

**Spannungen, Dehnungen
und Lage der Phasengrenzen
in dünnen Nb- und Y-Schichten
bei Wasserstoffbe- und -entladung**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Martin Dornheim
aus Elmshorn

Göttingen 2002

D 7

Referent: Prof. Dr. R. Kirchheim

Korreferent: Prof. Dr. W. Felsch

Tag der mündlichen Prüfung: 22.05.2002

Contents

1	Einleitung	1
2	Thermodynamik dünner Me-H - Filme	4
2.1	Wasserstoff in Metallen	4
2.1.1	Das Nb-H System	4
2.1.2	Das Y-H System	7
2.2	Einfluss von Spannungen auf Phasenumwandlungen im Metall- Wasserstoff-System	8
2.2.1	Spannungsrelaxation in massiven Metallen bei der Hydridbil- dung	8
2.2.2	Spannungsrelaxation in dünnen Schichten	9
2.2.2.1	Spannungsrelaxation durch Einbau von Misfitverset- zungen	10
2.2.2.2	Rissbildung bzw. Ablösen der Filme vom Substrat	12
2.3	Einfluss von Korngrenzen, Versetzungen, und der Oberfläche auf die H-Löslichkeit metallischer Schichten	13
2.3.1	Korngrenzen	13
2.3.2	Versetzungen	13
2.3.3	Oberflächen	14
2.4	“Finite size” Effekte	14
3	Verwendete experimentelle Methoden	16
3.1	Probenpräparation	16
3.2	Elektrolytische Be- und Entladung mit Wasserstoff	17
3.3	Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Gitterstrukturen und der wasserstoffinduzierten Dehnungen	19
3.4	Balkenbiegungsmessungen zur Bestimmung der lateralen Spannungen	22
4	Lineare Elastizitätstheorie	24
4.1	Eindimensionales Modell nach der linearen Elastizitätstheorie	24
4.2	Bestimmung der Biaxialspannungen und der Dehnung in vertikaler Richtung zur Schichtebene bei Anliegen einer Biaxialspannung	26
4.2.1	Isotrope eingespannte Filme	26
4.2.2	Kubische eingespannte Filme	27
4.2.2.1	(100)-Filme	27
4.2.2.2	(110)-Filme	28

4.2.2.3	(111)-Filme	30
4.2.3	Hexagonale eingespannte Filme	31
4.2.3.1	(0001)-Filme	31
4.3	Anwendung des Modells	31
4.3.1	Spannungen und Dehnungen von Nb-Filmen bei der Beladung mit Wasserstoff	32
4.3.2	Spannungen und Dehnungen von Y-Filmen bei der Beladung mit Wasserstoff	34
4.3.3	Einfluss der Pd-Deckschicht auf die Spannungsmessungen	38
5	Niob-Schichten	39
5.1	Phasenumwandlungen in dünnen Nb-H-Schichten bei Raumtemperatur	40
5.1.1	Epitaktische Nb-Schichten auf $[11\bar{2}0]$ -z-orientierten Saphir-Substraten	40
5.1.1.1	100 nm dicke epitaktische Nb-Schichten	44
5.1.1.2	35 nm dicke "epitaktische" Nb-Schichten	48
5.1.1.3	25 nm dicke "epitaktische" Nb-Schichten	52
5.1.1.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an epitaktischen Nb-Filmen	53
5.1.2	Nanokristalline Nb-Schichten auf $[100]$ -z-orientierten Si-Substraten	58
5.1.3	Nanokristalline Nb-Schichten auf weichem Substrat	58
5.1.3.1	300 nm dicke Nb-Filme auf 20 μm dicker Folie aus Polycarbonat	59
5.1.3.2	30 nm dicke Nb-Filme auf 20 μm dicker Folie aus Polycarbonat	62
5.1.3.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an dünnen Nb-Schichten auf 20 μm dicken Polycarbonatfilmen	63
5.2	Stabilisierung der NbH- α' -Phase in dünnen Nb-Schichten bei Raumtemperatur	65
5.2.1	<i>In situ</i> zur H-Be- und -Entladung durchgeführte Röntgenmessungen	65
5.2.2	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der <i>in situ</i> Röntgenmessungen	71
5.3	Diskussion der Ergebnisse an den Niob-Schichten	72
6	Yttrium-Schichten	74
6.1	Proben	75
6.2	Bei elektrochemischer Beladung bestimmte Phasengrenzen, Spannungen und Dehnungen in dünnen Y-Schichten	76
6.2.1	Verzögerte Phasenumwandlung / Übersättigung im Konzentrationsbereich $X_{\text{H}} < 2 \text{ H/Y}$ während der ersten Beladung mit Wasserstoff	76
6.2.2	Messungen der β -YH ₂ -Phase bei $X_{\text{H}} \approx 2$ während der ersten Beladung mit Wasserstoff	81

