des Transports der zerstäubten Teilchen zum Substrat (Streuprozesse in der Gasphase) sowie Vorgänge bei der Schichtbildung am Substrat (Anlagerung und Bewegung der ankommenden schichtbildenden Ru- und Al-Spezies). Am Target kann man bei nichtreaktiven Zerstäubungsprozessen kurz nach dem Zünden des Plasmas (und bei konstanten Bedingungen) von einem stationären Zustand der Zerstäubungsprozesse ausgehen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Konzentrationsverhältnisse der zerstäubten Spezies entsprechen der Zusammensetzung des Targets. Deshalb beträgt im Falle des RuAl-Targets, mit seiner je 50 at. % Konzentration an Ru und Al, das Verhältnis zwischen zerstäubtem Ru und Al unabhängig vom Ar-Gasdruck 1. Allerdings spielt nun unter anderem die Masse der zerstäubten Spezies eine Rolle für die weitere Betrachtung: diese ist für Ru und Al, deutlich unterschiedlich und beträgt im Falle von Aluminium ≈ 27 u, was verglichen mit den ≈ 101 u eher gering ist. Gemäß der vorhandenen Literatur dürfte die räumliche Verteilung, also die Winkelverteilung der zerstäubten Spezies zwischen Ru und Al deutlich unterschiedlich ausfallen, was am Ende zu abweichenden Konzentrationen der jeweils schichtbildenden Spezies für unterschiedliche Substratpositionen führen kann [200]. Ein ähnlicher Effekt ist für die nichtreaktive Kathodenzerstäubung anderer Werkstoffe, wie beispielsweise TiB_2 , bekannt. Hier besteht das keramische Diborid-Target aus einem leichten und einem schweren Element, B und Ti (11 u und 48 u). Das leichtere Element (B) wird bevorzugt entlang der Targetoberflächennormalen zerstäubt, während das schwerere Element (Ti) das Target in einem deutlich größeren Winkelbereich zur Targetoberflächennormalen verlässt (unter den gegebenen plasmaphysikalischen Bedingungen sowie der Magnetfeldkonfiguration in der PVD-Kammer). Aus diesem Grunde sind hochleistungskathodenzerstäubte TiB_2 Schichten, die von stöchiometrischen Targets abgeschieden werden, häufig nicht stöchiometrisch und weisen je nach Beschichtungsprozess eine erhebliche Variation der Ti:B Stöchiometrie auf [201]. Dies wirkt sich natürlich direkt auf die sich ausbildende Mikrostruktur der Schichten und ihre Eigenschaften aus, wie von Mayrhofer et al. gezeigt werden konnte [202]. Neidhardt et al. aber auch Bakhit et al. haben dargelegt, wie solche Herausforderungen plasmaphysikalisch, zum Beispiel durch Steuerung der Prozessparameter und Abscheidebedingungen, aber auch über gepulste Beschichtungsprozesse gemeistert werden können, um stöchiometrische TiB_2 Schichten abzuscheiden [203, 204]. Solche Effekte sind auch allgemeingültig für andere Werkstoffe zu beobachten und könnten auch beim Zerstäuben des RuAl-Targets auftreten, wo das wesentlich schwerere Element (Ru) eine breitere Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen in Bezug auf die Targetoberflächennormale aufweisen sollte. Die kann anhand der Simulationen der Winkelverteilung zerstäubter Elemente von Mahne gezeigt werden. Al zeigt demnach eine enge Winkelverteilung entlang der Kathodennormalen, wohingegen schwere Elemente wie Mo, Ta oder W (vergleichbar mit Ru was hier nicht explizit untersucht wurde) eine breite Winkelverteilung aufweisen.

Diese Argumentation würde generell einen Unterschied in der Zusammensetzung der Ru-Al-Dünnschichten erklären, es müssen jedoch noch weitere Aspekte betrachtet werden, um die in Abbildung 5.7 gezeigten Ergebnisse zu erklären: eine Erhöhung des Ar-Gasdrucks verringert die mittlere freie Weglänge der zerstäubten Spezies, was zu einer erhöhten Anzahl von Kollisionen im Plasma und während des Transports vom Target zum Substrat führt. Betrachtet man die mittlere freie Weglänge für Al und Ruthenium in Abbildung 6.1, so weisen diese einen ähnlichen

Verlauf auf. Bezogen auf die verwendete Beschichtungsanlage mit einem Abstand zwischen Kathode und Substrat von 5 cm, lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss der Schichtzusammensetzung ziehen. Für niedrige Ar-Arbeitsgasdrücke von 0,1 und 0,4 Pa beläuft sich die mittlere freie Weglänge auf einen Wert, größer dem Target-Substrat-Abstand. Für höhere Drücke muss aufgrund der geringeren mittleren freien Weglänge von vermehrten Stößen während der Transportphase der Teilchen von der Kathode zum Substrat ausgegangen werden. Dadurch verringert sich die Energie der einfallenden Atome und Ionen beim Auftreffen auf die Substratoberfläche.

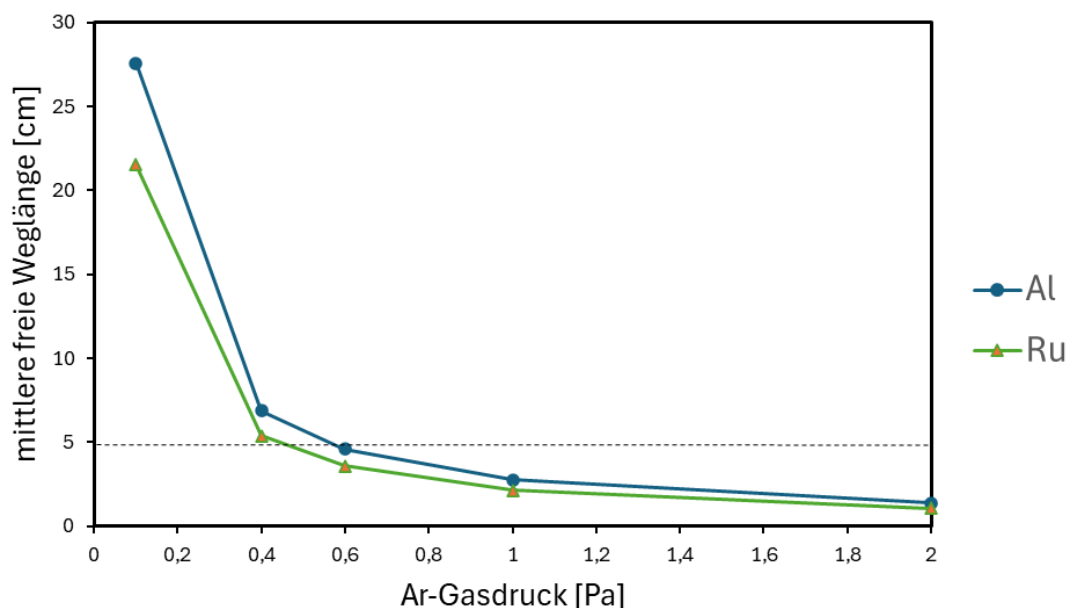


Abbildung 6.1: Mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit des Ar-Gasdrucks für die Elemente Al (blau) und Ru (grün). Die gestrichelte Linie stellt den Abstand zwischen Target und Substrat des Beschichtungsexperiments dar.

Demnach müssen Physio- und Adsorptionsvorgänge an der Substrat- beziehungsweise wachsenden Schichtoberfläche genauer betrachtet werden. Hier ist ein Ansatzpunkt das Auftreten möglicher selektiver „Rückzerstäubungs“-Effekte, also das Zerstäuben von Adatomen der schichtbildenden Spezies. Dieser Effekt kann in Abhängigkeit der kinetischen Energien der schichtbildenden Teilchen zur Ausbildung einer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Schichten mit der Variation des Ar-Gasdrucks beitragen. So zeigen Untersuchungen von Shaginyan et al. an W-Ti-Dünnschichten, dass die leichteren Atome (Ti) durch den Aufprall der schwereren energetischen Atome (W) bevorzugt aus der sich bildenden Dünnschichtoberfläche zurück zerstäubt werden [205]. Durch die Erhöhung des Ar-Drucks wird die kinetische Energie der zerstäubten Spezies aufgrund von Kollisionen mit Ar-Atomen und -Ionen in der Transportphase verringert, wodurch die Rückzerstäubungs-Effekte abnehmen. Dieser Effekt kann auch auf das vorliegende System Ru-Al übertragen werden. Hinsichtlich der plasmaphysikalischen Betrachtung muss für die Zerstäubung eines Teilchens mindestens eine Energie in Höhe der Bindungsenergie einwirken. Typischerweise liegen die Energien von zerstäubten Atomen maximal bei der Hälfte dieser Bindungsenergie. Im vorliegenden Fall liegt die berechnete Bindungsenergie von Aluminium bei 3,39 eV, wohingegen die von Ruthenium einen Wert von 6,62 eV aufweist und damit fast doppelt so hoch ist [206, 207]. Für die Rückzerstäubung kann zusätzlich

angenommen werden, dass vorrangig lose Adatome, welche noch nicht vollständig in die Schicht inkorporiert sind, in diesem Prozess von der Oberfläche zerstäubt werden. Diese haben wesentlich geringere Bindungsenergien, wodurch die Schwelle für den Rückzerstäubungsprozess bei geringeren Energien der einfallenden Spezies liegt. Vergleicht man die Werte der kinetischen Energien der Al- und Ru-Atome anhand der Bindungsenergien, kann daraus auf eine bevorzugte Rückzerstäubung der Al-Atome geschlussfolgert werden. Gesamtheitlich betrachtet tragen mutmaßlich alle diskutierten Effekte, sowohl am Target, in der Transportphase und an der Schichtoberfläche zu den Konzentrationsvariationen der untersuchten RuAl-Schichten bei.

Die Verringerung der Energie der zerstäubten Atome durch vermehrte Stoßprozesse in der Transportphase beeinflusst jedoch nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die entstehende Schichtmorphologie. Wie in Abbildung 5.12 für eine RuAl-Einlagenschicht, welche bei 0,4 Pa Ar-Gasdruck und in Abbildung 5.13 für eine RuAl-Einlagenschicht die bei 2,0 Pa abgeschieden wurde, gezeigt werden konnte, ändert sich die Schichtmorphologie hinsichtlich ihrer Kristallitgrößen der jeweils stängelförmigen Ausprägung. Demnach zeigt sich für beide Schichten ein konkurrierendes Wachstum unterschiedlicher Kristallebenen, das zur Bildung von V-förmigen Kristalliten führt. Ausgehend von eher zufällig orientierten Keimbildungsstellen auf den Saphirsubstraten etablieren sich die schnell wachsenden, niederenergetischen (110)-Netzebenen im Zuge des Schichtwachstums. Dabei nimmt in beiden Schichten die kolumnare Breite von der grenzflächennahen Region am Substrat in Richtung der Schichtoberfläche zu. Die Beobachtung, dass die bei erhöhtem Argon-Druck hergestellten Schichten insgesamt größere Kristallite aufweisen, kann aufgrund der verstärkten Streuung der zerstäubten Spezies bei erhöhtem Ar-Druck erklärt werden. Durch den zuvor beschriebenen Zusammenhang von Ar-Gasdruck und der mittleren freien Weglänge, verringert sich die kinetische Energie der zerstäubten Teilchen mit steigendem Ar-Gasdruck und sie treffen mit geringerer Energie auf die schichtbildende Oberfläche. Für die Keimbildung zu Beginn des Beschichtungsprozesses führt eine hohe Energie (in diesem Fall bei einem niedrigen Ar-Gasdruck) der Adatome gleichzeitig zu einer hohen Keimbildungsrate, wodurch eine Vielzahl kleiner Nuclei entsteht. Umgekehrt führt eine geringere Energie der auftreffenden Teilchen zu einer geringeren Adatom Mobilität, wodurch die bei höherem Ar-Druck hergestellte RuAl-Dünnschicht eine geringere Keimdichte am Substrat aufweist und sich im Zuge der Schichtbildung eine gröbere Mikrostruktur ausbildet. Die Übereinstimmung dieses Effekts mit dem Strukturzonenmodell von Thornton sowie dem überarbeiteten Modell von Anders ist evident [149, 208].

Unabhängig von der Schichtzusammensetzung und Morphologie bildet sich in allen Schichten jedoch eine einphasige kristalline Mikrostruktur der B2 RuAl-Phase aus. In Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 zeigen sich in Abhängigkeit des verwendeten Ar-Gasdrucks unterschiedliche Ausprägungen einer Vorzugsorientierung sowie Verschiebungen der Reflexlagen. Für einen Gefügestand im thermodynamischen Gleichgewicht sollte die oben diskutierte Änderung der Zusammensetzung der einphasigen RuAl-Schicht in der B2 Struktur auch einen Einfluss auf die Gitterparameter zeigen. Abbildung 5.11 beschreibt den Gitterparameter der RuAl-Schichten in Abhängigkeit des Ar-Drucks und demnach der Zusammensetzung der Ru-Al-Proben dieser Arbeit. Der Gitterparameter nimmt mit abnehmendem Ru-Gehalt und steigendem Al-Gehalt

kontinuierlich ab. Diese Beobachtung steht erst einmal im Gegensatz zu den Untersuchungen von Gobran et al., welche einen linearen Anstieg des Gitterparameters mit abnehmendem Ru-Gehalt an gleichgewichtsgeglühten RuAl-Proben zeigten [85]. Für die in dieser Arbeit gezeigte geringe Variation des Ru-Gehalts der RuAl-Schichten würde sich nach Gobran et al. eine maximale Änderung des Gitterparameters um $0,002 \text{ \AA}$ ergeben, was im Hinblick auf mögliche mikrostrukturelle und spannungsinduzierte Effekte und deren Auswirkung auf den Gitterparameter in Nichtgleichgewichtssystemen wie sie hier vorliegen, vernachlässigbar ist. Die beobachtete Verschiebung der Beugungsreflexe zu höheren 2-Theta-Winkeln mit zunehmendem Ar-Druck während der Abscheidung (im Bereich von $0,1^\circ$) könnte demnach mit dem Vorhandensein abnehmender intrinsischer Spannungen korrelieren. Diese könnten durch die Verringerung der Teilchenenergie der Adatome mit steigendem Argon-Druck hervorgerufen werden. Dies weist Ähnlichkeiten zu Untersuchungen der Eigenspannungen in Abhängigkeit des Ar-Gasdrucks während der Beschichtung von Si-Substraten mit dünnen Kupfer- und Aluminium-Schichten von Pletea et al. auf. Diese wiesen anhand eines laseroptischen in-situ Messverfahrens eine Änderung von kompressiven Eigenspannungen bei niedrigen Ar-Gasdrücken zwischen $0,1 \text{ Pa}$ und $\approx 1 \text{ Pa}$ hin zu tensilen Eigenspannungen für Werte $> 1 \text{ Pa}$ nach [209, 210]. Dies kann als Anhaltspunkt für einen generellen Trend in metallischen Schichten gesehen werden.

Vergleicht man die Reflexlage des (110)-Beugungsreflexes der Proben in dieser Arbeit mit der theoretischen Reflexlage gemäß der Referenz, so zeigt sich eine Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleineren Beugungswinkeln für alle Diffraktogramme der RuAl-Dünnschichten mit Ausnahme der Probe, welche bei $2,0 \text{ Pa}$ abgeschieden wurde (Referenzzustand RuAl: *ICDD PDF RuAl 04-003-2136*). Anhand dieser Verschiebung kann auf eine Abnahme der kompressiven Eigenspannungen mit steigendem Ar-Druck geschlossen werden. Schichten, die bei $2,0 \text{ Pa}$ abgeschieden wurden, zeigen dieser Theorie zufolge einen nahezu stressfreien Zustand. Dass die Reflexlage des (110)-Beugungsreflexes dieser Schicht mit den Werten des Referenzzustandes nahezu perfekt übereinstimmen, unterstreicht diese Hypothese. Eine potenzielle Fehlerquelle liegt hier in der Betrachtung der intensitätsstärksten Beugungsreflexe der (110)-Netzebenen und der stark ausgeprägten Vorzugsorientierung dieser. Daraus resultiert eine Betrachtung, welche lediglich die Verschiebung der Netzebenen parallel zur Oberfläche berücksichtigt, wodurch keine Aussagen über richtungsabhängige Eigenschaften getroffen werden können. Die Ausbildung der starken Vorzugsorientierung in (110) deutet aber auch auf einen stark orientierungsabhängigen Einbaumechanismus der Adatome in den RuAl-Dünnschichten hin. Typischerweise entstehen solche Vorzugsorientierungen über eine Minimierung der Oberflächen- und Grenzflächenenergie während des Schichtwachstums, welche auch eigenspannungsinduzierte Anteile aufweisen [211]. Gitterplätze auf niederenergetischen Kristallflächen werden daher bevorzugt von den Adatomen besetzt, wodurch diese ein stärkeres Wachstum aufweisen. Im vorliegenden Fall der B2-RuAl-Phase stimmt dies mit der ausgebildeten Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen überein, da diese die höchste Packungsdichte und damit die geringste Oberflächenenergie aufweist. Die aufgenommenen Polfiguren des (110) Hauptreflexes der jeweiligen Proben verdeutlichen, dass es eine Korrelation der kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen mit der Stringenz der Vorzugsorientierung gibt. Demnach hat die Erhöhung des Ar-Gasdrucks und damit die vermehrte Kollision der Ru und Al Spezies mit Ar-Atomen und -Ionen während der

Transportphase einen direkten Einfluss auf die Energie sowie den Einfallswinkel der Adatome. Dies erklärt eine Abweichung der Kristallit-Orientierung von der Targetnormalen und eine Zunahme des Effekts mit höherem Druck. Untersuchungen von Ishiguro und Sato an Molybdän-Dünnschichten, welche bei verschiedenen Ar-Prozessgasdrücken abgeschieden wurden, weisen eine ähnliche Systematik hinsichtlich der Poldichteverteilung auf. Demnach führen die energetischen Veränderungen der auftreffenden Adatome hin zu geringeren Energien mit steigendem Ar-Gasdruck einerseits zur Bildung größerer Kristallite, aber auch einer größeren Abweichung der Stringenz der Vorzugsorientierung [212].

Die Auswirkung der Mikrostruktur der jeweiligen Dünnschichten auf die mechanischen Eigenschaften in Kapitel 5.2.2 zeigt, dass die ermittelten Werte (zwischen 11,5 GPa und 13,6 GPa) signifikant über denen, die für entsprechende RuAl-Festkörper Werkstoffe dokumentiert sind liegen, welche eine Härte von 3 GPa – 4 GPa aufweisen. Ein solcher Unterschied wurde wiederholt beobachtet, wenn Dünnschichten und Bulk-Materialien verglichen wurden, beispielsweise auch im Fall von NiAl [58]. Es konnte jedoch kein Trend hinsichtlich eines direkten Einflusses der unterschiedlichen nanoskaligen, säulenförmigen Mikrostrukturen der Ru-Al-Dünnschichtproben auf die Härtewerte beobachtet werden. Im Fall der RuAl-Filme dieser Studie kann es zu einer Überlagerung verschiedener Effekte kommen, die zu einer Erhöhung der Härte der Dünnschichten im Vergleich zum Bulk-Wert führen. Die vorliegende Untersuchung zeigt auf, dass die Ausrichtung der (110)-Gitterebenen in einer parallelen Orientierung zur Schichtoberfläche eine signifikante Wirkung auf die Härte hat. Unter Berücksichtigung des kristallographischen Systems und der Ergebnisse der Versetzungsstrukturanalyse von Fleischer et al. liegen die meisten Versetzungen auf diesen am dichtesten gepackten (110)-Ebenen [81]. Da die größten Spannungen unter normaler Belastung in einem Winkel von 45° auftreten, lässt sich eine Härtesteigerung durch Texturierung erklären, die zu einem anisotropen mechanischen Verhalten führt. Darüber hinaus führen die nanoskaligen Mikrostrukturen der dünnen Schichten zu einer hohen Anzahl von Defekten in Form von Korngrenzen und Versetzungen [213]. Diese behindern die Versetzungsbewegung, was zu einer verringerten plastischen Verformung führt und die Härte erhöht [214]. Hinzu kommt ein weiterer Anstieg aufgrund von Eigenspannungen, die bei über Zerstäubungsverfahren hergestellten dünnen Schichten häufig auftreten. Obwohl dieser Parameter in der vorliegenden Arbeit nicht explizit bestimmt wurde, deuten die Verschiebungen der XRD-Reflexe der abgeschiedenen RuAl-Dünnschichten (bei Ar-Gasdrücken zwischen 0,1 Pa und 1 Pa) zu niedrigeren Winkeln auf Druckeigenspannungen in den Schichten hin, die möglicherweise zu der hohen Härte beitragen.

6.2 Binäre Ru/Al Viellagenschichten

Es konnte gezeigt werden, dass die thermisch induzierte Phasenbildung in den Ru/Al Viellagenschichten abhängig vom Design der Viellagen (hier Doppellagendicke) und vom Ausgangszustand der individuellen Lagenmaterialien ist. Die Skalierung der Modulationslänge der jeweiligen Viellagenschichten bietet demnach die Möglichkeit unterschiedliche Kristallinitäten sowie Ausprägungen von wachstumsbedingter Vorzugsorientierungen einzustellen. Dies reicht von einem

polykristallinen Gefüge der konstituierenden Lagenmaterialien Al und Ru mit einer Doppellagendicke von 160 nm, hin zu einem nanokristallinen Zustand für die kleinste untersuchte Doppellagendicke von 10 nm. Abhängig von diesen Randbedingungen und den daraus folgenden zusätzlichen Änderungen hinsichtlich des Grenzflächenvolumens, den chemischen Gradienten und der Defektdichte, treten in Folge der thermisch induzierten Wärmenachbehandlung unterschiedliche Systematiken der Phasenbildung auf. Dies reicht von einem mehrstufigen Prozess für die höchste untersuchte Doppellagendicke graduell hin zu einer direkten Phasenbildung der gewünschten RuAl B2-Phase, wie es schematisch in Abbildung 6.3 gezeigt ist.