6.2.3	Messungen bei $X_H \geq 2$ H/Y während der ersten Beladung mit Wasserstoff	83
6.2.4	Zyklische H-Beladung und H-Entladung im H-Konzentrationsbereich $X_H \geq 2$ H/Y	87
6.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an Yttrium-Schichten bei der Be- und Entladung mit Wasserstoff	95
6.3.1	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an dünnen Y-Schichten während der ersten Beladung mit Wasserstoff	95
6.3.2	Diskussion der Ergebnisse der Messungen an dünnen Y-Schichten bei Durchführung zyklischer Beladung und Entladung mit Wasserstoff im H-Konzentrationsbereich $X_H \geq 1,9$ H/Y	96
7	Zusammenfassung	99

List of Figures

2.1	Oktaedrische (O) und tetraedrische (T) Zwischengitterplätze in der fcc-, hcp-, und bcc-Struktur	5
2.2	Phasendiagramm des Nb-H-Systems	5
2.3	Volumenzunahme von Nb mit der Wasserstoffkonzentration	6
2.4	Phasendiagramm des Y-H-Systems	7
2.5	Kontraktion der Beta-Phase bei Beladung mit Wasserstoff.	7
2.6	Bei der Auscheidung der β -NbH-Phase entstehende prismatische Versetzungsringe	9
2.7	Wanderung einer Schraubenversetzung durch den Film bei Erreichen der kritischen Schichtdicke h_c	11
2.8	Bildung einer Misfitversetzung durch Versetzungsbewegung in einem dünnen Film auf einem harten Substrat	11
2.9	Schema einer sich unter Spannung lokal vom Substrat lösenden Schicht . .	12
3.1	Prinzipskizze der elektrochemischen Beladungszelle für <i>in situ</i> Röntgenmessungen an dünnen Schichten.	20
3.2	Fotographie der elektrochemische Beladungszelle für <i>in situ</i> Röntgenmessungen	20
3.3	Röntgendiffraktogramme an einem Y-Film nach der Beladung ins Trihydrid	21
3.4	Halterung für die auf 20 μm dicken Polycarbonatfilmen deponierten Nb-Schichten	22
3.5	Einfluss der Probenhöhe auf die Position 2Θ des Reflexes.	22
3.6	Spannungsmessapparatur zur Bestimmung der lateralen Spannungen in der Schicht	22
4.1	Eindimensionales Modell nach der linearen Elastizitätstheorie	25
4.2	Nach dem eindimensionalen Modell berechnete Spannungen eines epitaktischen (110)Nb-Films in den verschiedenen lateralen Richtungen	33
4.3	Lateraler Spannungsverlauf für die Wasserstoffbeladung von haftenden (0001)Y-Filmen nach dem eindimensionalen linearelastischen Modell . . .	37
5.1	Kritische H-Konzentration für das Einsetzen plastischer Relaxation durch die Bildung von Misfitversetzungen in Nb-Schichten bei der H-Beladung .	41
5.2	Polfigur einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht auf einem Saphirsubstrat in Wulffscher Darstellung. Die konzentrischen Kreise liegen bei $\Psi = 30^\circ$, $\Psi = 60^\circ$ und $\Psi = 90^\circ$	41
5.3	(110)-Polfigur einer 25 nm dicken Nb-Schicht.	42