Die Ergebnisse der mikrostrukturellen Analyse des Ausgangszustandes der binären Ru/Al-Viellagenschichten in Kapitel 5.3.1 weisen deutliche Unterschiede hinsichtlich der kristallinen Ausprägung der individuellen Lagenmaterialien in Abhängigkeit der gewählten Doppellagen-Dicke auf. Setzt man die röntgenographische Untersuchung in einen Zusammenhang mit den Einzellagendicken, erklärt sich die Abnahme der Halbwertsbreite und damit die kleinere Kristallitgröße für eine Verringerung der Modulationslänge. Für die größte Doppellagen-Dicke von 160 nm ergibt sich demnach ein polykristallines Gefüge, bestehend aus kristallinen Ru- und Al-Lagen ohne Vorzugsorientierung. Anhand der Voruntersuchungen an reinen Ru- und Al-Dünnschichten ist allerdings für beide Elemente ein Schichtwachstum mit starker Vorzugsorientierung der (001)- (für Ru) beziehungsweise (111)-Netzebenen (für Al) zu erwarten. Dass sich diese im vorliegenden Fall für keine der untersuchten binären Viellagensysteme ausbildet, kann mit Hilfe der Keimbildungs- und Wachstumssystematik der Viellagenschichten erklärt werden. Vorzugsorientierungen bilden sich demnach durch ein konkurrierendes Wachstum von Kristalliten unterschiedlicher Orientierung, wobei es energetische Unterschiede in der Atominkorporation der einfallenden zerstäubten Atome gibt. Da Netzebenen mit einer geringen Oberflächenenergie eine höhere Wachstumsrate aufweisen, kommt es zu einem schnelleren Wachstum normal zu dieser Orientierung, wodurch in der Folge das Wachstum anderer Orientierungen unterdrückt wird. Dies benötigt jedoch eine kritische Schichtdicke, wenn man eine gleichverteilte Keimbildung ohne Anpassungseffekte annimmt. In Abbildung 5.16 kann dies auch anhand der sich verschiebenden Intensitätsverhältnisse der Beugungsreflexe der hdp Ru-Phase abgeleitet werden. Mit kleiner werdender Doppellagen-Dicke zeigt sich eine Verschiebung der Intensitätsverhältnisse von $I_{002}/I_{101} > 1$ zu $I_{002}/I_{101} < 1$, wodurch sich die Intensitäten den theoretischen Intensitätsverhältnissen gemäß der polykristallinen Referenz annähern. Dieses Ergebnis zeigt nur eine teilweise Übereinstimmung mit der Literatur, da in den meisten Fällen die Vorzugsorientierung der (002)-Netzebene bis hin zu kleinen Modulations-Längen erhalten bleibt [109, 111]. Hier spielen jedoch die Abscheidebedingungen sowie die verwendeten Substrate eine entscheidende Rolle, so dass im vorliegenden Fall der Rückgang der Ausprägung einer Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen normal zum Schichtwachstum mit sinkender Lagendicke auf ein polykristallines Wachstum der Ru-Lagen auf der Al-Keimlage begründet werden kann. Die sich ausbildende Vorzugsorientierung zeigt sich erst in Folge einer kritischen Schichtdicke in welcher sich durch konkurrierendes Wachstum der unterschiedlich orientierten Keime, das Wachstum entlang der Ebenennormalen der (002)-Netzebenen durchsetzt. Hinsichtlich der thermisch induzierten Phasenbildung können solche Vorzugsorientierungen eine Auswirkung auf den Stofftransport aufweisen, wobei in den meisten Fällen eine geringere Diffusion senkrecht zur dichtest

gepackten Ebene vorliegt [215]. Hier spielen in Abhängigkeit der Doppellagendicke auch die damit einhergehenden Grenzflächenvolumina eine entscheidende Rolle. Über das Hochleistungskathodenzerstäuben synthetisierte Mehrlagenschichten weisen unter definierten Randbedingungen der Schichtabscheidung scharfe Grenzflächen zwischen den (in diesem Fall) nanokristallinen Lagen auf. Die in dieser Arbeit analysierten Proben weisen hinsichtlich der verwendeten Prozessparameter eine qualitative Beschaffenheit auf, die durch die Existenz scharfer Grenzflächen in sämtlichen Viellagenschichten gekennzeichnet ist. Diese Eigenschaft lässt sich durch die geringe Leistungsdichte von $1,36 \text{ W/cm}^2$ an den Kathoden erklären. Zusätzlich wurde auf einen Ionenbeschuss der aufwachsenden Schichten durch Anlegen einer negativen Substratvorspannung sowie einer schwebenden Erdung verzichtet, wodurch lediglich eine geringe positive Potentialdifferenz von 10 eV–30 eV an den Substraten relativ zum Plasma angenommen werden kann. Dadurch kann eine starke Durchmischung an den Schichtgrenzflächen, aufgrund der niedrigen Energien der auftreffenden Atome, verhindert werden. Die auftretende „Welligkeit“ des Viellagenverbunds kann über die signifikanten Unterschiede der Schmelztemperaturen von Ru (2334°C) und Al (660°C) beschrieben werden, welche das Wachstum der einzelnen Schichtwerkstoffe während des Zerstäubungsprozesses beeinflussen. Die homologe Temperatur von Al (0,4) ist im Vergleich zu der von Ru (0,14) hoch, was zum Wachstum von Al-Schichten mit größeren Körnern führt, während die Ru-Schichten kleinere Körner aufweisen. Diese Beobachtung steht sowohl im Einklang mit den Erkenntnissen des Struktur-Zonendiagramms nach Thornton, welches besagt, dass das Wachstum der Schichtwerkstoffe in der Zone T-Struktur erfolgt, aber auch mit den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen zu reinen Ru- und Al-Dünnschichten. In der Zone T wird ein feines nanoskaliges Gefüge bis zu einer homologen Temperatur von 0,3 und ein gröberes Gefüge für $T/T_m > 0,3$ beobachtet [208]. Dies kann besonders deutlich mit Hilfe der TEM-Analyse einer Ru/Al Viellagenschicht mit einer Doppellagen-Dicke von 40 nm im abgeschiedenen Zustand (siehe Abbildung 5.21) gezeigt werden. Dabei zeigt sich, dass die Al-Lagen ein kristallines Gefüge aufweisen, in dem sich lokal ein Kornwachstum ausbildet, welche die Dicke der nominellen Al-Schichtdicke überschreiten und dadurch eine Grenzflächenrauigkeit verursachen. Die periodische Viellagenarchitektur ist demnach lokal gestört oder verformt. Eine Unterbrechung der Lagenstapelung ist jedoch nicht zu beobachten und es besteht kein direkter Kontakt zwischen zwei benachbarten Al-Schichten in der Stapelfolge ABAB. Darüber hinaus bedeckt jede nanoskalige Ru-Schicht die darunter liegende Al-Schicht vollständig und wächst mit homogener Schichtdicke auf. Hier zeigt sich jedoch eine potenzielle Fehlerquelle für die anschließende Analyse der thermisch induzierten Phasenbildung, da aufgrund der inhomogenen Schichtdickenverteilung teilweise Zonen mit lokal veränderten chemischen Gradienten und demnach abweichenden Triebkräften für den Stofftransport vorliegen. Demnach sollten hier weitere Aspekte des allgemeinen Wachstumsmodus der einzelnen Schichtwerkstoffe berücksichtigt werden. Das Wachstum von Al-Schichten auf anderen Metallschichten (wie es beim Wachstum von Al auf Ru der Fall ist) sollte gemäß dem Stransky- und Krastanov-Modell ein inselartiges Wachstum des Aluminiums aufweisen [216]. Hier bedarf es jedoch weiterer Verifizierung in zukünftigen Studien zur Keimbildung von Al-Schichten auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen. Die Ergebnisse der TEM-Analyse der abgeschiedenen Viellagenschichten mit 40 und 10 nm-Doppellagendicke (vgl. Abbildung 5.21 und Abbildung 5.29) zeigen jedoch, dass die

erste abgeschiedene Al-Schicht auf dem Saphirsubstrat eine sehr gleichmäßige Lagendicke und Homogenität aufweist und keine Verformungen durch ein inselförmiges Schichtwachstum zeigt. Dies lässt auf eine Abhängigkeit des Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus der Al-Schicht für verschiedene Wachstumsgrundlagen schließen, d. h. hier das Wachstum von Al auf einkristallinem Saphir und von Al auf polykristallinem Ru. Darüber hinaus kann das Wachstum von Aluminiumschichten in der kubisch-flächenzentrierten A1-Struktur auf Ru-Schichten mit einer hexagonal dicht gepackten A3-Struktur mit bevorzugter Orientierung mit intrinsischen Spannungen verbunden sein. Diese Spannungen würden sich in Abhängigkeit einer Vorzugsorientierung und damit der Anpassung eines Schichtwerkstoffs in einer bestimmten Orientierung an den jeweils anderen verändern. Gleichzeitig führt die Verringerung der Modulations-Periode zu einer Erhöhung der Anzahl der Ru/Al-Grenzflächen, was zu einer Zunahme des gestörten Grenzflächenvolumens führt. Dies hat wiederum eine Änderung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien zur Folge und beeinflusst folglich die auftretenden Spannungen [217, 218, 219]. Die Grenz- und Oberflächenenergien der jeweiligen Schichtmaterialien sowie deren Einfluss auf die Keimbildung und das Wachstum stellen demnach die Schlüsselfaktoren für das inselartige Wachstum der Al-Schichten dar. In Beziehung gesetzt zu den jeweiligen Doppellagendicken der verschiedenen, in dieser Arbeit diskutierten Viellagenschichten, zeigen sich mit abnehmender Modulationslänge Tendenzen zur Ausbildung einer heterogeneren, welligen und lokal deformierten Grenzflächenstruktur. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Verringerung der Einzelschichtdicke (d. h. die Viellagenschicht wird zu einer häufigeren Re-Nukleation von Einzelschichten gezwungen) und unter Berücksichtigung der obigen Aussagen zum Wachstum der Schichten nach dem Strukturzonenmodell nach Thornton eine erhöhte Defektkonzentration im System Ru-Al erwartbar ist. Zu diesen Defekten zählen Punktdefekte in unterschiedlichen Konzentrationen (d. h. Leerstellen) in beiden Schichtwerkstoffen, Korngrenzen, Phasengrenzen und Liniendefekte (d. h. Versetzungen in der Nähe der Phasengrenzen), die mit den unterschiedlichen elastischen und plastischen Eigenschaften der kubisch flächenzentrierten und hexagonal dicht gepackten Schichtmaterialien zusammenhängen [220].

Bei der Betrachtung der thermisch induzierten Phasenbildung in den Viellagenschichten mit unterschiedlichem Design von 160 nm bis 10 nm Doppellagendicke für eine Wärmenachbehandlung mit einer Heizrate von 10 K/ min müssen unterschiedliche thermodynamische und kinetische Effekte berücksichtigt werden. Zunächst ist davon auszugehen, dass die thermisch induzierte Phasenbildung bei der gewählten niedrigen Heizrate in Kombination mit den Haltezeiten für die röntgenografische Strukturanalyse in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts stattfindet. Ein wichtiger Aspekt ist, dass in den gewählten Viellagenschichten keine sich selbst ausbreitende exotherme Reaktion ausgelöst wird und alle in dieser Studie beobachteten Phasenbildungen vollständig im festen Zustand stattfinden. Wie eingangs dieser Arbeit in Kapitel 3.3.1 beschrieben, erörterten Pretorius et al. die Phasenbildung beim Tempern in verschiedenen, meist physikalisch aufgedampften Al/Metall-Mehrlagenschichten (Al/Cr, Al/Co, Al/Au,...) [221]. Es wurde nachgewiesen, dass die initiale Phasenbildung in solchen Systemen jene intermetallische Phase ist, die dem eutektischen Punkt mit der niedrigsten Temperatur im zugehörigen binären Phasendiagramm am nächsten liegt. Die initiale Phase des Phasenbildungsprozesses während des Glühens determiniert die Bildung der darauffolgenden Phasen und deren Abfolge.

Gemäß der vorliegenden Literatur befindet sich der eutektische Punkt des Ru-Al-Systems bei 0,1 at. % Ru in der Nähe des Al-Einphasenbereichs, was die Bildung der RuAl_6 -Phase impliziert [79]. Die Ergebnisse der Untersuchungen im binären Ru/Al-System dieser Arbeit zeigen, dass diese Phasenbildung eindeutig mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann und für Ru/Al-Viellagenschichten mit Doppellagendicken von 160 nm, 80 nm und 40 nm bestätigt werden kann. Das Modell der initialen Phasenbildung nach Pretorius findet jedoch keine Anwendung für Ru/Al-Viellagenschichten, die eine Doppellagendicke von 20 nm und 10 nm aufweisen. Woll hat diesen Effekt explizit für Ru/Al-Dünnschichten mit Doppellagendicken von 178 nm untersucht, wobei er sich mit über das Hochleistungskathodenzerstäuben hergestellten Dünnschichten befasste, die mit denen der vorliegenden Studie vergleichbar sind. Dieser wies einen zweistufigen Phasenbildungsprozess der jeweilig auftretenden intermetallischen Verbindungen nach, die sich aus einem frühen Keimbildungsschritt und einem darauf folgenden diffusionskontrollierten Wachstumsschritt zusammensetzt, was mittels DSC-Analysen (Differential Scanning Calorimetry) untersucht wurde [111]. Der Keimbildungsprozess basiert auf der Übersättigung des Al(Ru)-Mischkristalls mit etwa 15 at% Ru, bevor sich die RuAl_6 -Phase bildet, wie von Chaudhury in aufgedampften Al-reichen Ru-Al-Dünnschichten gezeigt wurde [222]. Die Temperatur, die für die Ausscheidung von RuAl_6 aus einer übersättigten Al(Ru)-Mischkristalllösung während des Glühens der Ru/Al-Viellagenschichten in den Arbeiten von Zotov und Woll erforderlich ist, liegt bei $\approx 300^\circ\text{C}$ [109, 111]. Darüber hinaus wurde von Pauly und Aboufadi die strukturelle Existenz der RuAl_6 -Phase in teilreagierten Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Abweichung von der Stöchiometrie zu höheren Ru-Gehalten nachgewiesen. Der Effekt einer überstöchiometrischen metastabilen RuAl_6 -Phase könnte die Keimbildung der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase durch eine Ausweitung des Zusammensetzungsbereichs von RuAl_6 in Richtung der Zusammensetzung von $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ verhindern [223, 224]. Im Falle der vorliegenden Arbeit trifft diese Beobachtung auf die Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 160 nm, 80 nm und 40 nm zu. In Übereinstimmung mit der beschriebenen, existierenden Literatur kommt es bei diesen Schichten zur Bildung von RuAl_6 als initiale intermetallische Phase. Auch beträgt die, für diese Phasenbildung erforderliche Temperatur, wie durch die in-situ XRD-Analyse ermittelt, $\approx 300^\circ\text{C}$. Aufgrund der Tatsache, dass die für die TEM-Analyse gewählte Temperatur der Wärmenachbehandlung (400°C und 650°C) oberhalb der Keimbildungstemperatur der RuAl_6 -Phase liegt, können keine weiteren Aussagen zur Keimbildung dieser Phase getroffen werden. Untersuchungen von Pauly ergaben jedoch einen signifikanten Einfluss der Grenzflächen auf die Phasenbildung, wonach das Wachstum der sich bildenden Phase entlang der Grenzflächen auftritt [223]. Die TEM-Analyse der bei einer Temperatur von 400°C wärmebehandelten Ru/Al-Viellagenschicht mit 40 nm Doppellagendicke (siehe Abbildung 5.23) zeigt, dass die Al-Lagen vollständig aufgelöst sind und sich stattdessen eine dichte Schicht aus RuAl_6 bildet. Diese Beobachtung stützt die Hypothese der graduellen, temperaturabhängigen Phasenbildung. Das Auftreten von Poren entlang der ursprünglichen Al-Schichten im geglühten Zustand bei einer Temperatur von 400°C kann auf den asymmetrischen Material- bzw. den Leerstellentransport zurückgeführt werden (vgl. [215]). In der vorliegenden Arbeit kann, entgegen der von Woll vermuteten Bildung der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase (keine eindeutige Zuordnung der Beugungsreflexe möglich) diese nicht explizit nachgewiesen werden. Die Komplexität der Phasenbestimmung ist dabei vor

allem auf die Verbreiterung der XRD-Reflexe als auch der Beugungsringe in der SAED-Analyse zurückzuführen, welche durch die Nanokristallinität bedingt ist. In der Folge kann lediglich die RuAl_6 -Phase zweifelsfrei nachgewiesen werden, da in den untersuchten Diffraktogrammen, in denen die Phase auftritt, alle der Phase zugehörigen Beugungsreflexe evident sind, auch solche, die sich nicht mit denen der $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$ -Phase überschneiden. Die weitere Phasenbildung bei höheren Temperaturen sollte demnach wiederum über Keimbildung und Wachstum der jeweiligen Phasen erfolgen. Die Bildung der metastabilen $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase, wie sie für die Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von 160 nm und 80 nm in dieser Arbeit identifiziert wurden, wurde in der Wissenschaft bisher nur unzureichend untersucht. Unterschiedliche Autoren wiesen die Bildung dieser Phase in nanoskaligen Systemen für unterschiedliche Syntheserouten (Schwebe-Induktionsschmelzen und mechanisches Legieren nanoskaliger Pulver) nach und nahmen eine zur bekannten Fe_2Al_5 -Phase isostrukturelle Kristallstruktur an [134, 225]. Da die Bildung dieser Phase systematisch in beiden Systemen bei den gleichen Temperaturen gebildet wird, scheint hier eine metastabile Übergangsphase vorzuliegen, die aufgrund thermodynamischer und kinetischer Zwangsbedingungen gebildet wird, was aber bisher nicht in der Literatur beschrieben wurde. Die Bildung solcher metastabilen Zustände zeigt sich beispielsweise auch anhand der Phasenbildung im System Ti/Al. Lucadamo et al. untersuchten an nanoskaligen Viellagenschichten mit Doppellagendicken von 10 nm und 72 nm den Einfluss der Modulationsperiode auf die sich ausbildende Phasensequenz während einer Wärmenachbehandlung über hochaufgelöste Synchrotron-XRD-Analysen [226]. Dabei konnten mehrere metastabile Modifikationen der TiAl_3 -Phase nachgewiesen werden, welche in Abhängigkeit des Schichtdesigns auftraten. Die Bildung der RuAl_2 -Phase in dieser Arbeit, wie sie bei den Viellagen mit einer Doppellagendicke von 160 nm beobachtet werden kann, steht im Einklang mit anderen experimentellen Arbeiten an wärmebehandelten Viellagenschichten im System Ru-Al [111]. Die Verringerung der Modulationslänge der Doppellagendicke von 160 nm auf 80 nm führt jedoch zur Unterdrückung der Bildung der RuAl_2 -Phase (gilt auch für eine Doppellagendicke von 40 nm), während in den nanoskaligen Viellagendünnschichten mit 20 nm und 10 nm Doppellagendicke keine der intermetallischen Zwischenstufen gebildet werden und eine direkte Keimbildung der RuAl-Phase entsprechend der Gesamtstöchiometrie stattfindet. Dies lässt den Schluss zu, dass für eine Verringerung der Doppellagendicke auf 80 nm beziehungsweise 40 nm zusätzliche Effekte zu berücksichtigen sind, welche für dieses System bisher nicht in der Literatur beschrieben sind. In verschiedenen Studien wurde die Nicht-Bildung spezifischer Phasen während der Wärmebehandlung in Nanosystemen untersucht (vgl. [227]). In der vorliegenden Arbeit wird darauf hingewiesen, dass bei derartigen Experimenten der Einfluss der Interdiffusivitäten der Ausgangsmaterialien, deren Phasen sowie die sich bildenden Phasen grundsätzlich zu berücksichtigen ist. Da keine Hinweise auf die Keimbildung weiterer Zwischenphasen vorliegen, kann eine Unterdrückung des Phasenwachstums durch die Argumentation unterschiedlicher Interdiffusivitäten der intermetallischen Phasen ausgeschlossen werden. Damit die Keimbildung und das Wachstum bestimmter Phasen unterdrückt werden können, müssen diese mit Randbedingungen wie Keimbildungsbarrieren und Grenzflächeneffekten verknüpft werden. Für Diffusionsprozesse in Metallen spielen die Defektkonzentration sowie die chemischen Gradienten eine Schlüsselrolle. Eine systematische Änderung der Modulationslänge der Doppellagendicke beeinflusst

diese Faktoren erheblich. Die resultierenden chemischen Gradienten reichen von vergleichsweise steilen Gradienten in großflächigen Mehrschichtsystemen mit verhältnismäßig geringen Defektkonzentrationen, bis hin zu sich schnell ändernden flachen Gradienten in nanoskaligen Systemen mit einer hohen Defektdichte. Es ist anzunehmen, dass dies zu einer Überlagerung der verschiedenen Effekte führen wird, die sowohl thermodynamischer als auch kinetischer Natur sind. Die Anzahl der Grenzflächen sowie deren Gesamtanteil nehmen eine entscheidende Rolle ein, sowohl für die gradientenabhängige freie Gibbs-Energie nach Cahn und Hillard [178] als auch für Transportprozesse, die die Keimbildung beeinflussen, wie von Thompson beschrieben [228]. Letzterer gelangte zu dem Schluss, dass eine Phasenbildung wahrscheinlicher in dem Mischkristall vorliegt, welcher eine schnellere Interdiffusion der jeweils anderen Spezies erlaubt (hier Ru in der Al-Phase). Darüber hinaus konnte dieser zeigen, dass Phasen mit niedriger Grenzflächenenergie im Vergleich zum "Matrix"-Material energetisch günstiger für die Keimbildung sind. Infolgedessen kommt es nicht nur zu einer Veränderung des kritischen Keimbildungsradius, sondern auch der zur Bildung der Phase erforderlichen Energie. Aboulfadl et al. zeigten, dass Grenzflächen und Korngrenzen hier eine entscheidende Rolle bei der Keimbildung im Ru/Al-System spielen und dass diese als bevorzugte Diffusionswege dienen [224]. Demnach dürfte sich für eine Verringerung der Doppellagendicke auch eine erhöhte Diffusion bezogen auf das Gesamtsystem ergeben. Die in dieser Arbeit präsentierte partielle Unterdrückung der Phasenbildung in den thermisch wärmebehandelten nanoskaligen Mehrlagenschichten, lässt sich demnach durch eine Unterdrückung der Keimbildung durch kinetische Barrieren an den Grenzflächen sowie durch die Begünstigung der Keimbildung und des Wachstums von energetisch günstigen Phasen erklären. Des Weiteren manifestiert sich für nanoskalige Systeme ein flaches Konzentrationsprofil mit kurzen Diffusionswegen. Die engen Existenzbereiche der intermetallischen Phasen führen dann dazu, dass ausreichend große Bereiche im Schichtgefüge mit geeigneter Konzentration fehlen, sodass diese Phasen den kritischen Keimradius nicht erreichen und somit eine Phasenbildung verhindert wird (schematisch in Abbildung 6.2 dargestellt).

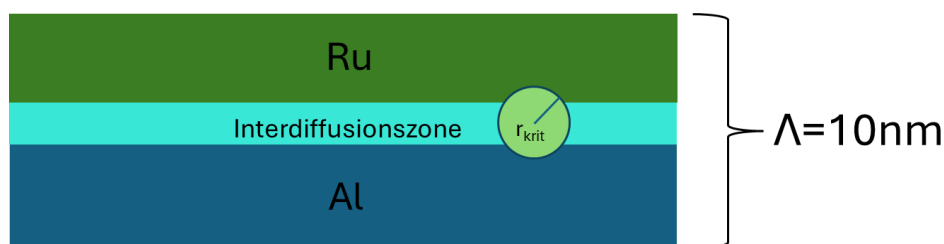


Abbildung 6.2: Beispielhafte Darstellung einer Doppellage aus Ru und Al mit einer Doppellagendicke von 10 nm. Die hellblaue Zone beschreibt eine Interdiffusionszone in Folge einer Wärmenachbehandlung. Der hellgrüne Kreis zeigt einen Keim mit einem kritischen Keimbildungsradius $r_{\text{krit}} >$ als die Dicke der Interdiffusionszone.

Vergleicht man nun die möglichen Phasen, die sich im Ru-Al-System bilden können, so hat die RuAl-Phase sowohl die einfachste Kristallstruktur als auch das kleinste Einheitszellvolumen unter allen Zwischenphasen, was die Keimbildung in Nanosystemen erleichtert. Diese Aussage wird durch die frühe Keimbildung der RuAl-Phase in den Viellagenschichten mit 20 nm und 10 nm gestützt und zeigt sich in der SAED-Analyse der bei 400 °C geglühten Viellagenschicht mit einer Periode von 10 nm (Abbildung 5.32). Hier findet demnach eine direkte Phasenbildung

ohne die Beteiligung Al-reicher Zwischenphasen statt. Die Bildung einer Phase in solchen Nanosystemen kann also gezielt durch das Werkzeug der Mehrschichtarchitektur beeinflusst und gesteuert werden, bzw. die Bildung bestimmter Phasen unterdrückt werden. Dies eröffnet neue Wege zur Synthese von Legierungen aus Viellagenschichten mit gezielt einstellbarer Mikrostruktur und ermöglicht darüber hinaus die Bildung metastabiler Phasen oder übersättigter Mischkristalle durch Erzwingen der Bildung einer gewünschten Struktur.

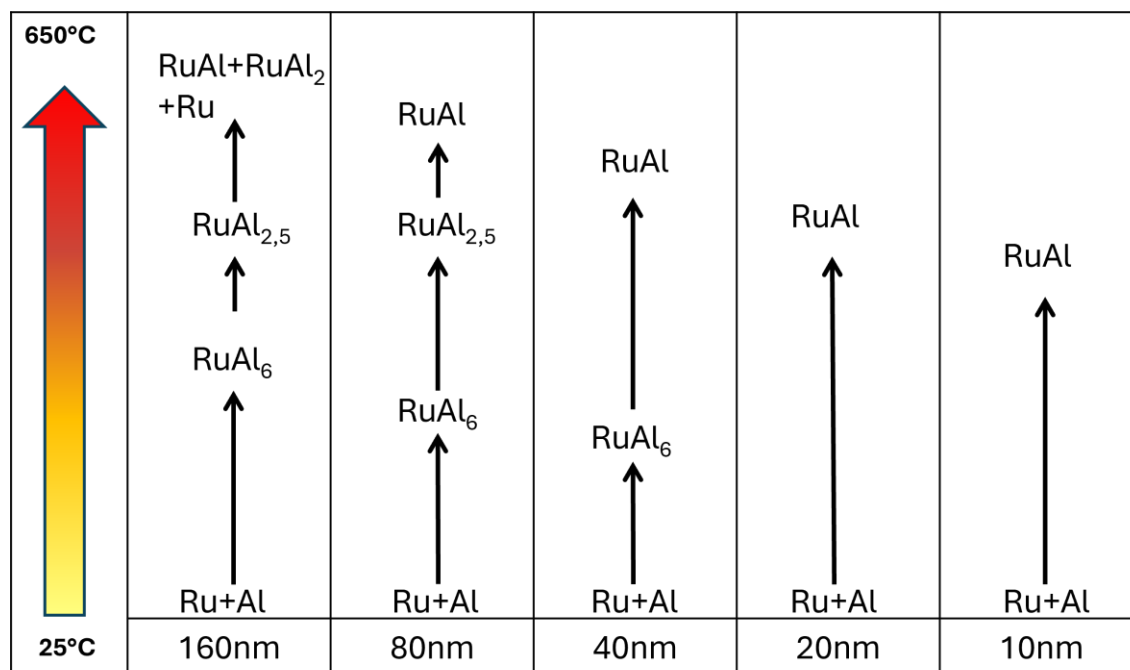


Abbildung 6.3: Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in binären Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160, 80, 40, 20 und 10 nm

6.3 Ternäre Hf/Ru/Al Viellagenschichten

Wie im binären Ru/Al-System gezeigt wurde, ist die Phasenbildung in nanoskaligen Multischichten ein komplexer Prozess und zeigt spezifische systemabhängige Eigenschaften, die stark vom Aufbau und der Mikrostruktur der einzelnen Lagen abhängen. Die gewählte Viellagenarchitektur mit Dreilagendicken von 160 nm, 40 nm und 10 nm mit einer Substitution von 10 at. % Ruthenium durch Hafnium in einem ABC-Lagenaufbau (Al-Hf-Ru-...) spiegelt drei Zustände skalenabhängiger Mikrostrukturen wider. α -Hafnium in seiner hexagonalen Struktur hat in dieser Arbeit sowohl einen mikrostrukturellen Effekt auf den Ausgangszustand, aber auch auf die thermisch induzierte Phasenbildung in den Hf/Ru/Al-Viellagenschichten. Demnach bildet sich hier für Dreilagendicken von 160 und 40 nm eine unbekannte Zwischenphase aus, wohingegen im nanoskaligen Viellagendesign von 10 nm Dreilagendicke eine direkte Phasenbildung der B2 RuAl-Phase beobachtet werden kann, wie es schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt ist.

Die in der Röntgenbeugung ermittelte deutliche Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen für Hafnium, parallel zur Oberfläche in Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 160 nm in Kapitel 5.4.1, stimmt mit Literaturdaten zu Hafnium-Schichten sehr gut überein. Dies konnte zum Beispiel von Coiffard et al. an Hf-Dünnschichten, die über das Hochleistungskathodenzerstäuben auf Saphir-Substraten abgeschieden wurden, gezeigt werden. Dieser zeigte eine deutliche Abhängigkeit der angelegten Leistung an der Kathode und der Ausprägung der Vorzugsorientierung [229]. Gemäß deren Erkenntnissen bildet sich in Dünnschichten von 125 nm Dicke bei einer geringen angelegten Gleichspannungs-Leistung von 20 W an ein planares Hf-Target mit 75 mm Durchmesser eine Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen, welche mit steigender Leistung einer polykristallinen Intensitätsverteilung weicht. Für Hf-Schichten, welche über hochfrequentes Kathodenzerstäuben auf Si synthetisiert wurden, zeigten Yang et al. eine deutliche Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen bei einer Leistung von 80 W (Durchmesser des Targets unbekannt) und einem Ar-Arbeitsgasdruck von 0,8 Pa, wodurch dies vergleichbar mit den verwendeten plasmaphysikalischen Bedingungen in dieser Arbeit ist [230]. Die energetische Präferenz der Hf-Phase zur Ausbildung einer Vorzugsorientierung, auch bei geringen Lagendicken, zeigt einen signifikanten Einfluss auf das Wachstum der beiden anderen konstituierenden Lagen Al und Ru in den Viellagenschichten. Für Ru, welches aufgrund der Stapelfolge Hf als Keimlage oder „Substrat“ im Viellagenprozess hat, manifestiert sich eine Abweichung von den Beobachtungen zum Wachstum in den binären Ru/Al-Viellagenschichten gleicher Dimensionen. Während Ru in diesen binären Schichten in polykristalliner Struktur mit leichter Vorzugsorientierung in der (002)-Netzebene aufwächst, zeigt sich in den ternären Viellagenschichten eine Änderung der Ausrichtung der Kristallite. Die resultierende Vorzugsorientierung der (002)-Netzebene ist signifikant. Somit wächst Ru in der gleichen Orientierung auf wie Hf. Für ein kohärentes Wachstum von Ru auf Hf ist hier der Gitterparameter a ausschlaggebend. Die Gitterfehlpassung von 15,3 % ist jedoch vergleichsweise groß und würde nur durch Anpassungseffekte in Form von Defekten an den Grenzflächen ein kohärentes Wachstum erklären. Die bevorzugte Wachstumsrichtung entlang der Normalen der (002)-Netzebene kann demnach mit einer Änderung der Oberflächenenergie der Hf-Lage, im Vergleich zur Al-Lage (im binären Ru/Al-System), sowie Anpassungseffekten an das hexagonale Gitter erklärt werden.

Dass sich wiederum auch Einflüsse auf das Wachstum der die Al-Lagen zeigen, welche wie im binären Fall auf einer hexagonalen Ru-Lage aufwachsen, kann anhand der Gitterbeziehungen und der ausgebildeten Vorzugsorientierung der Ru-Lagen beschrieben werden. Betrachtet man die beobachtete (111)-Vorzugsorientierung der Al-Lagen, zeigt die (111)-Ebene im kfz-Gitter eine drehsymmetrische dreizählige, hexagonale Symmetrie, ähnlich der (002)-Ebene im hdp-Gitter. Daraus leitet sich der Zusammenhang der beiden Gitterebenen ab:

$$(111)_{kfz} \parallel (0001)_{hdp}, [\bar{1}\bar{1}0]_{kfz} \parallel [11\bar{2}0]_{hdp}$$

Die Gitterfehlpassung kann hier wiederum anhand des Gitterparameters a der Ru-Phase sowie dem Netzebenenabstand d der (111)-Netzebene der Al-Phase bestimmt werden und beläuft sich auf 13,6 %. Dies ist relativ hoch und ein strukturell angepasstes Wachstum ist nur unter Beteiligung von Gitterspannungen von Al auf Ru möglich [231].

Diese Beobachtungen passen demnach auch zur Ausbildung der Satellitenreflexe bei Winkellagen ober- und unterhalb der des (002)-Beugungsreflexes der Ru-Phase für Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 40 nm in Abbildung 5.39. Diese von periodischen Modulationen im Lagenaufbau hervorgerufenen Beugungserscheinungen treten nur für klar definierte, ebene Grenzflächen auf, da nur diese eine geeignete Streuebene darstellen. Wenn die Modulationswellenlänge (im vorliegenden Fall die Dreilagendicke oder auch ein sich wiederholendes Lagenpaket Hf/Ru oder Ru/Al) ein ganzzahliges Vielfaches der Gitterkonstante der Grundstruktur darstellt, kommt es zu einer sogenannten kommensurablen Modulation [232]. In der Regel lässt sich die Struktur als Überstruktur mit einer vervielfachten Gitterkonstante beschreiben. Demnach führen die eingebrachte Hf-Lage und das damit verbundene texturierte Aufwachsen der einzelnen Lagen zu einem homogenen Lagenaufbau. Dies kann auch anhand der TEM-Analyse der Probe mit einer 10 nm Dreilagendicke in Abbildung 5.51 bewiesen werden, gleichwohl hier keine Satellitenreflexe auftreten, was aber anhand der geringen Intensitäten und großen Halbwertsbreiten des nanokristallinen Zustands zu erklären ist.

Die Phasenbildung aus den elementaren Einzellagen von Aluminium, Hafnium und Ruthenium zeigt in der Folge der Wärmenachbehandlung der Proben mit einer Dreilagendicke von 160 nm und 40 nm einen stabilen Zustand bis zu einer Temperatur von 350 °C. Innerhalb dieses Temperaturintervalls kommt es jedoch zu einer deutlichen Verschiebung der Reflexlagen der Al-Phase hin zu kleineren Winkeln, während die Reflexlage der Hf-Phase im Falle der größeren Dreilagendicke keine Änderung aufweist. Dies kann anhand der Diffusionswege und den Erkenntnissen zu den Vorgängen in den binären Ru/Al-Viellagenschichten erklärt werden. Die erhöhte Diffusionsaktivität aufgrund der Temperaturerhöhung wirkt sich stärker auf die Al-Phase aus, da diese sowohl eine höhere Selbst- aber auch Tracer-Diffusion aufweist, im Vergleich zu Ru und Hf [176]. Wie im binären System gezeigt werden konnte, kommt es zu einer Interdiffusion von Ru in die Al-Lage, bis sich aus einem mit Ru übersättigten Al-Mischkristall eine intermetallische Phase, gemäß der Zusammensetzung beziehungsweise der kinetischen und thermodynamischen Randbedingungen, ausscheidet. Durch diese Durchmischung der Al-Phase wird eine Gitterdehnung hervorgerufen, welche sich mit der thermischen Ausdehnung des Al-Kristalls überlagert, weshalb sich der Beugungsreflex hin zu kleineren Winkeln verschiebt. Hf und Ru weisen einen circa 4-mal kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, verglichen mit Al auf, wodurch hier die Änderungen der Reflexlagen aufgrund der Wärmenachbehandlung verhältnismäßig kleiner ausfallen müssen [139]. Die Bildungstemperatur der in beiden Systemen (160 nm und 40 nm) auftretenden unbekannten Phase bei 350 °C, zeigt Parallelen zur Systematik der sich bildenden RuAl_6 -Phase im binären Ru/Al-System mit vergleichbaren Modulations-Perioden. Um welche Phase es sich hier im ternären System handelt ist jedoch nicht abschließend zu klären. Thermodynamisch gesehen zeigen alle im System Al-Hf vorkommenden Phasen eine negative Bildungsenthalpie zwischen -40 und -50 kJ/mol, wonach sich diese durchaus an der Grenzfläche von Hafnium und Aluminium bilden könnten [120]. Kinetisch gesehen zeigt Hf jedoch eine geringe Diffusionsneigung in Al, wodurch die Bildung solcher Phasen für die in dieser Arbeit verwendete, experimentelle Durchführung weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Dieser Gedanke wird durch die Beobachtung unterstützt, dass die nach wie vor vorhandenen Hf-Lagen in der EDX-Analyse der bei 650 °C wärmenachbehandelten Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke

von 10 nm in Abbildung 5.57 bestätigt werden kann. Weiterhin bleibt neben der Bildung der RuAl_6 -Phase auch die Bildung der RuAl_2 -Phase für beide Systeme (Hf/Ru/Al-Viellagen mit 160 nm und 40 nm Dreilagendicke) aus. Hier könnte die ABC-Stapelfolge der jeweiligen metallischen Lagen einen Einfluss auf die kinetischen Vorgänge zeigen, da im Gegensatz zum binären System nur eine Grenzfläche (Ru zu Al) an der nötigen Durchmischung der Al-Lage beteiligt ist. Einerseits wird dadurch das nötige, mit Ru übersättigte Volumen des Al-Mischkristalls verkleinert, wodurch eine skalenabhängige Barriere für die Keimbildung vorliegen könnte. Andererseits kann die sich bildende Phase auch über einen breiten Zusammensetzungsbereich stabil vorliegen, wodurch die Phasenzusammensetzung der RuAl_6 und RuAl_2 -Phase übersprungen wird. Dass die weitere Phasenbildung oberhalb von 650 °C für die Viellagenschichten mit 160 nm und 40 nm Dreilagendicke unterschiedlich verläuft, kann hier über die chemischen Gradienten sowie die kinetischen Bedingungen im entstehenden Gefüge beschrieben werden. Untersuchungen von gezielt oxidierten Proben mit einer Dreilagendicke von 160 nm, welche dieselbe Wärmenachbehandlung bis 800 °C durchlaufen haben und anschließend 60 Minuten in einem Argon/Sauerstoff-Gemisch oxidiert wurden, zeigen ein heterogenes lagenartiges Gefüge mit teilweise intakten Hf-Lagen. Hier findet demnach die Phasenbildung nur im begrenzten Bereich der Ru und Al-Lagen statt. Dass sich für hohe Temperaturen ein mehrphasiges Gefüge bildet, muss demnach mit einem heterogenen Gefügebau verknüpft sein, in welchem sich an der Grenzfläche von Hf zu Ru eine Interdiffusionszone ausbildet, welche nicht an der Bildung der RuAl-Phase beteiligt ist. Dies könnte eine Erklärung für die sich erst bei höheren Temperaturen bildende zweite Phase sein. Im Gegensatz dazu kann in den Viellagenschichten mit geringerer Dreilagendicke von 40 und 10 nm, in welchen global gesehen der gleiche Hf-Anteil von 5 at. % vorliegt, eine einphasige Mikrostruktur der B2 (Ru,Hf)Al-Phase erzielt werden. Eine Erklärung hierfür kann gemäß den Diskussionen der binären Ru/Al-Viellagenschichten, über die kurzen Diffusionswege und dem vergleichsweise hohen Grenzflächenvolumen der nanoskaligen Lagenstruktur herangezogen werden. Dieses bedingt kinetische und thermodynamische Keimbildungsbarrieren, wonach sich zum einen Phasen mit einfachen Kristallstrukturen und einem geringen Volumen der Einheitszelle bevorzugt ausbilden, zum anderen die Bildung komplexer Phasen unterdrückt wird.

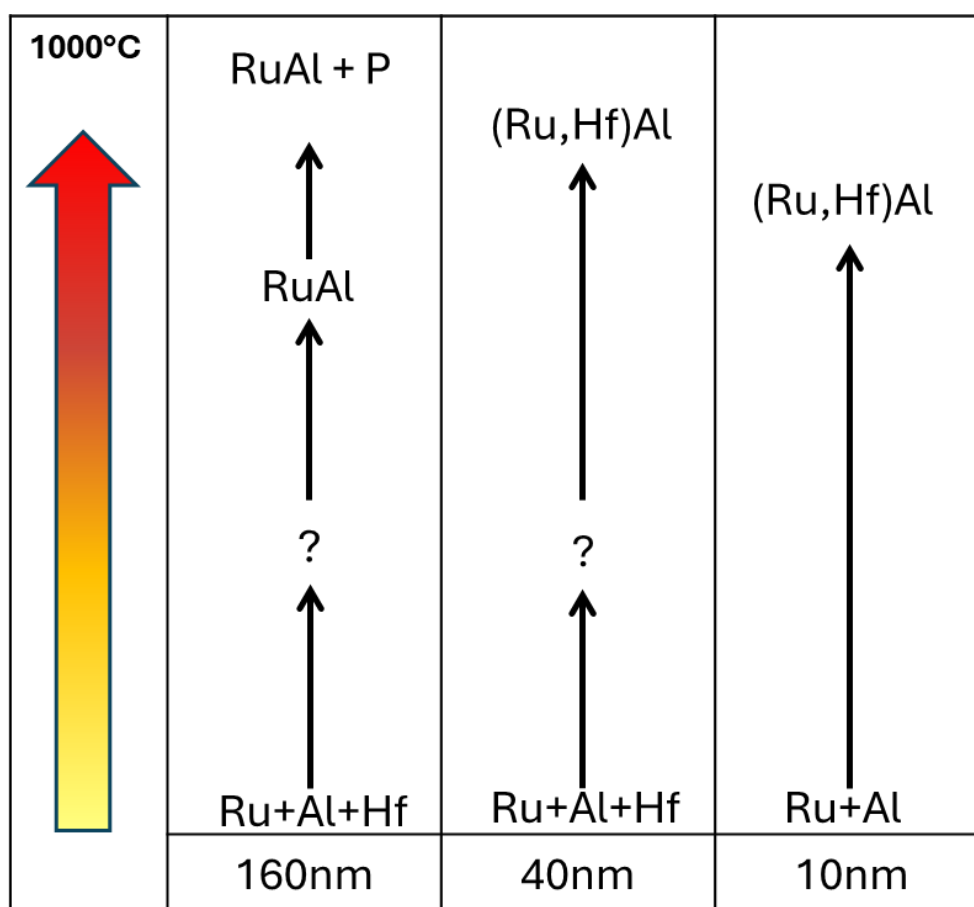


Abbildung 6.4: Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Hf/Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160, 40 und 10 nm

6.4 Ternäre Cr/Ru/Al Viellagenschichten

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.5, zeigen, dass die Legierung der RuAl-Phase mit Chrom über den Ansatz einer thermisch induzierten Wärmenachbehandlung von Viellagenschichten unterschiedlicher Abmessungen der Modulationslänge in einer ABC-Stapelfolge (Al-Cr-Ru), einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur der Viellagen im Ausgangszustand aber auch auf die Phasenbildung aufweist (vgl. Abbildung 6.5).

Das Aufwuchsverhalten für die Cr/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 160 nm unterscheidet sich deutlich von den Ergebnissen der Ausgangszustände der anderen Viellagenschichten in dieser Arbeit. Die niedrigen Intensitäten in der Röntgenbeugung sind, wie in den Polfiguren gezeigt, Resultat einer starken Vorzugsorientierung mit hoher Stringenz, welche jedoch um einen Winkel von 6° zur Substratoberflächennormalen verkippt ist, was auf eine Substratposition leicht außerhalb der Normalen des Erosionsgrabens zurückzuführen ist. Für die Messung in Bragg-Brentano-Geometrie mit einer Omega-Verkipfung um 2 Grad, erhält man demnach nur schwach ausgeprägte Beugungsreflexe. In diesem Fall bildet sich zwar ähnlich dem

Fall der Hf/Ru/Al-Viellagen mit der gleichen Modulationslänge eine starke (002)-Vorzugsorientierung der Ru-Phase aus, es wird jedoch ein grundlegend anderes Wachstum der Al-Lage auf dieser beobachtet. Betrachtet man die ABC-Stapelfolge (Al/Cr/Ru), wird prinzipiell keine Anpassung der Lagen erwartet, da alle drei Materialien unterschiedliche Kristallsysteme aufweisen. Dass sich dennoch eine Texturierung der Ru-Lagen ergibt, kann demnach nicht über Gitteranpassungen erklärt werden, sondern muss folglich über die Keimbildungsbedingungen und die Oberflächenenergie der Cr-Zwischenlage, in Bezug auf die Ru-Lage, begründet sein. Betrachtet für das Wachstum der Cr-Lage auf der darunter liegenden Al-Lage, zeigt sich ebenfalls eine Vorzugsorientierung der (110)-Netzebenen und einer Verkipfung von 6° . Meunier et al. zeigten dieses bevorzugte Wachstum an Cr-Schichten, welche über Hochleistungskathodenzerstäuben mittels hochfrequenter Wechselspannung auf Glassubstraten abgeschieden wurden [233]. Dies steht im Einklang mit den in den vorherigen Diskussionen erörterten Adatom-Inkorporation in die dichtest gepackte Ebene (110) der krz-Struktur. Im Gegensatz dazu zeigt das Wachstum von Al auf der vorzugsorientierten Ru-Lage ein Wachstum, was gemäß der Interpretation der Polfiguren nicht der für das Hf/Ru/Al-System beobachteten Ausbildung einer (111)-Vorzugsorientierung entspricht. Das Auftreten des Intensitätsmaximums bei einem Winkel von 54° der Polfigur der (111)-Netzebene der Al-Phase bedeutet demnach, dass eine andere Netzebene hier bevorzugt zur Substratoberfläche aufwächst. Über das Skalarprodukt der Normalenvektoren der Gitterebene lässt sich demnach eine Vorzugsorientierung der (100)-Netzebenen darstellen:

$$\theta = \arccos\left(\frac{\vec{n}_{100} \cdot \vec{n}_{111}}{|\vec{n}_{100}| \cdot |\vec{n}_{111}|}\right)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \approx 54,74^\circ$$

Dieses Aufwuchsverhalten kann jedoch nicht für eine Verringerung der Dreilagendicke auf 40 nm beobachtet werden (Vorzugsorientierung der Al (111)-Netzebenen), wodurch sich hier die Frage stellt, was die Ursache für diese Änderung der Vorzugsorientierung der Al-Lage ist. Eine mögliche Erklärung könnte im geringen Unterschied der Packungsdicke und Oberflächenenergie der (100)-Netzebenen im Vergleich zu den (111)-Netzebenen darstellen. Dies könnte bei einer Änderung der Oberflächenenergie der Keimlage (Ru), ein Wachstum normal zu der (100)-Ebene fördern. Das Wachstum der Ru-Lagen zeigt auch hier eine Vorzugsorientierung normal zur (002)-Netzebene, wie sie auch für eine Dreilagendicke von 160 nm beobachtet werden konnte. Für den betrachteten Fall der kleinsten Dreilagendicke von 10 nm wird ebenfalls ein präferiertes Wachstum normal zu den dichtest gepackten Ebenen der kristallinen Phasen Ru und Al beobachtet. Die Diskussion der auftretenden Satellitenreflexe rund um den Beugungsreflex der (002)-Netzebene der Ru-Phase, ergibt sich kongruent zu den Erläuterungen über die Diskussion der Hf/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 40 nm. Da die Satellitenreflexe einer periodisch auftretenden Beugung zugrunde liegen, führt eine nanokristalline Mikrostruktur, wenn keine Anpassungseffekte zwischen den konstituierenden Lagenmaterialien vorliegen, zu einem Verlust dieser zusätzlichen Beugungseffekte. Dies lässt eine Schlussfolgerung bezüglich Kristallinität und Ausprägung der Grenzflächen in diesem System zu. Demzufolge kommt es trotz

der unterschiedlichen Kristallsysteme der Lagenmaterialien zu Anpassungseffekten, die ein zumindest teilkohärentes Wachstum ermöglichen. Dies würde wiederum auch das Auftreten der Vorzugsorientierung der Ru-Lagen für Systeme mit einer größeren Dreilagendicke erklären. Betrachtet man den Einfluss auf Diffusionsvorgänge in Folge einer Wärmenachbehandlung, so ist die Ausprägung der Grenzflächen ein durchaus entscheidender Faktor. Kohärente Grenzflächen können demnach die Interdiffusion verlangsamen, da Platzwechselvorgänge hauptsächlich über Volumendiffusion stattfinden [215]. Darüber hinaus treten im Falle von teil-kohärenten Grenzflächen in der Regel Gitterverzerrungen und -spannungen auf, die durch Defekte ausgeglichen werden. Wie von Wan et al. gezeigt wurde, können die auftretenden Eigenspannungen in nanoskaligen Viellagenschichten auch zu einer Änderung beziehungsweise Anpassung der Kristallstrukturen führen, was diese anhand von nanoskaligen W/Ti-Viellagenschichten zeigen konnten. Da die Cr-Lage im Fall der 10 nm Dreilagendicke nicht einmal einer theoretischen Ausdehnung von zwei Elementarzellen entspricht, ist eine Anpassung an die darunterliegende Al-Lage durchaus denkbar.

Die Phasenbildung der Cr/Ru/Al-Viellagen mit unterschiedlicher Dreilagendicke zeigt sowohl Parallelen als auch Unterschiede hinsichtlich der Phasenbildungssystematik, verglichen mit dem binären Ru/Al-System. Die höchste Modulations-Periode von 160 nm zeigt sowohl in den binären Ru/Al-, als auch in den ternären Cr/Ru/Al-Viellagen einen mehrstufigen Verlauf der Phasenbildung unter Beteiligung der RuAl_6 -, $\text{RuAl}_{2,5}$ - sowie der RuAl_2 - und der RuAl-Phase. Zwar zeigt Cr eine hohe Löslichkeit der hdp Ru-Phase, jedoch ist die Aktivierungsenergie der Interdiffusion in hochschmelzenden Refraktärmetallen im Vergleich zur Interdiffusion in Al vergleichsweise gering [176]. Dies dürfte hier ausschlaggebend für das Ausbleiben von Cr-haltigen intermetallischen Phasen sein, erklärt aber nicht, dass keine Cr-haltigen Aluminide gebildet werden. Betrachtet man die Standard-Bildungsenthalpien der Cr_xAl_y -Phasen, so zeigen diese im Fall der Al-reichen Phasen (hier betrachtet für CrAl_7 , $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$, CrAl_4 , Cr_4Al_9) nur geringe negative Werte. Bezogen auf das Modell von Cahn und Hilliard der thermisch induzierten Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten in Kapitel 3.3.1 zeigt sich, dass sich zwar ein übersättigter Al(Cr)-Mischkristall bilden kann, die Phasenbildung einer Cr_xAl_y -Phase aber aufgrund der im Verhältnis höheren Grenzflächenenergie thermodynamisch nicht stattfindet [178]. In der Folge findet die Phasenbildung, gemäß den Betrachtungen in Kapitel 6.2, für binäre Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Doppellagenicke von 160 nm, statt. Dies beinhaltet die Bildung der RuAl_6 -Phase sowie der metastabilen $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase bei 550 °C. Oberhalb dieser Temperatur findet zeitgleich die Bildung der RuAl_2 - sowie der RuAl-Phase statt, wonach bei 650 °C eine röntgenographisch vergleichbare Mikrostruktur wie im binären Fall vorliegt (vgl. Abbildung 5.18 und Abbildung 5.43). Die Bildung einer einphasigen Dünnschicht in der CsCl-Struktur bei Temperaturen der Wärmebehandlung bis 1000 °C lässt den Schluss zu, dass die Zulegierung von 5 at. % Cr in die RuAl-Phase in einem B2 (Ru,Cr)Al-Mischkristall resultiert.

Anders verhält es sich mit der Phasenbildung im Cr/Ru/Al-System mit einer Dreilagendicke von 40 nm. Zwar bildet sich auch hier, im Unterschied zu den Ergebnissen des Viellagenaufbaus mit einer Dreilagendicke von 160 nm, ein mehrstufiger Prozess aus, es zeigt sich hier jedoch keine Bildung der RuAl_6 -, sowie der $\text{RuAl}_{2,5}$ -Phase, sondern die erste Phasenbildung entspricht der

gleichzeitigen Bildung der RuAl_2 -Phase sowie der RuAl -Phase. Die Hintergründe bezüglich einer anderen Systematik der Phasenbildung als in binären Ru/Al -Viellagenschichten mit der gleichen Modulationslänge sind vielschichtig und können nur anhand theoretischer Modelle beschrieben werden. Im Vordergrund steht hier das Volumen, welches an der Phasenbildung beteiligt ist. Im Falle der Bildung der RuAl_6 -Phase wird diese gemäß den Beobachtungen von Chaudhury und Suryanarayana aus einem übersättigten $\text{Al}(\text{Ru})$ -Mischkristall ausgeschieden [222]. Die Interdiffusion von Cr in die Al -Lage verringert hierbei einerseits die frühe beidseitige Diffusion von Ru in die Al -Lage (verglichen mit dem binären Fall der ABAB-Stapelfolge), wodurch ein flacherer Konzentrationsgradient im Anfangsstadium erreicht wird. Dies verringert das Volumen der an Ru übersättigten Al -Phase für die Ausscheidung der RuAl_6 -Phase. Die geringen Lagendicken und das damit verbundene größere Grenzflächenvolumen, verringern zusätzlich die Diffusionslängen der jeweiligen Spezies in der Al -Phase, was eine schnellere Interdiffusion bedingt. Demnach wird hier ein konkurrierendes Wachstum Cr - und Ru -haltiger Phasen im Temperaturbereich zwischen 300°C und 600°C erzielt, wobei keine der theoretisch möglichen Phasen die kritische Keimgröße erreicht. Erst mit der Dissoziation der Ru -Lagen und dem damit größeren Volumen der Interdiffusionszone zeigt sich in der Folge bei 600°C die simultane Bildung der RuAl_2 - sowie der B2 RuAl -Phase. Die starke Vorzugsorientierung der RuAl_2 -Phase normal zur (004)-Netzebene muss folglich mit der Keimbildung aus dem durchmischten $\text{Al}(\text{Ru},\text{Cr})$ -Mischkristall verknüpft sein. Da die Grenzflächen hier eine übergeordnete Rolle für die Nukleation spielen, kann angenommen werden, dass die RuAl_2 -Phase an der Oberfläche der vorzugsorientierten Ru -Phase energetisch günstig in dieser Orientierung aufwächst. Bezogen auf die Bildung der RuAl -Phase können konsistente Ergebnisse zwischen den $\text{Cr}/\text{Ru}/\text{Al}$ -Viellagen mit einer Dreilagendicke von 160 nm und 40 nm beobachtet werden. Auch hier zeigt sich die Bildung einer einphasigen Dünnschicht eines B2 $(\text{Ru},\text{Cr})\text{Al}$ -Mischkristalls ohne die Bildung weiterer Phasen. Die Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie einer $\text{Cr}/\text{Ru}/\text{Al}$ -Viellagenschicht mit einer Dreilagendicke von 40 nm , welche bis zu einer Temperatur von 1000°C wärmebehandelt wurde, bestätigt diese Vermutung, zeigt aber auch eine minimale Segregation von Cr an den Korngrenzen der $(\text{Ru},\text{Cr})\text{Al}$ -Phase. Demnach kann hier, entgegen den Berechnungen von Huang et al., durch die thermisch induzierte Phasenbildung in nanoskaligen $\text{Cr}/\text{Ru}/\text{Al}$ -Viellagenschichten eine mögliche Besetzung des Ru -Untergitters durch Cr erreicht werden [130]. Bezüglich der Beobachtung sphärischer Al -reicher Bereiche in Abbildung 5.72 und Abbildung 5.73 einer $\text{Cr}/\text{Ru}/\text{Al}$ -Viellagenschicht, die einer Wärmebehandlung bis zu einer Temperatur von 1000°C unterzogen wurde, konnte mittels einer detaillierten chemischen Analyse, die auf der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) basiert, neben Aluminium (Al) auch Stickstoff (N) als Hauptbestandteile identifiziert werden. Aufgrund der Tatsache, dass weder in den Ausgangsschichten noch im Verlauf der Wärmenachbehandlung eine signifikante Stickstoffquelle identifiziert werden konnte, ist diese folglich ein Artefakt der Probenpräparation und kann nicht in die Interpretation der Phasenbildung einbezogen werden. Im Fall der kleinsten Untersuchten Modulationsperiode von 10 nm wurde ein abplatzen der Schicht beobachtet, was trotz mehrfacher Durchführung der Experimente, keine Auswertung der Phasenbildung zulies. Anhand der Röntgenbeugungsanalyse kann die Temperatur, bei welcher ein Schichtversagen eintritt, auf ca. 550°C bestimmt werden. Dies würde mit der Bildung und dem Wachstum der B2-Phase korrelieren. Weitergehende Untersuchungen an

abgeplatzten Teilen der Schicht, welche aus Gründen der Unwissenschaftlichkeit nicht Teil dieser Arbeit sind, zeigen Beugungsreflexe einer einphasigen (Ru,Cr)Al-Phase. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass sich auch hier ein einphasiger Mischkristall bildet.

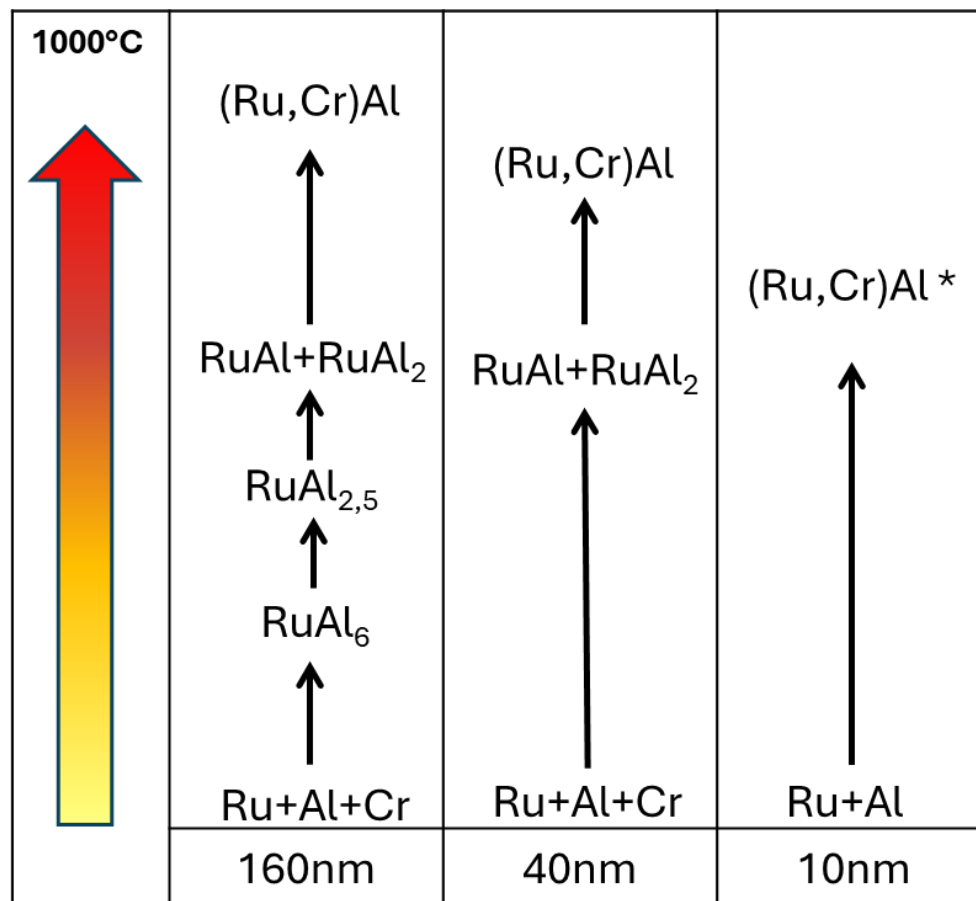


Abbildung 6.5: Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Cr/Ru/Al-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160, 40 und 10 nm. *Schichten bei 550 °C abgeplatzt

6.5 Ternäre Cu/Ru/Al Viellagenschichten

Die Viellagenschichten im System Cu-Ru-Al mit einer Skalierung der Dreilagendicke von 160 nm, 40 nm und 10 nm, spiegeln unterschiedliche Zustände hinsichtlich des Ausgangszustands der Viellagenschichten und der damit verknüpften Systematik der thermisch induzierten Phasenbildung wider. Dabei zeigt sich anhand der Ergebnisse in Kapitel 5.6, dass ein nanoskaliger Ansatz der Viellagenarchitektur gezielt zur selektiven Phasenbildung genutzt werden kann. Der periodische Aufbau der jeweiligen Lagen im Ausgangszustand ist hierbei Grundlage für die Systematik der thermisch induzierten Phasenbildung wie sie in Abbildung 6.6 zusammenfassend dargestellt ist.

Die Analyse der Ausgangszustände der Viellagenschichten weist eine ausgeprägte Vorzugsorientierung für die Ru- und Al-Lagen in Viellagendesigns mit einer Dreilagendicke von 160 und 40 nm

auf, was wiederum sehr gut zu den Ergebnissen der Viellagenschichten mit den gleichen Modulationslängen im Viellagensystem Hf/Ru/Al passt. Es konnten jedoch für beide Dreilagendicken keine Beugungsreflexe der kfz Cu-Phase nachgewiesen werden. Allgemein betrachtet zeigt Cu in kathodenzerstäubten Dünnschichten ein präferiertes Wachstum normal zu den (111)-Netzebenen. Diese entspricht der dichtest gepackten Ebene des kfz-Gitter wodurch eine Adatom-Inkorporation gegenüber anderen Netzebenen energetisch bevorzugt wird. Anhand der Überlappung eines theoretischen Beugungsreflexes dieser Netzebene mit dem stark ausgeprägten (002)-Beugungsreflex der Ru-Phase, kann keine Aussage über die Kristallinität einer möglichen Cu-Phase getroffen werden. Geht man anhand der Einzellagendicke der Kupfer Lagen (6,4 nm) hypothetisch von einem kristallinen Wachstum mit einer Vorzugsorientierung der (111)-Netzebenen aus, treten ähnlich wie im Fall der Hf-Lagen, mögliche Anpassungseffekte der (111)-Netzebenen der kubisch-flächenzentrierten Kristallsysteme (Al und Cu) und der (002)-Netzebenen des hexagonalen Gitters (Ru) auf. Die Gitterfehlpassung zwischen der (111)-Netzebene des Kupfers und der von Aluminium ist mit 10,7% relativ groß und würde nur unter Einfluss von Gitterverzerrungen und Defekten ein kohärentes Wachstum erlauben. Betrachtet man hingegen das Wachstum von (002)-Netzebenen der Ru-Phase auf der (111)-Netzebene der Cu-Phase, beträgt die Gitterfehlpassung lediglich 2,5%, wodurch ein kohärentes Wachstum dieser Phasen unter geringen Anpassungsspannungen möglich ist. In der Literatur zeigt sich häufig eine Anpassung der Cu- und Al-Lagen durch die Ausbildung einer Vorzugsorientierung der (111)-Netzebenen. Moiseenko et al. und Zhou und Wang konnten dies an, mittels Hochleistungskathodenzerstäuben hergestellten, nanoskaligen Al/Cu-Viellagenschichten mit unterschiedlichen Lagendicken nachweisen [234, 235]. Das Cu und Ru ein kohärentes Wachstum der jeweiligen Lagen aufweisen können, zeigten Zhou et al. anhand ihrer Untersuchungen der skalenabhängigen Mikrostruktur kathodenzerstäubter Viellagenschichten mit Doppellagendicken von 200 nm bis 0,8 nm [236]. Anhand der Röntgenbeugungsanalyse und TEM Untersuchungen konnten skalenabhängige Unterschiede der Beugungsreflexe nachgewiesen werden. Dafür wurden in Voruntersuchungen reine Cu- (über hochfrequentes Hochleistungskathodenzerstäuben) und Ru- (über Gleichspannungskathodenzerstäuben) Einlagenschichten synthetisiert, welche eine Vorzugsorientierung der (111)-Netzebenen für Cu und ein polykristallines Wachstum für Ru zeigten. Die Cu/Ru-Viellagenschichten zeigten, unabhängig ihrer Modulationslänge, jedoch ein präferiertes Wachstum bei der Lagen (Cu (111) und Ru (002)). Für nanoskalige Doppellagendicken < 4 nm konnte ein vollständiges kohärentes Wachstum an den Grenzflächen gefunden werden. Darüber kann folglich auch die ausgebildete Vorzugsorientierung der aufwachsenden Ru-Lagen in den Architekturen mit einer Doppellagendicke von 160 und 40 nm sowie das Auftreten der Satellitenreflexe für eine Doppellagendicke von 40 nm in dieser Arbeit erklärt werden. Im nanoskaligen System mit einer Modulationslänge von 10 nm und im Unterschied zu den Ergebnissen der beiden anderen untersuchten Viellagensysteme Hf/Ru/Al und Cr/Ru/Al, tritt eine polykristalline Mikrostruktur der Ru-Lagen auf. Dies entspricht nicht der beobachteten Ausbildung einer Vorzugsorientierung in den anderen Systemen. Demnach muss in diesem Fall die Grundlage für die Anpassung der Ru-Lage, welche zur Ausbildung der Vorzugsorientierung führt, nicht gegeben sein. Die Analyse der vorliegenden Daten legt nahe, dass die Cu-Lage in diesem Kontext nicht mit einer Vorzugsorientierung assoziiert ist, sondern vielmehr eine amorphe Struktur aufweist. Diese

Schlussfolgerung wird durch die Cu-Lagendicke von 0,4 nm unterstützt, was lediglich etwas mehr als einer Elementarzelle (Gitterparameter $a = 0,361$ nm) entspricht. Da man für gewöhnlich für solch eine dünne Cu-Lagen auf einer theoretisch kristallinen Al-Phase eine Anpassung an deren Gitter erwarten könnte, wird in diesem Fall ebenfalls von einer gestörten, wenn nicht sogar amorphen Aluminium-Lage, ausgegangen.

Der Einfluss dieser mikrostrukturellen Zustände auf die thermisch induzierte Phasenbildung zeigt sich anhand der Phasensequenzen sowie den Temperaturen für die Bildung einzelner Phasen. Dass sich im Falle einer Dreilagendicke von 160 nm und 40 nm die Bildung der CuAl_2 -Phase bei einer Temperatur von 150 °C bildet, deutet auf eine bevorzugte und schnelle Interdiffusion der Cu Atome in Al hin. Diese asymmetrische Interdiffusion ist für das System Cu-Al bekannt, wonach Cu, temperaturabhängig einen bis zu 100x höheren Diffusionskoeffizienten in Al aufweist als Al in Cu [176]. Neben diesen kinetischen Grundvoraussetzungen scheidet sich die CuAl_2 -Phase aufgrund der geringen Löslichkeit in der Al-Phase, schon bei einer Zusammensetzung $> 2,5$ at. % Cu aus dem Al-Mischkristall aus [237]. Diese Effekte führen, in Kombination mit einem relativ simplen tetragonalen Aufbau der Phase (Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140)), zur frühen Bildung dieser Phase sowohl für eine Viellagenarchitektur mit 160 nm als auch der mit 40 nm Dreilagendicke. Experimentell bestätigen konnten wiederum Moiseenko et. al die Bildung der CuAl_2 -Phase an äquimolaren Cu/Al Viellagenschichten mit einer Doppellagendicke von ≈ 60 nm. DSC-Messungen an deren Proben ergaben eine Starttemperatur der Keimbildung der CuAl_2 -Phase von 129 °C (für eine vergleichbare Heizrate von 10 K/min), was sich mit den Beobachtungen dieser Arbeit deckt. Neben der initialen Bildung der CuAl_2 -Phase, zeigten die Autoren bei höheren Temperaturen die Bildung der Cu_4Al_9 -, der CuAl -, sowie der Cu_3Al -Phase. Die vorliegende Arbeit konnte keine Identifizierung der Bildung dieser Phasen belegen. Diese Erkenntnis stützt sich auf den geringen Volumenanteil der Cu-Lage in den Viellagenschichten und den daraus folgenden möglichen Zusammensetzungen einer durchmischten Al-Lage.

In der Folge ergibt sich für diese beiden Schichtdesigns (160 nm und 40 nm Dreilagendicke in Abbildung 5.82 und Abbildung 5.85) die gleiche Phasensequenz, diese unterscheidet sich jedoch hinsichtlich der Ergebnisse von den binären Ru/Al-Viellagenschichten, in denen die RuAl_2 -Phase für eine Doppellagendicke von 40 nm nicht auftritt (vgl. Abbildung 5.20). Zuerst soll aber die Bildung der RuAl_6 -Phase betrachtet werden. Mit Blick auf die vorliegenden Grenzflächen Al/Cu, Cu/Ru und Ru/Al, kann anhand der Ergebnisse eine asymmetrisch höhere Diffusion von sowohl Cu als auch Ru in Al gefolgert werden. Die Grenzfläche Cu/Ru ist aufgrund der Nicht-Mischbarkeit der beiden Elemente als kinetische Barriere für die Diffusion anzusehen. Demnach erfolgt die Phasenbildung hier nur über die Durchmischung der Al-Phase. Dies beeinflusst, verglichen mit den binären Ru/Al-Viellagen, sowohl die chemischen Gradienten als auch die resultierenden Konzentrationsgradienten. Wie im Diskussionsteil 6.2 erläutert, wird die RuAl_6 -Phase durch die Ausscheidung aus einem übersättigten Al(Ru)-Mischkristall gebildet. Im vorliegenden Fall der ternären Cu/Ru/Al-Viellagen liegt aufgrund der Bildung der CuAl_2 -Phase einerseits ein geringeres Volumen der restlichen Al-Phase vor, es halbiert sich jedoch auch die Anzahl der Grenzflächen, die an der Interdiffusion von Ru in Al beteiligt sind. Dies führt zu einer global gesehen geringeren und langsameren Durchmischung, wodurch die höheren Temperaturen zur Bildung der RuAl_6 -

Phase zu erklären sind. Dieser Befund bedingt auch die Tatsache, dass die Bildung der RuAl_6 -Phase in den Cu/Ru/Al-Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 160 nm eine höhere Temperatur erfordert als in den Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 40 nm. Die Änderung der Konzentrationsgradienten, hinsichtlich einer einseitigen Diffusion von Ru in Al im Anfangsstadium der Wärmenachbehandlung, bedingen in der Folge auch die Bildung der RuAl_2 -Phase. Gleichzeitig zeigt das entstehende Gefüge der jeweiligen Viellagenschichten (Cu/Ru/Al mit 160 nm und 40 nm Dreilagendicke) die Ausbildung von Vorzugsorientierungen der RuAl_2 -Phase, welche mit einer Orientierung der (004)-Netzebenen parallel zur Oberfläche aufwächst. Dementsprechend liegen in der Matrix andere energetische Bedingungen vor (im Vergleich zu den binären Ru/Al-Viellagen mit einer Doppellagendicke von 160 und 40 nm), welche voraussichtlich das Wachstum der RuAl_2 -Phase unterstützen. Die Phasenbildung der RuAl-Phase verläuft hier in beiden Fällen parallel zur Bildung der RuAl_2 -Phase, wobei ausgeprägte Beugungsreflexe der Ru-Phase auch bei Temperaturen oberhalb von 650 °C noch evident sind. Eine andere Systematik der Phasenbildung ergibt sich wiederum für den Fall der nanoskaligen Viellagenschichten mit einer Dreilagendicke von 10 nm, welche wiederum konsistent zu den Beobachtungen in den Untersuchungen der Viellagenschichten in den Systemen Ru-Al, Hf-Ru-Al und Cr-Ru-Al, mit der gleichen Modulationsperiode ist. Demnach zeigt sich die direkte Bildung der B2 RuAl-Phase ausgehend von einem nanokristallinen Ausgangszustand. Gemäß den Diskussionen der vorherigen Abschnitte, kann die Unterdrückung der Keim-, beziehungsweise Phasenbildung spezifischer Phasen, durch kinetische Barrieren an den Grenzflächen sowie den sich ausbildenden Konzentrationsgradienten anhand der Interdiffusion, erklärt werden. Gleichzeitig werden energetisch günstige Phasen mit einfachen Kristallsymmetrien begünstigt, was deren Keimbildung und Wachstum fördert. Im Unterschied zu den nanoskaligen Viellagenschichten in den Systemen Hf-Ru-Al und Cr-Ru-Al bildet sich hier keine einphasige Mikrostruktur der Dünnschichten, sondern ein mehrphasiges Gefüge bestehend aus einer B2 RuAl-Phase und der hdp Ru-Phase. Diese kann in allen Fällen der Cu/Ru/Al-Viellagen nachgewiesen werden, wonach hier eine Systematik vorliegt. Dies lässt den Schluss zu, dass sich ein B2 Mischkristall $(\text{Ru,Cu})\text{Al}$ bildet, welcher nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{Ru,Cu})_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ entspricht, da in allen untersuchten Proben unabhängig von der Modulationsperiode Beugungsreflexe der Ru-Phase bis zur maximalen Wärmenachbehandlungstemperatur von 1000 °C vorhanden sind. Verglichen mit der existierenden Literatur zeigt sich eine hohe Löslichkeit von Cu im Ru-Untergitter der CsCl-Struktur. Zudem wurde eine Abnahme des maximalen Al-Gehalts bei zunehmendem Cu-Gehalt beobachtet [134]. Diese Beobachtung indiziert wie in Kapitel 2.5.5.3 ausgeführt, einen Defektmechanismus der Ru-Substitution im Al-Gitter. Dies würde eine Verschiebung der Stöchiometrie erlauben und demnach auch die Beobachtung des mehrphasigen Endzustands der Cu/Ru/Al-Viellagen nach einer Wärmebehandlung bis zu 1000 °C.

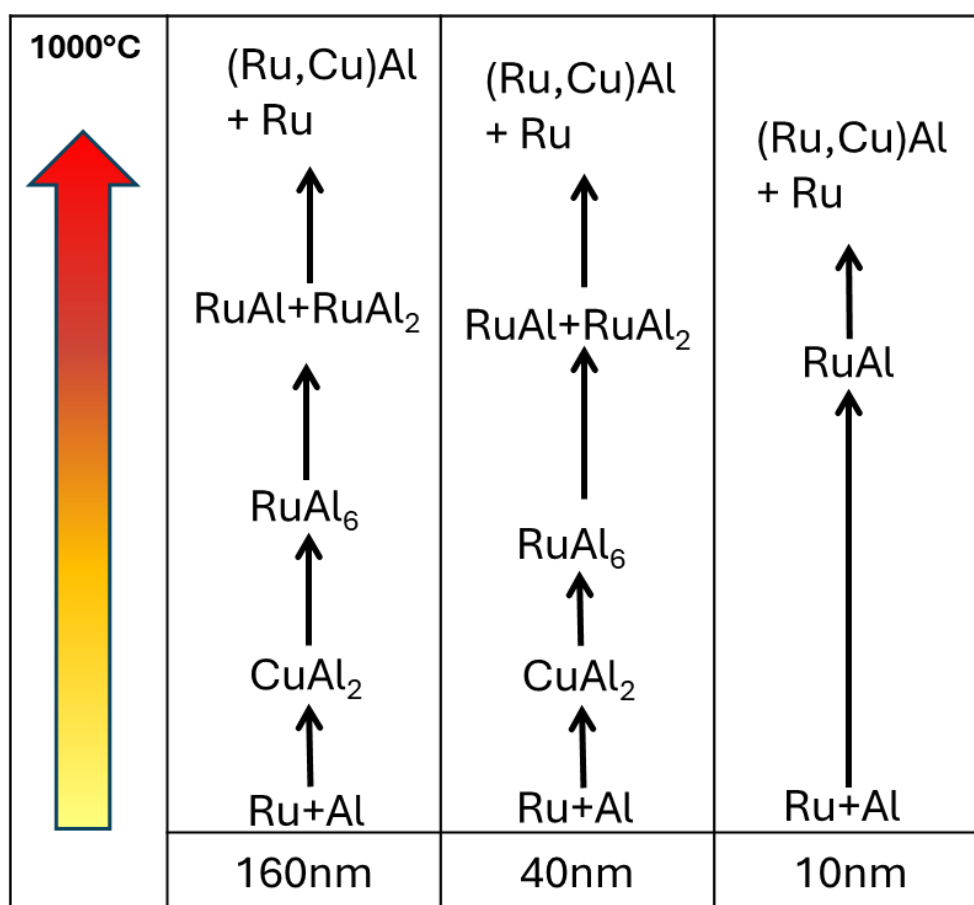


Abbildung 6.6: Darstellung der thermisch induzierten Phasenbildung in ternären Cu/Ru/Al-Viellagschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge von 160 nm, 40 nm und 10 nm

6.6 Betrachtungen zur Abscheidung von Viellagschichten

Die vorangegangenen Diskussionen basieren jeweils auf der Prämisse, dass die tatsächlich gemessenen individuellen Lagendicken der Viellagschichten den in Kapitel 4 errechneten Werten exakt entsprechen. Allerdings sind bei der Interpretation dieser Ergebnisse verschiedene systematische und statistische Fehlerquellen zu berücksichtigen. Im vorliegenden Fall treten systematische Fehler bei der Berechnung der Lagendicken der Elemente Al, Ru, Hf, Cr und Cu auf. Der in diesem Kontext verwendete Ansatz zur Berechnung der Schichtdicken basiert auf den molaren Volumina der beteiligten Elemente oder Verbindungen. Diese werden als Verhältnis von molarer Masse zu Dichte anhand theoretischer Werte bestimmt. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Berechnung auf Grundlage gerundeter Werte, die mit zwei Nachkommastellen berücksichtigt werden. Hieraus ergibt sich ein Fortpflanzungsfehler. Die resultierende relative Unsicherheit beläuft sich auf circa 0,2 Prozent der Lagendicke pro Element. In der Gesamtschau ist daher nicht mit einem signifikanten Effekt auf die Gesamtzusammensetzung zu rechnen.

Neben diesen Abweichungen durch die Berechnung der Lagendicken treten auch experimentell bedingte Abweichungen auf. Zum einen beträgt die Dichte von Dünnschichten, die über das Kathodenzerstäuben hergestellt wurden, nicht den theoretischen Werten der jeweiligen Werkstoffe, was sich insbesondere für nanokristalline Gefüge zeigt. Da sich diese Abweichung jedoch für alle betrachteten Werkstoffe ergibt, verringert sich der Fehlereinfluss hierfür. Weiterführend zeigt die Schichtabscheidung in dieser Arbeit prozessbedingte Einschränkungen die bei der Bestimmung der Lagendicken berücksichtigt werden müssen. Die verwendete Viellagensteuerung im „Start-Stop“-Modus, für die sequenzielle Abscheidung der unterschiedlichen Viellagenarchitekturen, ist an die Geschwindigkeit des drehbaren Substrattisches geknüpft. Dieser dreht sich mit circa 2 U/min, wodurch bei der Bewegung des Substrats unter die jeweilige Kathode eine vorzeitige Beschichtung der Substrate erfolgt. Dabei muss die Winkelverteilung der verschiedenen Metalle bei den gegebenen plasmaphysikalischen Grundbedingungen beachtet werden. Die Bestimmung der Lagendicke erfolgt deshalb anhand dynamischer Schichtraten für jede Kathode einzeln, wodurch diese „Totzeit“ die nicht in die Berechnung der Haltezeit über eine statisch bestimmte Abscheiderate, einfließt. Eine weitere Fehlerquelle stellt das taktile Messverfahren dar. Dieses zeigt einen statistischen Fehler mit einer mittleren Abweichung von $\approx 2\%$. Daraus ergibt sich in der Gesamtbetrachtung eine Abweichung der Gesamtdicke der Viellagenschichten von $\pm 2,5\%$. Wie zum Beispiel anhand der vorliegenden TEM-Untersuchungen beurteilt werden konnte, liegen die Abweichung der Zusammensetzung dadurch in einem vernachlässigbaren Bereich. Demnach sind alle Einflussgrößen mit minimaler Auswirkung, in erster für Näherung für das gezeigte Modell der thermisch induzierten Phasenbildung vernachlässigbar. Für hochauflösende Präzisionsuntersuchungen an Korngrenzen/Phasengrenzen sind solche Effekte allerdings zu berücksichtigen und können lokale Änderungen hervorrufen.

6.7 Grenzflächeneffekte

Anhand der Ergebnisse der einzelnen Teilkapitel können systematische Effekte sowohl für das Wachstum der individuellen Lagenmaterialien im Ausgangszustand als auch für die nachgelagerte thermisch induzierte Phasenbildung gezeigt werden. Deren Einfluss auf die Mikrostruktur soll im Folgenden anhand einer vergleichenden, übergeordneten theoretischen Diskussion erörtert werden.

Die Mikrostruktur des Viellagenverbunds im unbehandelten Zustand stellt den Ausgangspunkt für die Beschreibung der thermisch induzierten Phasenbildung in komplexen mehrelementigen Viellagenschichten dar. Wie im einleitenden Kapitel 3.3 zur Phasenbildung in nanoskaligen Viellageschichten gezeigt wurde, spielt eine Vielzahl mikrostruktureller Aspekte eine entscheidende Rolle bei der Frage, welche Phasen im Zuge einer Wärmebehandlung letztendlich gebildet werden. In dieser Arbeit zeigen alle drei Legierungselemente (Hf, Cr und Cu) einen Einfluss auf die Mikrostruktur des gesamten Lagenverbunds in Form einer ausgeprägten Vorzugsorientierung der Al- und Ru-Lagen für Dreilagendicken von 40 nm und 160 nm. Dies geschieht ungeachtet der Kompatibilität der Kristallstrukturen der beteiligten Elemente und deren Phasen. Das Einbringen einer zusätzlichen Lage in die ABAB-Stapelfolge einer polykristallinen, binären Ru/Al-

Viellagenschicht bietet folglich die Möglichkeit zur Steuerung des Lagenwachstums und kann unter definierten Bedingungen kohärente oder teil-kohärente Anpassungsbedingungen erzeugen. Diese stehen im Zusammenhang mit der jeweiligen Lagendicke des eingebrachten Materials und dessen Möglichkeit zur mikrostrukturellen Anpassung an die Keimlage (im vorliegenden Fall Al). Für die thermisch induzierte Phasenbildung spielt neben der chemischen Natur der Legierungselemente auch die Ausprägung der Grenzflächen eine wichtige Rolle, da diese als Keimbildungszentren fungieren. Während thermischer Nachbehandlungen in den nanoskaligen Viellagenschichten der ternären Systeme Ru-Al-X mit X (= Hf, Cr oder Cu) spielt die atomare Diffusion eine zentrale Rolle in der Phasenbildung. Insbesondere die Rolle von Defekten, Leerstellenkonzentrationen und Grenzflächeneigenschaften sind von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der beobachteten Phasenbildungssequenzen bis hin zur direkten Bildung der B2-Phase. Die Diffusion von Atomen in metallischen Systemen findet in erster Linie über Leerstellenmechanismen statt, wobei die Konzentration an thermisch erzeugten Leerstellen temperaturabhängig einer Arrhenius-Beziehung erfolgt. In den nanoskaligen Schichtsystemen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ist von einer zusätzlich erhöhten Leerstellenkonzentration auszugehen. Diese resultiert aus einer durch den Herstellungsprozess bedingten, erhöhten Defektdichte der Werkstoffe in Form eines hohen Anteils an Korngrenzen und Phasengrenzen, die als effektive Senken für Leerstellen fungieren. Die lokale Inhomogenität der Leerstellenverteilung ist daher ein inhärentes Merkmal solcher Viellagen-Systeme und beeinflusst die Diffusionskinetik signifikant. Neben der Volumendiffusion, welche die Prozesse in Systemen mit großer Modulationslänge bestimmt, sind Korngrenzen- und insbesondere Phasengrenzendiffusion in Viellagensystemen wichtige Transportpfade. Diese sollten typischerweise energetisch bevorzugt sein, da sie durch strukturell ungeordnete und höhere freie Volumina charakterisiert sind. Die gezielte Gestaltung von Korngrenzen (durch Textur, Körnergröße, Orientierungsbeziehungen) sowie die chemisch-strukturelle Natur der Phasengrenzen beeinflussen somit maßgeblich die thermisch induzierte Phasenentwicklung. Besonders bei niedrigen Temperaturen können diese Pfade eine dominierende Rolle einnehmen. Eine kontrollierte Nanostrukturierung ist daher nicht nur für mechanische Eigenschaften, sondern auch für die thermodynamisch-kinetische Steuerung der Phasenbildung essenziell. Zur quantitativen Abschätzung der Diffusionsreichweite kann die Näherung $x = \sqrt{2Dt}$ herangezogen werden. Über eine Abschätzung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für Ru in Al, lässt sich exemplarisch für die Bildung der RuAl₆-Phase in den binären Ru/Al-Viellagenschichten, die theoretische Diffusionslänge bestimmen. So ergibt sich für Ru in Al bei 300 °C und einer Dauer von 30 Minuten eine Diffusionslänge von ca. 11 nm. Diese Länge ist unmittelbar vergleichbar mit typischen Modulationsperioden der Viellagenschichten (10–160 nm) und ermöglicht so eine Einordnung, ob eine Durchmischung über eine komplette Lage hinweg zu erwarten ist. Besonders relevant wird dies für die Unterscheidung zwischen Systemen, in denen sich Zwischenphasen (z. B. RuAl₆, RuAl₂) bilden und solchen, bei denen eine direkte Ausbildung der B2 RuAl-Phase erfolgt.

Für die ternären Systeme ergibt sich, aufgrund der unterschiedlichen Kristallstrukturen (hdp, krz, kFz) und der jeweiligen Stapelfolgen, eine systemspezifische atomare Anpassung an den Grenzflächen, die sowohl Gitterfehlanspassungen (Verzerrungen) als auch Spannungszustände und

Defektdichten beeinflusst. Diese lokalen, strukturellen Unterschiede tragen zur energetischen Barriere (Aktivierungsenergie) für die Diffusion bei und können diese gegenüber Referenzwerten aus dem Volumen signifikant erhöhen oder senken. Zusätzlich spielt in Systemen mit großen Modulationslängen die effektive Aktivierungsenergie für Diffusionsprozesse, insbesondere im Anfangsstadium der Wärmebehandlung, eine große Rolle. Erst mit zunehmender thermischer Aktivierung, also ab einer gewissen Temperaturschwelle, nehmen die Leerstellenkonzentrationen und die Beweglichkeit der Atome hinreichend zu, um Diffusionsvorgänge im relevanten Maßstab einer Durchmischung zu ermöglichen. Die dafür nötige Diffusionslänge ist nanoskaligen Viellagendesigns ist um ein Vielfaches kleiner bei einer gleichzeitig höheren Diffusionsgeschwindigkeit, wonach sich für diese Systeme der Effekt der direkten initialen Phasenbildung der RuAl-, beziehungsweise (Ru,X)Al-Phase beobachten lässt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die kubische B2 RuAl-Phase in CsCl-Struktur verfügt, trotz ihrer besonderen Eigenschaften in den Bereichen Hochtemperaturstabilität, Festigkeit und Duktilität, über eine geringe wissenschaftliche Datenlage bezüglich ihrer Synthese in Form von PVD-Dünnschichten. Die vorliegende Arbeit demonstriert die Realisierbarkeit der Bildung einer einphasigen Mikrostruktur der RuAl-Phase über verschiedene Prozessrouten. In einem ersten Ansatz zur direkten Abscheidung der RuAl-Phase über ein pulvermetallurgisches Ru-Al-Target, wurde der Einfluss der Prozessparameter, auf die sich ausbildende Mikrostruktur der Dünnschichten untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass die Variation des Ar-Gasdrucks sowohl morphologische als auch chemische Unterschiede der einphasigen B2 RuAl-Schichten bedingt.

Diese Arbeit fokussiert sich auf den Ansatz der thermisch induzierten Phasenbildung in Viellagenschichten, die Auswirkung der Modulationslänge auf die Mikrostrukturen der Ausgangszustände sowie die auftretende Phasensequenz. Viellagensysteme ermöglichen die bevorzugte Bildung spezifischer Phasen über Einstellungen der Grenzflächencharakteristika, der Konzentrationsgradienten sowie der mikrostrukturellen Beschaffenheiten der einzelnen Lagen, wobei auch metastabile Zustände auftreten können. Im binären Ru-Al-System kann hierbei modellhaft demonstriert werden, inwiefern die Skalierung des Ausgangszustandes die beobachtete Sequenz der Phasenbildung beeinflusst. Es zeichnet sich hinsichtlich des Stofftransports ein systematischer Trend eines volumenkontrollierten Prozesses in "makroskopischen" Viellagenschichten (160 nm) mit mehrstufiger Phasensequenz ab. Dieser zeigt sich hin zu einem grenzflächendominierten Regime in nanoskaligen Viellagenschichten (10 nm), in welchem eine direkte Bildung der B2 RuAl-Phase möglich wird. Die graduelle Verringerung der Anzahl an gebildeten Phasen zeigt, inwiefern ein gezielter Einsatz kinetischer Hemmnisse zur Bildung spezifischer Phasen genutzt und gleichzeitig die zur Phasenbildung benötigten Temperaturen in Nanosystemen herabgesetzt werden können.

In einem weiterführenden Ansatz wurde eine Ausweitung eines solchen Konzeptes auf die Legierungsbildung in ternären Ru-Al-X-Systemen ($X = \text{Hf}, \text{Cr}, \text{Cu}$) dargestellt. Es zeigte sich, dass durch das eingebrachte Element, mit einer ABC-Stapelung des Viellagenverbunds, eine Beeinflussung, sowohl des Ausgangszustands der Viellagenschichten hinsichtlich ihrer Mikrostruktur als auch der Phasenbildung vorliegt. Die Ausbildung von ausgeprägten Vorzugsorientierungen der konstituierenden Lagenmaterialien kann dabei über Anpassungseffekte während des Schichtwachstums beschrieben werden. Die beobachtete Systematik der thermisch induzierten Phasenbildung bestätigt den Ansatz einer graduellen Verringerung gebildeter Phasen durch Verringerung der Modulationslänge. Die verringerte Modulationslänge mit einhergehender Veränderung kinetischer Randbedingungen durch das höhere Grenzflächenvolumen hat, zusammen mit den veränderten Diffusionslängen und Konzentrationsgradienten, zur Folge, dass auch ternäre (Ru,X)Al Mischkristalle in der CsCl-Struktur direkt aus dem Ausgangszustand gebildet werden können.

Diese Arbeit zeigt, dass eine geeignete Kombination aus Lagenarchitektur, Prozessführung und gezielter Elementsubstitution eine mikrostrukturelle und thermodynamische Steuerung der Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten ermöglicht. Dadurch kann die Bildung spezifischer Phasen gefördert aber auch verhindert werden, wodurch neue Möglichkeiten in der Synthese von Werkstoffen entstehen. Im Hinblick auf die Entwicklung funktionaler Beschichtungen, mit gezielten Eigenschaften für Hochtemperaturanwendungen, Korrosionsschutz oder auch elektronische Anwendungen, könnte dadurch die Bildung ungewollter, stabiler Phasen verhindert werden. Eine Studie von Tang et al. zur Bildung quaternärer Phasen im System Cr-V-C-Al, zeigte eine vergleichbare, direkte Phasenbildung von $(\text{CrV})_{n+1}\text{AlC}_n$ MAX-Phasen und wies erfolgreich die Unterdrückung einer Karbid-Bildung nach [238]. Demnach stellt dieses Konzept einen generellen Ansatz der Phasenbildung dar und kann in der Folge auf andere Stoffsysteme (beispielsweise Me/B-, oder Me/C-Systeme) übertragen werden. Bezogen auf die, in dieser Arbeit präsentierten Erkenntnisse, könnte eine Erweiterung der Phasenbildung einer B2-Struktur auf höherwertige Systeme einen interessanten Ansatz zur Synthese neuartiger, mehrelementiger Aluminide darstellen. Hier ist auch die Untersuchung pseudobinärer RuAl/X-Viellagen, unter Verwendung eines Ru-Al-Targets gemäß dieser Arbeit, eine Möglichkeit zur weiteren Untersuchung der Legierungsbildung. Dazu muss weitergehend ein tieferes Verständnis für den Wärme- und Stofftransport in Nano-Systemen, vor allem an Grenzflächen, geschaffen werden. Moderne, hochpräzise Analysemethoden, wie die Atomsondentomographie oder eine in-situ Transmissionselektronenmikroskopie unter Zuhilfenahme von Verfahren wie der Elektronenverlustspektroskopie (EELS), wären komplementäre Ansätze zur in-situ Hochtemperatur-Röntgenbeugung und würden eine elementare Auflösung über Phasengrenzen der Viellagenstruktur geben. Dies würdezusätzliche Einblicke in die Kinetik der Keimbildung und das Wachstum der Phasen ermöglichen. Weiterführend sind auch isotherme Wärmebehandlungen, mit Analysen unterhalb und oberhalb der Schwellentemperatur, für die Bildung der spezifischen Phasen ein interessanter Ansatz. Hierdurch können sowohl der Einfluss der Dauer von Wärmenachbehandlungen auf die Nukleation als auch die Stabilität der jeweiligen Phasen untersucht werden. Inwiefern sich solche, über direkte Phasenbildung in nanoskaligen Viellagenschichten synthetisierten, neuen Werkstoffe für eine potenzielle, praktische Anwendung eignen und welchen Effekt deren Mikrostruktur auf die Werkstoff-Eigenschaften hat, sind vielversprechende Ansätze für zukünftige, weitestführende Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- [1] Hornbogen, E., Eggeler, G., Werner, E., (2019). Werkstoffe, 12th ed., Springer Vieweg Berlin, Heidelberg.
- [2] Tiwari, G. P., Ramanujan, R. V., (2001). The relation between the electron to atom ratio and some properties of metallic systems, *Journal of Materials Science*, 36, 271-283.
- [3] Gottstein, G., (2014). Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 4th ed., Springer Vieweg Berlin, Heidelberg.
- [4] Stein, F., Leineweber, A., (2021). Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties, *Journal of Materials Science*, 56, 5321-5427.
- [5] Predel, B., (1982). Heterogene Gleichgewichte, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [6] Pollock, T. M., Tin, S., (2006). Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties, *Journal of Propulsion and Power*, 22, 361-374.
- [7] Røyset, J., Ryum, N., (2013). Scandium in aluminium alloys, *International Materials Reviews*, 50, 19-44.
- [8] Verin, A. S., (1997). The intermetallic compound Ni_3Al as a base for a high-temperature alloy, *Metal Science and Heat Treatment*, 39, 207-210.
- [9] Perepezko, J. H., Nuñez, C. A., Yi, S. H., Thoma, D. J., (1996). Phase Stability in Processing of High Temperature Intermetallic Alloys, *MRS Online Proceedings Library*, Boston, 3-14.
- [10] Yamaguchi, M., Inui, H., Ito, K., (2000). High-temperature structural intermetallics, *Acta Materialia*, 48, 307-322.
- [11] Whang, S. H., (1992.). Temperature and Composition Dependent Deformation in γ -Titanium Aluminides, in: C.T. Liu, R.W. Cahn, G. Sauthoff (Eds.) *Ordered Intermetallics - Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, Springer, Dordrecht, 279-298.
- [12] Clemens, H., Wallgram, W., Kremmer, S., Güther, V., Otto, A., Bartels, A., (2008). Design of Novel β - Solidifying TiAl Alloys with Adjustable β /B2 - Phase Fraction and Excellent Hot - Workability, *Advanced Engineering Materials*, 10, 707-713.
- [13] Kim, Y. W., (1989). Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminide, *Jom-J Min Met Mat S*, 41, 24-30.
- [14] Kestler, H., Clemens, H., (2003.). Production, Processing and Application of γ (TiAl) - Based Alloys, in: C. Leyens, M. Peters (Eds.) *Titanium and Titanium Alloys* 351-392.

-
- [15] Clemens, H., Mayer, S., (2016). Advanced Intermetallic TiAl Alloys, Materials Science Forum, 879, 113-118.
- [16] Wimler, D., (2021). Development of TiAl alloys on the demand of additive manufacturing and high temperature application, Lehrstuhl für Metallkunde, Montanuniversität Leoben.
- [17] Schwaighofer, E., Clemens, H., Mayer, S., Lindemann, J., Klose, J., Smarsly, W., Güther, V., (2014). Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy, Intermetallics, 44, 128-140.
- [18] Peters, M., Kumpfert, J., Ward, C. H., Leyens, C., (2003). Titanium Alloys for Aerospace Applications, Advanced Engineering Materials, 5, 419-427.
- [19] Brumm, M. W., Grabke, H. J., (1992). The oxidation behaviour of NiAl-I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys, Corrosion Science, 33, 1677-1690.
- [20] Darolia, R., (1991). NiAl alloys for high-temperature structural applications, Jom, 43, 44-49.
- [21] Noebe, R. D., Bowman, R. R., Nathal, M. V., (1993). Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl, International Materials Reviews, 38, 193-232.
- [22] Pettit, F. S., (1968). Oxidation Mechanisms for Nickel-Aluminum Alloys at Temperatures between 900°C and 1300°C, T Metall Soc Aime, 239, 1296-1305.
- [23] Bradley, A., Taylor, A., (1997). An X-ray analysis of the nickel-aluminium system, Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 159, 56-72.
- [24] Lui, S., Davenport, J. W., Plummer, E. W., Zehner, D. M., Fernando, G. W., (1990). Electronic structure of NiAl, Physical Review B Condens Matter, 42, 1582-1597.
- [25] Stoloff, N. S., Liu, C. T., Deevi, S. C., (2000). Emerging applications of intermetallics, Intermetallics, 8, 1313-1320.
- [26] Gumbsch, P., Schroll, R., (1999). Atomistic aspects of the deformation of NiAl, Intermetallics, 7, 447-454.
- [27] Czeppe, T., Wierzbinski, S., (2000). Structure and mechanical properties of NiAl and NiAl-based alloys, International Journal of Mechanical Sciences, 42, 1499-1518.
- [28] Ishida, K., Kainuma, R., Ueno, N., Nishizawa, T., (1991). Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control, Metallurgical Transactions A, 22, 441-446.
- [29] Jia, C. C., Ishida, K., Nishizawa, T., (1994). Partition of alloying elements between γ (A1), γ' (L12), and β (B2) phases in Ni-Al base systems, Metallurgical and Materials Transactions A, 25, 473-485.

-
- [30] George, E. P., Liu, C. T., Liao, J. J., (1990). Mechanical Properties, Fracture Behavior, and Grainboundary Chemistry of B-Doped NiAl, MRS Online Proceedings Library, 375–380
- [31] Barinov, S. M., Evdokimov, V. Y., (1993). Zirconia-toughening of nickel aluminide, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 801-804.
- [32] Bochenek, K., Basista, M., (2015). Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications, *Progress in Aerospace Sciences*, 79, 136-146.
- [33] Wolff, J., Franz, M., Broska, A., Kohler, B., Hehenkamp, T., (1997). Defect types and defect properties in FeAl alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 240, 213-219.
- [34] Baker, I., Munroe, P. R., (1997). Mechanical properties of FeAl, *International Materials Reviews*, 42, 181-205.
- [35] Fu, C. L., Yoo, M. H., (1992). Deformation-Behavior of B2 Type Aluminides - FeAl and NiAl, *Acta Metallurgica Et Materialia*, 40, 703-711.
- [36] Deevi, S. C., Sikka, V. K., (1996). Nickel and iron aluminides: An overview on properties, processing, and applications, *Intermetallics*, 4, 357-375.
- [37] Zamanzade, M., Barnoush, A., Motz, C., (2016). A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics, *Crystals*, 6, 29.
- [38] Stoloff, N. S., (1998). Iron aluminides: present status and future prospects, *Materials Science and Engineering: A*, 258, 1-14.
- [39] Morris, D. G., Morris-Muñoz, M. A., (1999). The influence of microstructure on the ductility of iron aluminides, *Intermetallics*, 7, 1121-1129.
- [40] Liu, C. T., George, E. P., Maziasz, P. J., Schneibel, J. H., (1998). Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design, *Materials Science and Engineering: A*, 258, 84-98.
- [41] Liu, C. T., Lee, E. H., Mckamey, C. G., (1989). An Environmental-Effect as the Major Cause for Room-Temperature Embrittlement in FeAl, *Scripta Metall Mater*, 23, 875-880.
- [42] Baker, I., (1995). A Review of the Mechanical-Properties of B2 Compounds, *Mat Sci Eng a-Struct*, 192, 1-13.
- [43] Westbeook, J. H., (1956). Temperature Dependence of Hardness of the Equi - Atomic Iron Group Aluminides, *Journal of The Electrochemical Society*, 103, 54-63.
- [44] Okamoto, H., (1991). Al-Sc (Aluminum-Scandium), *Journal of Phase Equilibria*, 12, 612-613.
- [45] Zhang, F., Chen, S. L., Chang, Y. A., Kattner, U. R., (1997). A thermodynamic description of the Ti-Al system, *Intermetallics*, 5, 471-482.

-
- [46] Nash, P., Kleppa, O., (2001). Composition dependence of the enthalpies of formation of NiAl, *Journal of Alloys and Compounds*, 321, 228-231.
- [47] Bolz, S., (2015). Eigenschaftsoptimierung und Prozessfensterbestimmung der γ -(TiAl)-Schmiedelegierung TNB-V4, Lehrstuhl für Metallkunde und Werkstofftechnik, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg.
- [48] Specht, P., Neumann, P., (1995). Fracture planes and toughness of stoichiometric FeAl single crystals, *Intermetallics*, 3, 365-368.
- [49] Deevi, S. C., Sikk, V. K., (1997). Exo-MeltTM process for melting and casting intermetallics, *Intermetallics*, 5, 17-27.
- [50] Stoloff, N. S., Alman, D. E., (1991). Powder Processing of Intermetallic Alloys and Intermetallic Matrix Composites, *Mat Sci Eng a-Struct*, 144, 51-62.
- [51] German, R. M., Iacocca, R. G., (1994). Powder Metallurgy Processing of Intermetallic Matrix Composites, *MRS Online Proceedings Library*, 13–24.
- [52] Koch, C. C., Whittenberger, J. D., (1996). Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics*, 4, 339-355.
- [53] Schatt, W., Wieters, K.-P., Kieback, B., (2007). *Pulvermetallurgie*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [54] Yi, H. C., Moore, J. J., (1990). Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials, *Journal of Materials Science*, 25, 1159-1168.
- [55] Treutler, K., (2023). Plasma powder transferred arc additive manufacturing of ((Fe, Ni)-Al) intermetallic alloy and resulting properties, *Welding in the World*, 68, 567-577.
- [56] Kagerer, S., Hudak, O. E., Wojcik, T., Hahn, R., Davydok, A., Schloffer, M., Riedl, H., Mayrhofer, P. H., (2023). Oxidation protection of TNM alloys with Al-rich γ -TiAl-based coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 969, 172343.
- [57] Leyens, C., Schmidt, M., Peters, M., Kaysser, W. A., (1997). Sputtered intermetallic Ti–Al–X coatings: phase formation and oxidation behavior, *Materials Science and Engineering: A*, 239-240, 680-687.
- [58] Ding, Y., Zhang, Y., Northwood, D. O., Alpas, A. T., (1997). PVD NiAl intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 483-489.
- [59] de Almeida, P., Schäublin, R., Almazouzi, A., Victoria, M., Lévy, F., (2000). Microstructure and growth modes of stoichiometric NiAl and Ni₃Al thin films deposited by r.f.-magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 368, 26-34.
- [60] Reichert, K., Martínez, C., Kyrsta, S., Cremer, R., Neuschütz, D., (2003). Sputter deposition and film characterization of NiAl on sapphire fibres, *Vacuum*, 71, 241-246.

-
- [61] Ning, B., Weaver, M. L., (2004). A preliminary study of DC magnetron sputtered NiAl–Hf coatings, *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 113-120.
- [62] Liu, Z., Gao, W., Wang, F., (1998). Oxidation behaviour of FeAl intermetallic coatings produced by magnetron sputter deposition, *Scripta Materialia*, 39, 1497-1502.
- [63] Liu, Z., Gao, W., Wang, F., (2000). Oxidation Resistance of Magnetron Sputter Deposited β -FeAl+Zr Coatings, *High Temperature Materials and Processes*, 19, 419-426.
- [64] Depla, D., (2021). Sputter deposition with powder targets: An overview, *Vacuum*, 184, 109892.
- [65] Szymoński, M., (1982). Sputtering mechanisms of compound solids, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 194, 523-531.
- [66] Yuile, A., Schulz, A., Wiss, E., Müller, J., Wiese, S., (2022). The Simulated Effect of Adding Solder Layers on Reactive Multilayer Films Used for Joining Processes, *Applied Sciences*, 12, 2397.
- [67] Simões, S., Viana, F., Koçak, M., Ramos, A. S., Vieira, M. T., Vieira, M. F., (2011). Diffusion bonding of TiAl using reactive Ni/Al nanolayers and Ti and Ni foils, *Materials Chemistry and Physics*, 128, 202-207.
- [68] Adams, D. P., (2015). Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review, *Thin Solid Films*, 576, 98-128.
- [69] Abere, M. J., Reeves, R. V., Kittell, D. E., Sobczak, C., Adams, D. P., (2023). Stability Criteria for Self-Propagating Reaction Waves in Co/Al Multilayers, *ACS Appl Mater Interfaces*, 15, 21210-21218.
- [70] Gachon, J. C., Rogachev, A. S., Grigoryan, H. E., Illarionova, E. V., Kuntz, J. J., Kovalev, D. Y., Nosyrev, A. N., Sachkova, N. V., Tsygankov, P. A., (2005). On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms, *Acta Materialia*, 53, 1225-1231.
- [71] Reiss, M. E., Esber, C. M., Van Heerden, D., Gavens, A. J., Williams, M. E., Weihs, T. P., (1999). Self-propagating formation reactions in Nb/Si multilayers, *Materials Science and Engineering: A*, 261, 217-222.
- [72] Weihs, T. P., (2014.). Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils, *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications* 160-243.
- [73] Dargahi Noubary, K., Schäfer, C., Pauly, C., Kellner, M., Ott, V., Stüber, M., Mücklich, F., Nestler, B., (2023). Microstructure evolution in the self-propagating reaction in Al/Ru bilayers by phase-field simulations and experiments, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 41, 043407.
- [74] Neuhauser, T., Tinti, G., Leiste, H., Casati, N., Ulrich, S., Stüber, M., Woll, K., (2020). The role of two-stage phase formation for the solid-state runaway reaction in Al/Ni reactive multilayers, *Applied Physics Letters*, 117, 011902.

-
- [75] Neuhauser, T., Tinti, G., Leiste, H., Casati, N., Stüber, M., Woll, K., (2020). Analysis of the reaction runaway in Al/Ni multilayers with combined nanocalorimetry and time-resolved X-ray diffraction, *Acta Materialia*, 195, 579-587.
- [76] Obrowski, W., (1963). Über Legierungen, des Rutheniums mit Bor, Beryllium und Aluminium, *Metallwissenschaft und Technik*, 17, 108-112.
- [77] Anlage, S. M., Nash, P., Ramachandran, R., Schwarz, R. B., (1988). Phase-Equilibria for the Aluminum-Rich Region of the Al-Ru System, *Journal of the Less-Common Metals*, 136, 237-247.
- [78] Boniface, T. D., Cornish, L. A., (1996). Investigation of the high aluminium end of the aluminium-ruthenium phase diagram, *Journal of Alloys and Compounds*, 233, 241-245.
- [79] Mücklich, F., Ilić, N., (2005). RuAl and its alloys. Part I. Structure, physical properties, microstructure and processing, *Intermetallics*, 13, 5-21.
- [80] Fleischer, R. L., Zabala, R. J., (1990). Mechanical-Properties of Diverse Binary High-Temperature Intermetallic Compounds, *Metall Trans A*, 21, 2709-2715.
- [81] Fleischer, R. L., Field, R. D., Briant, C. L., (1991). Mechanical-Properties of High-Temperature Alloys of AlRu, *Metall Trans A*, 22, 403-414.
- [82] Lin, W., Xu, J. H., Freeman, A. J., (1992). Cohesive Properties, Electronic-Structure, and Bonding Characteristics of RuAl - a Comparison to NiAl, *Journal of Materials Research*, 7, 592-604.
- [83] Prins, S. N., Cornish, L. A., Stumpf, W. E., Sundman, B., (2003). Thermodynamic assessment of the Al-Ru system, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 27, 79-90.
- [84] Neumann, J. P., Chang, Y. A., Lee, C. M., (1976). Thermodynamics of intermetallic phases with the triple-defect B2 structure, *Acta Metallurgica*, 24, 593-604.
- [85] Gobran, H. A., Heger, D., Mücklich, F., (2005). Determination of RuAl phase boundaries in binary Ru-Al phase diagram at room temperature and 1200 °C, *International Journal of Materials Research*, 96, 794-800.
- [86] Sabariz, A. L. R., Taylor, G., (1996). Preparation, Structure and Mechanical Properties of RuAl and (Ru,Ni)Al Alloys, *MRS Online Proceedings Library*, Boston.
- [87] Fleischer, R. L., (2005). The distribution of boron in AlRu: Effect on ductility and toughness, *Acta Materialia*, 53, 2623-2627.
- [88] Lu, D. C., Pollock, T. M., (1999). Low temperature deformation and dislocation substructure of ruthenium aluminide polycrystals, *Acta Materialia*, 47, 1035-1042.
- [89] Gschneidner, K., Jr., Russell, A., Pecharsky, A., Morris, J., Zhang, Z., Lograsso, T., Hsu, D., Lo, C. H., Ye, Y., Slager, A., Kesse, D., (2003). A family of ductile intermetallic compounds, *Nat Mater*, 2, 587-591.

-
- [90] Mücklich, F., Ilić, N., Woll, K., (2008). RuAl and its alloys, Part II: Mechanical properties, environmental resistance and applications, *Intermetallics*, 16, 593-608.
- [91] Bellina, P. J., Catanoiu, A., Morales, F. M., Rühle, M., (2006). Formation of discontinuous Al₂O₃ layers during high-temperature oxidation of RuAl alloys, *Journal of Materials Research*, 21, 276-286.
- [92] Woll, K., Chinnam, R., Mücklich, F., (2011). Thin-Film Synthesis and Cyclic Oxidation Behavior of B2-RuAl, *MRS Proceedings*, 1128, 1128-U1106-1110.
- [93] Tryon, B., Pollock, T. M., Gigliotti, M. F. X., Hemker, K., (2004). Thermal expansion behavior of ruthenium aluminides, *Scripta Materialia*, 50, 845-848.
- [94] Cao, F., Nandy, T. K., Stobbe, D., Pollock, T. M., (2007). Oxidation of ruthenium aluminide-based alloys: The role of microstructure and platinum additions, *Intermetallics*, 15, 34-43.
- [95] Karimzadeh, A., Park, E., Seifert, M., Menzel, S. B., Winkler, A., (2023). Thermomechanical and Creep Behaviors of Multilayered Metallization Systems Developed for High-Temperature Surface Acoustic Wave Sensors, *Advanced Materials Technologies*, 8, 2201979.
- [96] Seifert, M., (2020). High Temperature Behavior of RuAl Thin Films on Piezoelectric CTGS and LGS Substrates, *Materials*, 13, 1605.
- [97] Seifert, M., Leszczynska, B., Menzel, S. B., Schmidt, H., Gemming, T., (2023). Aluminum based high temperature thin film electrode system for wireless sensors, *Journal of Materials Research and Technology*, 26, 1955-1961.
- [98] Fang, Y. Y., Tsai, Y. H., Chen, Y. L., Jhan, D. J., Lu, M. Y., Keng, P. Y., Chang, S. Y., (2024). RuAl intermetallic compound of low resistivity scaling and high thermal stability as potential interconnect metallization, *Applied Physics Letters*, 124, 142108.
- [99] Guitar, M. A., Ramos-Moore, E., Mücklich, F., (2014). The influence of impurities on the formation of protective aluminium oxides on RuAl thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 594, 165-170.
- [100] Gobran, H. A., Ilic, N., Mücklich, F., (2004). Effects of particle size and pressure on the reactive sintering of RuAl intermetallic compound, *Intermetallics*, 12, 555-562.
- [101] Povarova, K. B., Morozov, A. E., Drozdov, A. A., Antonova, A. V., Bulakhtina, M. A., (2021). Heat-Resistant RuAl-Based Alloys: Part II. Powder Alloys—Preparation via Reaction Sintering, *Inorganic Materials: Applied Research*, 12, 1125-1138.
- [102] Koch, C. C., (1993). The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review, *Nanostructured Materials*, 2, 109-129.
- [103] Liu, K. W., Mücklich, F., Birringer, R., (2001). Synthesis of nano-RuAl by mechanical alloying, *Intermetallics*, 9, 81-88.

-
- [104] Shen, W. K., Judy, J. H., Wang, J. P., (2005). Epitaxial growth of ordered FePt(001) films with ultra small and uniform grain size using a RuAl underlayer, *Journal of Applied Physics*, 97, 10H301.
- [105] Seifert, M., Menzel, S. B., Rane, G. K., Hoffmann, M., Gemming, T., (2015). RuAl thin films on high-temperature piezoelectric substrates, *Materials Research Express*, 2, 085001.
- [106] Howell, J. A., Mohny, S. E., Muhlstein, C. L., (2011). Developing Ni-Al and Ru-Al intermetallic films for use in microelectromechanical systems, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29, 042002.
- [107] Howell, J. A., Muhlstein, C. L., Liu, B. Z., Zhang, Q., Mohny, S. E., (2011). Oxidation of RuAl and NiAl Thin Films: Evolution of Surface Morphology and Electrical Resistance, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 20, 933-942.
- [108] Zawawi, I. e., Abdelrazek, E., Saadallah, F., Mansour, B., Ebrahim, M., Holzapfel, C., Gobran, H. A., (2009). Study of Phase Evolution in Sputtered Al/Ru Bi-layers Nanocrystalline Thin Films, *Egyptian Journal of Solids*, 32, 89-100.
- [109] Zotov, N., Woll, K., Mücklich, F., (2010). Phase formation of B2-RuAl during annealing of Ru/Al multilayers, *Intermetallics*, 18, 1507-1516.
- [110] Guitar, M. A., Aboulfadl, H., Pauly, C., Leibenguth, P., Migot, S., Mücklich, F., (2014). Production of single-phase intermetallic films from Ru-Al multilayers, *Surf Coat Tech*, 244, 210-216.
- [111] Woll, K., (2012). Festkörper- und selbstfortschreitende Reaktionen in Multilagen zur RuAl-Dünnschichtsynthese, Saarland University, Saarbrücken.
- [112] Pauly, C., (2017). Selbstfortschreitende Reaktionen in Ru/Al/X-Multilagen, Saarland University, Saarbrücken.
- [113] Fleischer, R. L., (1993). Substitutional solutes in AlRu—I. Effects of solute on moduli, lattice parameters and vacancy production, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 863-869.
- [114] Fleischer, R. L., (1993). Substitutional solutes in AlRu—II. Hardening and correlations with defect structure, *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 1197-1205.
- [115] Bozzolo, G. H., (1999). An Introduction to the BFS Method, *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 6, 1-32.
- [116] Bozzolo, G. H., Noebe, R. D., Amador, C., (2002). Site occupancy of ternary additions to B2 alloys, *Intermetallics*, 10, 149-159.
- [117] Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G., (1992). *Ordered Intermetallics — Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, Springer Dordrecht, Dordrecht.
- [118] David, N., Benlaharche, T., Fiorani, J. M., Vilasi, M., (2007). Thermodynamic modeling of Ru-Zr and Hf-Ru systems, *Intermetallics*, 15, 1632-1637.

-
- [119] Eremenko, V. N., Kriklya, L. S., Khoruzhaya, V. G., Shtepa, T. D., (1991). Interaction of Hafnium with Ruthenium and Iridium, *Sov Powder Metall+*, 30, 765-770.
- [120] Wang, T., Jin, Z., Zhao, J.-C., (2002). Thermodynamic assessment of the Al-Hf binary system, *Journal of Phase Equilibria*, 23, 416-423.
- [121] Kubaschewski, O., (1993). Al-Hf-Ru Ternary Phase Diagram Evaluation, MSI Eureka, 10.22257.22251.22254.
- [122] Spitsyna, T. A., Markiv, V. Y., Raevskaya, M. V., Sokolovskaya, E. M., (1974). Physico-chemical Study of the Interaction of Laves Phases in the Systems Zr-Ru-Al and Hf-Ru-Al, *Akad. Nauk Ukr. SSR. Metallofizika*, 52, 103-105.
- [123] Saltykov, P., Fabrichnaya, O., Golczewski, J., Aldinger, F., (2004). Thermodynamic modeling of oxidation of Al-Cr-Ni alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 381, 99-113.
- [124] Geramifard, G., Gombola, C., Franke, P., Seifert, H. J., (2020). Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo, *Corrosion Science*, 177, 108956.
- [125] Franke, P., Neuschütz, D., (2007.). Cr-Ru (Chromium - Ruthenium), in: P. Franke, D. Neuschütz (Eds.) *Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*, Springer Berlin, Heidelberg, 1-6.
- [126] Venkatraman, M., Neumann, J. P., (1987). The Cr-Ru (chromium-ruthenium) system, *Journal of Phase Equilibria*, 8, 109-112.
- [127] Murray, J. L., (1998). The Al-Cr (aluminum-chromium) system, *Journal of Phase Equilibria*, 19, 367-375.
- [128] Acosta, M., Reynolds, T. D., Johnson, D. R., Kvam, E. P., (2010). Characterization of two-phase B2-HCP alloys in the Ru-Al-Cr system, *Intermetallics*, 18, 2281-2288.
- [129] Raghavan, V., (2011). Al-Cr-Ru (Aluminum-Chromium-Ruthenium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32, 451-451.
- [130] Huang, S., Zhang, C. H., Li, R. Z., Shen, J., Chen, N. X., (2014). Site preference and alloying effect on elastic properties of ternary B2 RuAl-based alloys, *Intermetallics*, 51, 24-29.
- [131] Du, Y., (2004). Cu-Ru Binary Phase Diagram Evaluation, MSI Eureka, 30, 20.35126.35121.35121.
- [132] Gröbner, J., (2004). Al-Cu Binary Phase Diagram Evaluation, MSI Eureka, 30, 20.11492.11491.11497.
- [133] Mizutani, U., Sakabe, Y., Shibuya, T., Kishi, K., Kimura, K., Takeuchi, S., (1990). Electron transport properties of thermodynamically stable Al-Cu-Ru icosahedral quasicrystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2, 6169-6178.
- [134] Mi, S., Grushko, B., (2004). Investigation of the high-Al region of Al-Cu-Ru, *Intermetallics*, 12, 425-435.

-
- [135] Raghavan, V., (2006). Al-Cu-Ru (aluminum-copper-ruthenium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27, 153-155.
- [136] Seshan, K., (2012). *Handbook of Thin Film Deposition*, 3rd ed., Elsevier
- [137] Haefer, R. A., (1987). *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [138] Behrisch, R., Eckstein, W., (2007). *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [139] Haynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J., (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton.
- [140] Paschen, F., (1889). Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz, *Annalen der Physik*, 273, 69-96.
- [141] Frey, H., Khan, H. R., (2015). *Handbook of Thin-Film Technology*,
- [142] Sigmund, P., (1981.). *Sputtering by ion bombardment - theoretical concepts*, *Sputtering by Particle Bombardment* I9-71.
- [143] Mahieu, S., Van Aeken, K., Depla, D., (2008.). *Transport of Sputtered Particles Through the Gas Phase*, *Reactive Sputter Deposition*199-227.
- [144] Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., (2004). *Thin Films Material Technology*, Springer, Berlin; London.
- [145] Thornton, J. A., (1978). *Magnetron Sputtering - Basic Physics and Application to Cylindrical Magnetrons*, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 15, 171-177.
- [146] Chen, F. F., (2016). *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*,
- [147] Movchan, B. A., Demchishin, A. V., (1969). *Study of Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide*, *Phys Metals Metallog*, 28, 653-660.
- [148] Barna, P. B., Adamik, M., (1998). *Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models*, *Thin Solid Films*, 317, 27-33.
- [149] Anders, A., (2010). *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*, *Thin Solid Films*, 518, 4087-4090.
- [150] Venables, J. A., Spiller, G. D. T., Hanbucken, M., (1984). *Nucleation and Growth of Thin-Films*, *Reports on Progress in Physics*, 47, 399-459.
- [151] Volmer, M., Weber, A., (1926). *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 119U, 277-301.

-
- [152] Kaiser, N., (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth, *Applied Optics*, 41, 3053-3060.
- [153] Alfonso, E., Olaya, J., Cubillos, G., (2012.). Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications, *Crystallization - Science and Technology*.
- [154] Sundgren, J. E., (1985). Structure and Properties of TiN Coatings, *Thin Solid Films*, 128, 21-44.
- [155] PalDey, S., Deevi, S. C., (2003). Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, *Mat Sci Eng a-Struct*, 342, 58-79.
- [156] Navinšek, B., Panjan, P., Milošev, I., (1997). Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, *Surface and Coatings Technology*, 97, 182-191.
- [157] Münz, W.-D., (1986). Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4, 2717-2725.
- [158] Granqvist, C. G., Hultåker, A., (2002). Transparent and conducting ITO films: new developments and applications, *Thin Solid Films*, 411, 1-5.
- [159] Ye, Q., Feng, K., Li, Z., Lu, F., Li, R., Huang, J., Wu, Y., (2017). Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating, *Appl Surf Sci*, 396, 1420-1426.
- [160] Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., Hultman, L., (2010). The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing, *Thin Solid Films*, 518, 1851-1878.
- [161] Sun, Z. M., (2013). Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *International Materials Reviews*, 56, 143-166.
- [162] Voevodin, A. A., Prasad, S. V., Zabinski, J. S., (1997). Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites, *Journal of Applied Physics*, 82, 855-858.
- [163] Zehnder, T., Patscheider, J., (2000). Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 138-144.
- [164] Wang, W. H., Dong, C., Shek, C. H., (2004). Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 44, 45-89.
- [165] Robertson, J., (2002). Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37, 129-281.
- [166] Erdemir, A., Donnet, C., (2006). Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, R311-R327.
- [167] Lin, Y. F., Hao, Y. Y., Lu, J. N., Liu, T. L., (2020). Microstructure, adhesion strength and thermal conductivity of AlN/(Ti, W)/Cu substrate system, *Materials Research Express*, 7, 106404.

-
- [168] Lloyd, M. J., Teoh, C., Lim, G., Nguyen-Manh, D., Sobieraj, D., Wróbel, J. S., Simpson, R. E., (2022). Increasing the Adhesion of W to Si Substrates Using Cr/Ti Interlayers, SSRN Electronic Journal, DOI 10.2139/ssrn.4156057.
- [169] Holleck, H., Lahres, M., Woll, P., (1990). Multilayer coatings—influence of fabrication parameters on constitution and properties, *Surface and Coatings Technology*, 41, 179-190.
- [170] Holleck, H., Schier, V., (1995). Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 328-336.
- [171] Krüger, K., Seemann, K., Leiste, H., Stüber, M., Ulrich, S., (2013). High-frequency magnetoelastic measurements on Fe–Co–Hf–N/Ti–N multilayer coatings, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 42-48.
- [172] Klever, C., Stüber, M., Leiste, H., Nold, E., Seemann, K., Ulrich, S., Brunken, H., Ludwig, A., Thede, C., Quandt, E., (2010). Multifunctional FeCo/TiN Multilayer Thin Films with Combined Magnetic and Protective Properties, *Advanced Engineering Materials*, 11, 969-975.
- [173] Sun, D. C., Jiang, E. Y., Lin, C., Ming, S. L., Wu, S. W., (1995). Multiphase Fe-N gradient films prepared by facing target sputtering, *Physica Status Solidi*, 148, 267-274.
- [174] Linss, V., Schwarzer, N., Chudoba, T., Karniyuchuk, M., Richter, F., (2005). Mechanical properties of a graded B–C–N sputtered coating with varying Young's modulus: deposition, theoretical modelling and nanoindentation, *Surface and Coatings Technology*, 195, 287-297.
- [175] van Loo, F. J. J., (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems, *Progress in Solid State Chemistry*, 20, 47-99.
- [176] Mehrer, H., (2007). *Diffusion in Solids*, Springer Berlin, Heidelberg.
- [177] van Dal, M. J. H., Pleumeekers, M. C. L. P., Kodentsov, A. A., van Loo, F. J. J., (2000). Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni–Pd and Fe–Pd solid solutions, *Acta Materialia*, 48, 385-396.
- [178] Cahn, J. W., Hilliard, J. E., (1958). Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *The Journal of Chemical Physics*, 28, 258-267.
- [179] Colgan, E. G., Mayer, J. W., (1986). Diffusion markers in Al/metal thin-film reactions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 17, 242-249.
- [180] Walser, R. M., Bené, R. W., (1976). First phase nucleation in silicon–transition-metal planar interfaces, *Applied Physics Letters*, 28, 624-625.
- [181] Gösele, U., Tu, K. N., (1982). Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases", *Journal of Applied Physics*, 53, 3252-3260.

-
- [182] Blobaum, K. J., Van Heerden, D., Gavens, A. J., Weihs, T. P., (2003). Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al_3Ni_2 phase and analysis of its formation, *Acta Materialia*, 51, 3871-3884.
- [183] Coffey, K. R., Clevenger, L. A., Barmak, K., Rudman, D. A., Thompson, C. V., (1989). Experimental-Evidence for Nucleation during Thin-Film Reactions, *Applied Physics Letters*, 55, 852-854.
- [184] Gusak, A. M., Hodaj, F., Bogatyrev, A. O., (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 2767-2787.
- [185] Desre, P. J., Yavari, A. R., (1990). Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients, *Phys Rev Lett*, 64, 1533-1536.
- [186] Pretorius, R., Marais, T. K., Theron, C. C., (1993). Thin-Film Compound Phase-Formation Sequence - an Effective Heat of Formation Model, *Mat Sci Eng R*, 10, 1-83.
- [187] Friedrich, W., Knipping, P., Laue, M., (1913). Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Annalen der Physik*, 346, 971-988.
- [188] Scherrer, P., (1918.). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Kolloidchemie: Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 387-409.
- [189] Williamson, G. K., Hall, W. H., (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1, 22-31.
- [190] Nelson, J. B., Riley, D. P., (1945). An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in the Derivation of Accurate Unit-Cell Dimensions of Crystals, *P Phys Soc Lond*, 57, 160-177.
- [191] Knoll, M., Ruska, E., (1932). Das Elektronenmikroskop, *Zeitschrift für Physik*, 78, 318-339.
- [192] von Ardenne, M., (1938). Das Elektronen-Rastermikroskop, *Zeitschrift für Physik*, 109, 553-572.
- [193] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C., (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer New York, New York.
- [194] Reimer, L., (1997). *Transmission Electron Microscopy* Springer Berlin, Heidelberg.
- [195] Nix, W. D., (1989). Mechanical properties of thin films, *Metallurgical Transactions A*, 20, 2217-2245.
- [196] Oliver, W. C., Pharr, G. M., (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 7, 1564-1583.

-
- [197] Pharr, G. M., Oliver, W. C., Brotzen, F. R., (1992). On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, *Journal of Materials Research*, 7, 613-617.
- [198] Ott, V., Wojcik, T., Kolozsvari, S., Polcik, P., Schäfer, C., Pauly, C., Mücklich, F., Ulrich, S., Mayrhofer, P. H., Riedl, H., Stüber, M., (2025). RuAl Thin - Film Deposition by DC Magnetron Sputtering, *Advanced Engineering Materials*, 27, 2400258
- [199] Ott, V., Schäfer, C., Suarez, S., Woll, K., Mücklich, F., Seifert, H. J., Ulrich, S., Pauly, C., Stueber, M., (2023). Impact of Microstructure of Nanoscale Magnetron Sputtered Ru/Al Multilayers on Thermally Induced Phase Formation, *Coatings*, 13.
- [200] Mahne, N., Cekada, M., Panjan, M., (2022). Total and Differential Sputtering Yields Explored by SRIM Simulations, *Coatings*, 12, 1541.
- [201] Petrov, I., Hall, A., Mei, A. B., Nedfors, N., Zhirkov, I., Rosen, J., Reed, A., Howe, B., Greczynski, G., Birch, J., Hultman, L., Greene, J. E., (2017). Controlling the boron-to-titanium ratio in magnetron-sputter-deposited TiB_x thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35, 050601.
- [202] Mayrhofer, P. H., Mitterer, C., Wen, J. G., Greene, J. E., Petrov, I., (2005). Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films, *Applied Physics Letters*, 86, 131909.
- [203] Neidhardt, J., Mráz, S., Schneider, J. M., Strub, E., Bohne, W., Liedke, B., Möller, W., Mitterer, C., (2008). Experiment and simulation of the compositional evolution of Ti-B thin films deposited by sputtering of a compound target, *Journal of Applied Physics*, 104, 063304.
- [204] Bakhit, B., Petrov, I., Greene, J. E., Hultman, L., Rosén, J., Greczynski, G., (2018). Controlling the B/Ti ratio of TiB_x thin films grown by high-power impulse magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 36, 030604.
- [205] Shaginyan, L. R., Misina, M., Kadlec, S., Jastrabík, L., Macková, A., Perina, V., (2001). Mechanism of the film composition formation during magnetron sputtering of WTi, *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, 19, 2554-2566.
- [206] Chelikowsky, J. R., Chan, C. T., Louie, S. G., (1986). Theoretical study of the electronic, structural, and cohesive properties of ruthenium, *Phys Rev B Condens Matter*, 34, 6656-6661.
- [207] Gaudoin, R., Foulkes, W. M. C., Rajagopal, G., (2002). Ab initio calculations of the cohesive energy and the bulk modulus of aluminium, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 8787-8793.
- [208] Thornton, J. A., (1974). Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11, 666-670.

-
- [209] Pletea, M., Brückner, W., Wendrock, H., Kaltoven, R., (2005). Stress evolution during and after sputter deposition of Cu thin films onto Si (100) substrates under various sputtering pressures, *Journal of Applied Physics*, 97, 054908.
- [210] Pletea, M., Koch, R., Wendrock, H., Kaltoven, R., Schmidt, O. G., (2009). In situ stress evolution during and after sputter deposition of Al thin films, *J Phys Condens Matter*, 21, 225008.
- [211] Thompson, C. V., (2000). Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films, *Annu Rev Mater Sci*, 30, 159-190.
- [212] Ishiguro, T., Sato, T., (1998). Structural Evolution of Sputtered Molybdenum Thin Film Growth, *Materials Transactions, JIM*, 39, 731-739.
- [213] Panjan, P., Drnovšek, A., Gselman, P., Čekada, M., Panjan, M., (2020). Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques, *Coatings*, 10, 447.
- [214] Broitman, E., (2017). Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview, *Tribology Letters*, 65, 23.
- [215] Paul, A., Laurila, T., Vuorinen, V., Divinski, S. V., (2014). Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids,
- [216] Baumann, F. H., Chopp, D. L., de la Rubia, T. D., Gilmer, G. H., Greene, J. E., Huang, H., Kodambaka, S., O'Sullivan, P., Petrov, I., (2001). Multiscale Modeling of Thin-Film Deposition: Applications to Si Device Processing, *MRS Bulletin*, 26, 182-189.
- [217] Floro, J. A., Chason, E., Cammarata, R. C., Srolovitz, D. J., (2011). Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer–Weber Thin Films, *MRS Bulletin*, 27, 19-25.
- [218] Wan, L., Yu, X. X., Zhou, X. Y., Thompson, G., (2016). Interrelationship of growth stress evolution and phase transformations in Ti/W multilayered thin films, *Journal of Applied Physics*, 119, 245302.
- [219] Abadias, G., Chason, E., Keckes, J., Sebastiani, M., Thompson, G. B., Barthel, E., Doll, G. L., Murray, C. I. E., Stoessel, C. H., Martinu, L., (2018). Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 36, 020801.
- [220] Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L., Greene, J. E., (2003). Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21, 117-128.
- [221] Pretorius, R., Vredenberg, A. M., Saris, F. W., Dereus, R., (1991). Prediction of Phase Formation Sequence and Phase-Stability in Binary Metal-Aluminum Thin-Film Systems Using the Effective Heat of Formation Rule, *Journal of Applied Physics*, 70, 3636-3646.
- [222] Chaudhury, Z. A., Suryanarayana, C., (1982). Metastable Phases in Vapour-Deposited Al-Ru Alloys, *Journal of Materials Science*, 17, 3158-3164.

-
- [223] Pauly, C., Woll, K., Bax, B., Mücklich, F., (2015). The role of transitional phase formation during ignition of reactive multilayers, *Applied Physics Letters*, 107, 113104.
- [224] Aboulfadl, H., Mücklich, F., (2019). Atomic-scale characterization of diffusion kinetics in Ru/Al multilayer thin films, *Materials Letters*, 254, 344-347.
- [225] Bai, F., Chai, Z., Qi, K., Li, T., Lu, L., (2009). Study on Ru₂Al₅ prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 801-804.
- [226] Lucadamo, G., Barmak, K., Lavoie, C., Cabral, C., Michaelsen, C., (2002). Metastable and equilibrium phase formation in sputter-deposited Ti/Al multilayer thin films, *Journal of Applied Physics*, 91, 9575-9583.
- [227] Singh, S., Swain, M., Basu, S., (2018). Kinetics of interface alloy phase formation at nanometer length scale in ultra-thin films: X-ray and polarized neutron reflectometry, *Progress in Materials Science*, 96, 1-50.
- [228] Thompson, C. V., (1992). On the role of diffusion in phase selection during reactions at interfaces, *Journal of Materials Research*, 7, 367-373.
- [229] Coiffard, G., Daal, M., Zobrist, N., Swimmer, N., Steiger, S., Bumble, B., Mazin, B. A., (2020). Characterization of sputtered hafnium thin films for high quality factor microwave kinetic inductance detectors, *Superconductor Science and Technology*, 33, 07LT02.
- [230] Yang, L., Chen, J. S., Ge, K., Guo, J., Ge, D., Huang, Z., Li, F., Xu, Y., Mai, Y., (2018). Hafnium Thin Film as a Rear Metallization Scheme for Polymer/Silicon Hybrid Solar Cells, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 12, 1800089.
- [231] Ohring, M., (2002). *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed., Elsevier
- [232] Massa, W., (2015). *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Spektrum, Wiesbaden.
- [233] Meunier, C., Vives, S., Bertrand, G., (1998). X-ray diffractometry analysis of r.f.-magnetron-sputtered chromium/chromium nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*, 107, 149-158.
- [234] Moiseenko, E., Yumashev, V., Altunin, R., Solovyov, L., Volochaev, M., Belousov, O., Zharkov, S., (2023). Thermokinetic study of intermetallic phase formation in an Al/Cu multilayer thin film system, *Materialia*, 28, 101747.
- [235] Zhou, Y., Wang, J. L., (2024). Mechanical Properties of Thermally Annealed Cu/Ni and Cu/Al Multilayer Thin Films: Solid Solution vs. Intermetallic Strengthening, *Metals*, 14, 256.
- [236] Zhou, Q., Li, Y., Wang, F., Huang, P., Lu, T. J., Xu, K. W., (2016). Length-scale-dependent deformation mechanism of Cu/X (X=Ru, W) multilayer thin films, *Materials Science and Engineering: A*, 664, 206-214.

-
- [237] Zobac, O., Kroupa, A., Zemanova, A., Richter, K. W., (2019). Experimental Description of the Al-Cu Binary Phase Diagram, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50, 3805-3815.
- [238] Tang, C., Dürrschnabel, M., Jäntschi, U., Klimenkov, M., Steinbrück, M., Ulrich, S., Hans, M., Schneider, J. M., Stüber, M., (2024). Phase formation, structure and properties of quaternary MAX phase thin films in the Cr-V-C-Al system: A combinatorial study, *Journal of the European Ceramic Society*, 44.
- [239] Palm, M., (2020). Al-Ti Binary Phase Diagram Evaluation, *MSI Eureka*, 83, 20.15634.15632.15634.
- [240] Okamoto, H., (2004). Al-Ni (Aluminum-Nickel), *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 25, 394-394.
- [241] Stein, F., (2022). Al-Fe Binary Phase Diagram Evaluation, *MSI Eureka*, 92, 20.10236.10232.10237.
- [242] Schuster, J., (2004). Al-Hf Binary Phase Diagram Evaluation, *MSI Eureka*, 30, 20.17115.17111.17115.
- [243] Korniyenko, K., Kriklya, L., Khoruzhaya, V., (2015). Hf-Ru Binary Phase Diagram Evaluation, *MSI Eureka*, 61, 20.29555.29551.29558
- [244] Okamoto, H., (2007). Al-Cr (Aluminum-Chromium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 29, 112-113.

Anhang

Phasendiagramme

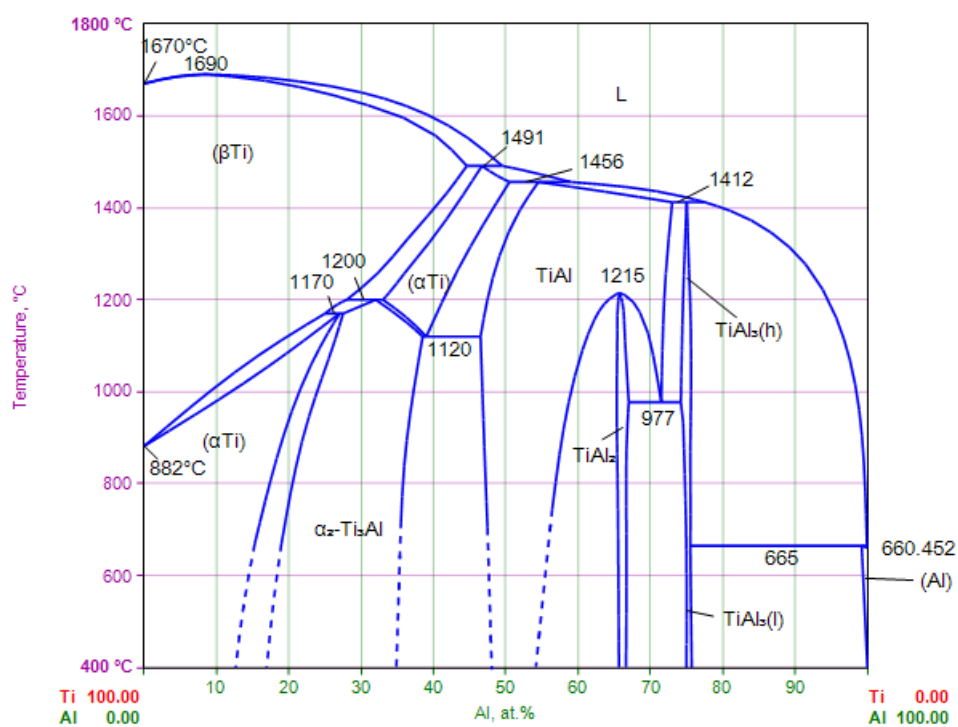


Abbildung 7.1: Binäres Phasendiagramm des Systems Ti-Al nach [239]

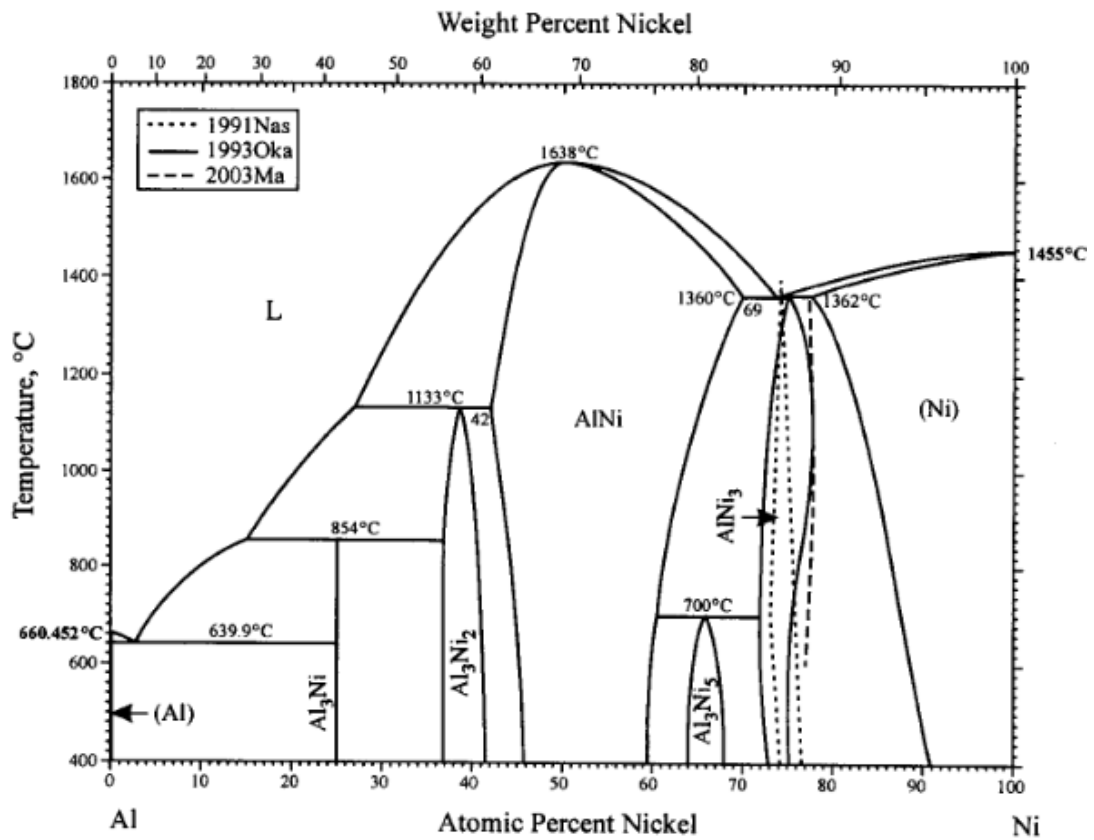


Abbildung 7.2: Binäres Phasendiagramm des Systems Al-Ni nach [240]

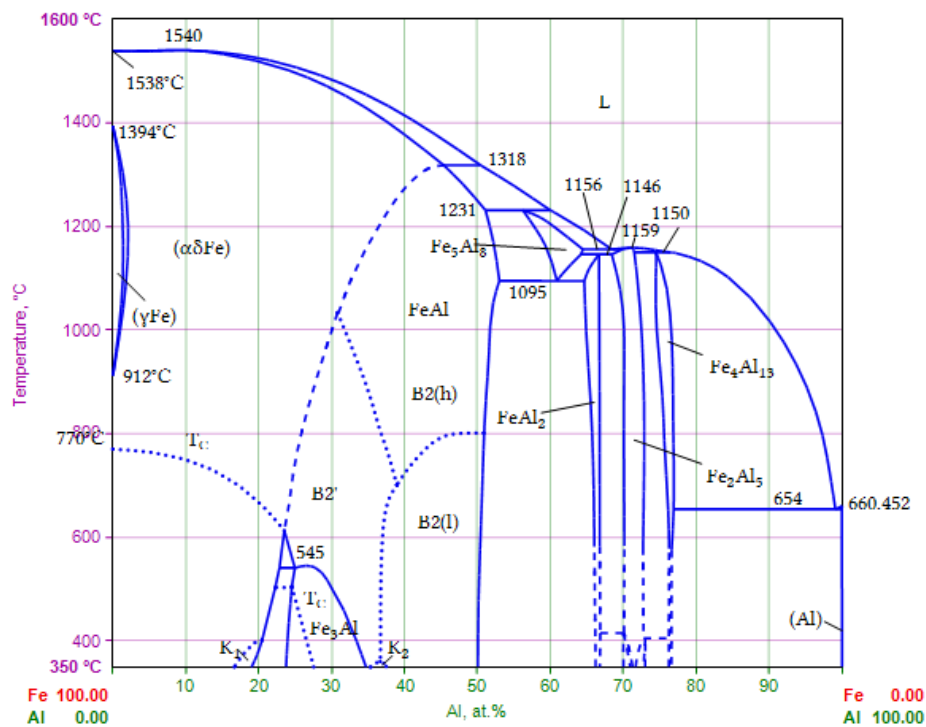


Abbildung 7.3: Binäres Phasendiagramm des Systems Fe-Al nach [241]

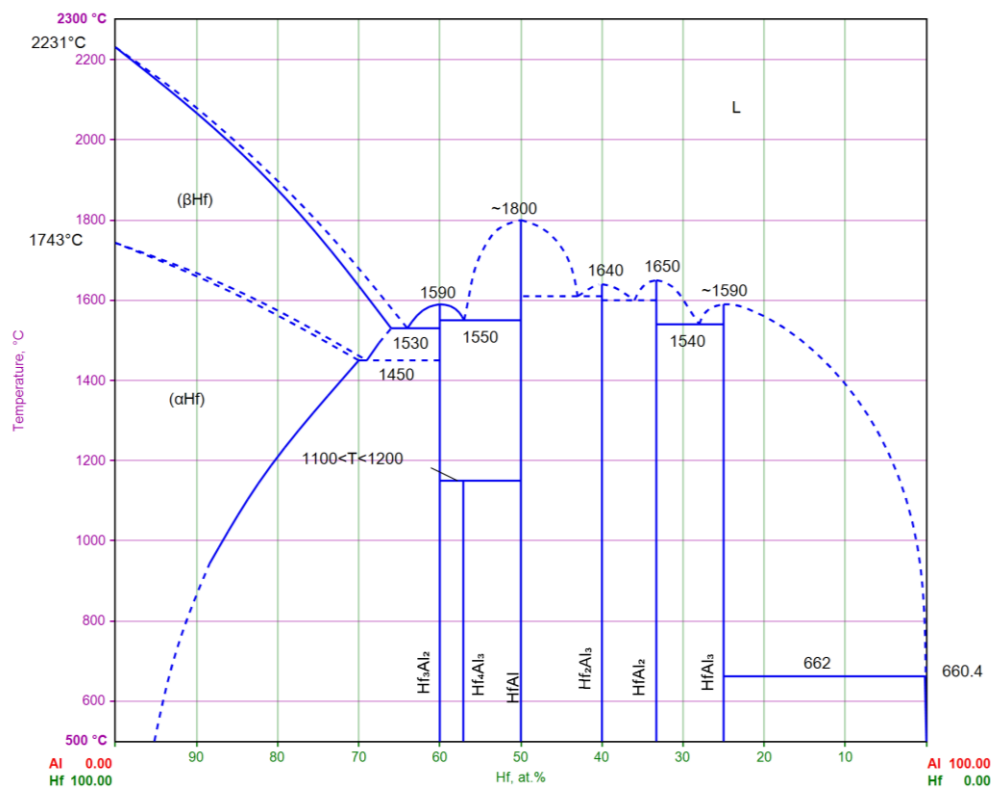


Abbildung 7.4: Binäres Phasendiagramm des Systems Hf-Al nach [242]

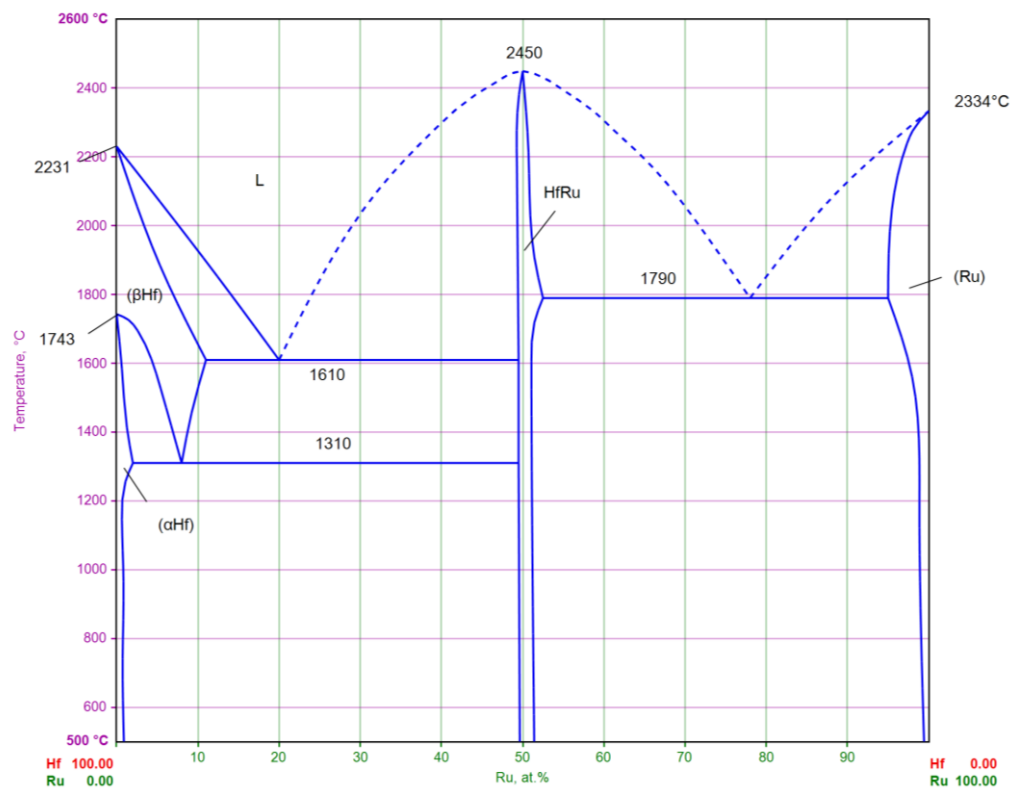


Abbildung 7.5: Binäres Phasendiagramm des Systems Hf-Ru nach [243]

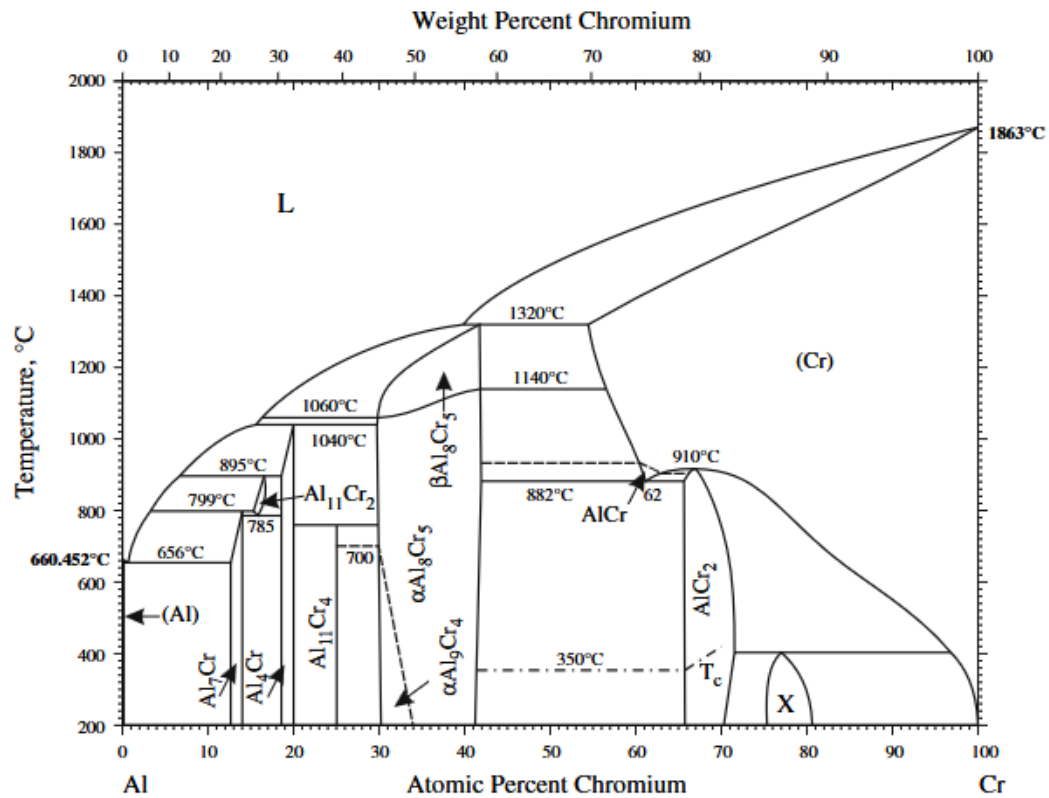


Abbildung 7.6: Binäres Phasendiagramm des Systems Al-Cr nach [244]

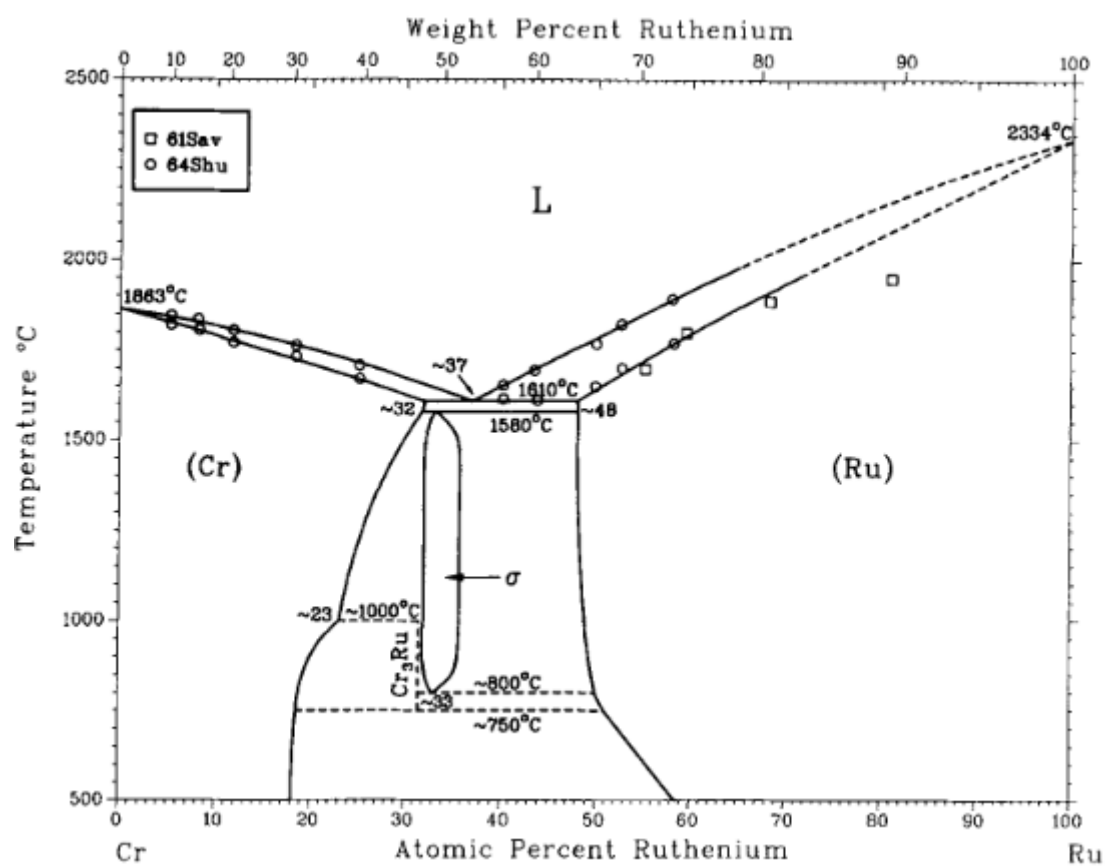


Abbildung 7.7: Binäres Phasendiagramm des Systems Cr-Ru nach [126]

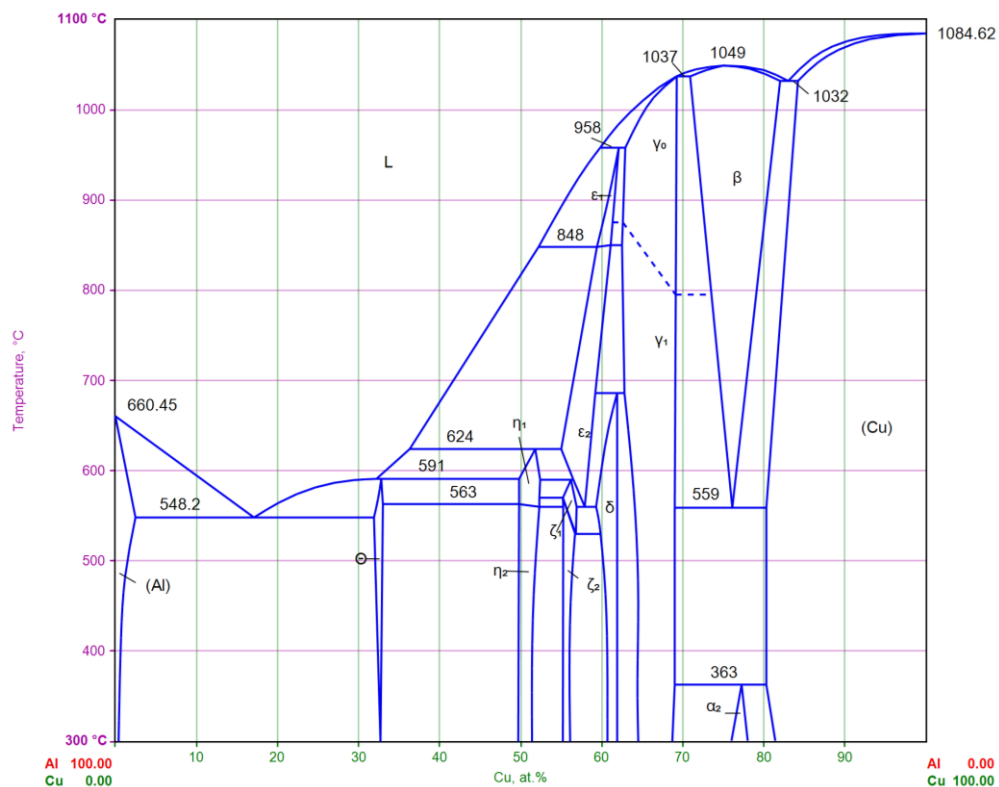


Abbildung 7.8: Binäres Phasendiagramm des Systems Al-Cu nach [132]

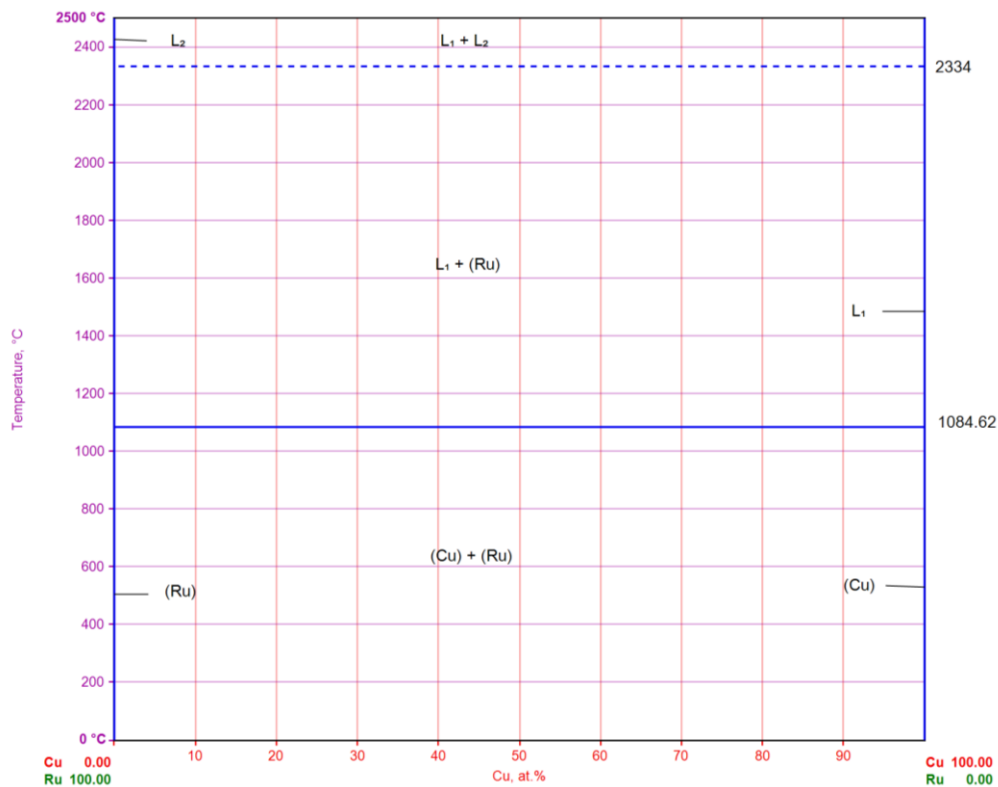


Abbildung 7.9: Binäres Phasendiagramm des Systems Ru-Cu nach [131]

ICDD PDF Referenzdaten

Ru 00-006-0663

Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, IV, 5, (1955)

Kristallsystem:	Hexagonal
Raumgruppe:	P63/mmc
Raumgruppennummer:	194
a (Å):	2,7058
b (Å):	2,7058
c (Å):	4,2819
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Al 00-004-0787

Swanson, T., Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, I, 11, (1953)

Kristallsystem:	Kubisch
Raumgruppe:	Fm-3m
Raumgruppennummer:	225
a (Å):	4,0494
b (Å):	4,0494
c (Å):	4,0494
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

RuAl 04-003-2136

Fleischer, R.L., Acta Metall. Mater., 41, 863, (1993)

Kristallsystem:	Kubisch
Raumgruppe:	Pm-3m
Raumgruppennummer:	221
a (Å):	2,9916
b (Å):	2,9916
c (Å):	2,9916
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

RuAl₆ 04-003-1970

Edshammar, L.E., Acta Chem. Scand., 22, 2374, (1968)

Kristallsystem:	Orthorhombisch
Raumgruppe:	Cmcm
Raumgruppennummer:	63
a (Å):	7,4882
b (Å):	6,5559
c (Å):	8,9605
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

RuAl_{2,5} 04-017-0558

Mi, S., Balanetsky S., Grushko B., Intermetallics, 11, 643, (2003)

Kristallsystem:	Orthorhombisch
Raumgruppe:	Cmcm
Raumgruppennummer:	63
a (Å):	7,8000
b (Å):	6,6000
c (Å):	4,2000
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

RuAl₂ 04-003-1936

Edshammar, L.E. Acta Chem. Scand., 20, 427, (1966)

Kristallsystem:	Orthorhombisch
Raumgruppe:	Fddd
Raumgruppennummer:	70
a (Å):	8,0120
b (Å):	4,7170
c (Å):	8,7850
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Hf 00-038-1478

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y., Powder Diffr., 2, 46, (1987)

Kristallsystem:	Hexagonal
Raumgruppe:	P63/mmc
Raumgruppennummer:	194
a (Å):	3,1965
b (Å):	3,1965
c (Å):	5,0580
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Cr 00-006-0694

Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, V, 20, (1955)

Kristallsystem:	Kubisch
Raumgruppe:	Im-3m
Raumgruppennummer:	229
a (Å):	2,8839
b (Å):	2,8839
c (Å):	2,8839
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Cu 00-004-0836

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, I, 15, (1953)

Kristallsystem:	Kubisch
Raumgruppe:	Fm-3m
Raumgruppennummer:	225
a (Å):	3,6150
b (Å):	3,6150
c (Å):	3,6150
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

CuAl₂ 04-001-0923

Havinga E.E., Damsma H., Hokkeling P., J. Less-Common Met., 27, 169, (1972)

Kristallsystem:	Tetragonal
Raumgruppe:	I4/mcm
Raumgruppennummer:	140
a (Å):	6,0630
b (Å):	6,0630
c (Å):	4,8720
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000