5.4	Zusammensetzung des Films aus drei jeweils um $\Delta\phi = 60^\circ$ gegeneinander gedrehten Domänen. Durch eine dick gestrichelte Linie sind die Reflexe markiert, die zur dominierenden Kristallorientierung gehören.	42
5.5	Schichtaufbau der "epitaktischen" Filme	43
5.6	Modell für die atomare Struktur der $(110)_{\text{Nb}} (\bar{1}\bar{1}\bar{2}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Grenzfläche . . .	43
5.7	Möglichkeit der Anordnung der Nb-Atome auf der $(\bar{1}\bar{1}\bar{2}0)$ -Oberfläche des Saphirs	44
5.8	(110) -Netzebenenabstand einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Schicht	45
5.9	Relative Dehnung ε einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht bei Wasserstoffbeladung innerhalb der α -Phase.	46
5.10	Röntgendiffraktogramme einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht bei a) $X_{\text{H}} = 0,00$ H/Nb und b) $X_{\text{H}} = 0,08$ H/Nb.	46
5.11	Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht nach der Beladung auf $X_{\text{H}} = 0,06$ H/Nb bei $\Psi = 0^\circ$	47
5.12	Interpretation der bei einer Verkippung der Probe um $\Psi = 60^\circ$ gemessenen Diffraktogramme.	47
5.13	(110) -Netzebenenabstände	49
5.14	<i>Out-of-plane</i> Diffraktogramme des $[110]$ -Nb-Reflexes einer 35 nm dicken gesputterten "epitaktischen" Nb-Schicht direkt nach der H-Beladung und später bei a) $X_{\text{H}} = 0,05$ H/Nb und b) $X_{\text{H}} = 0,06$ H/Nb.	50
5.15	Relative Dehnung ε einer 35 nm dicken gesputterten "epitaktischen" Nb-Schicht bei Wasserstoffbeladung innerhalb der α -Phase.	50
5.16	<i>In-plane</i> und <i>out-of-plane</i> Diffraktogramme einer 35 nm dicken gesputterten "epitaktischen" Nb-Schicht bei unterschiedlichen H-Konzentrationen	51
5.17	Pseudovoigt-Fit an das Diffraktogramm einer 35 nm dicken, mit $X_{\text{H}} = 0,45$ H/Nb beladenen, "epitaktischen" Nb-Schicht auf einem Al_2O_3 -Substrat .	52
5.18	(110) -Netzebenenabstand in Normalenrichtung zur Schichtebene	52
5.19	Relative Dehnung ε einer 25 nm dicken gesputterten "epitaktischen" Nb-Schicht bei Wasserstoffbeladung innerhalb der α -Phase	53
5.20	Position der Phasengrenzen in dünnen epitaktischen Nb-Schichten bei der H-Beladung	56
5.21	Einfluss der bei Haftung auf hartem Substrat bei H-Beladung entstehenden Spannungen auf die Position der Phasengrenzen in dünnen Filmen	57
5.22	Polfigur einer 100 nm dicken durch Argonionensputterdeposition hergestellten Nb-Schicht	58
5.23	Lichtmikroskopische Aufnahmen von auf 20 μm dicke Polycarbonatfilme aufgebrachten Nb-Schichten	59
5.24	Diffraktogramm einer 300 nm dicken bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat in Normalenrichtung zur Schichtebene vor der H-Beladung.	60
5.25	(110) -Netzebenenabstände eines 300 nm dicken Nb-Films auf 20 μm dickem Polycarbonat (a) sowie (111) -Netzebenenabstände der Pd-Deckschicht (b)	60

5.26	Relative Dehnung des Nb-Gitters einer 300 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat in Normalenrichtung zur Schichtebene	61
5.27	Elektromotorische Kraft einer 300 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat.	61
5.28	Röntgendiffraktogramme einer 30 nm dicken gesputterten Nb-Schicht auf einem 20 μm dicken Polycarbonatfilm.	62
5.29	Halbwertsbreite des <i>out-of-plane</i> Nb(110)- Röntgenbeugungsreflexes einer 27 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat	62
5.30	Relative <i>out-of-plane</i> Expansion einer 27 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat	63
5.31	Diffraktogramme einer 500 nm dicken epitaktischen Nb-Schicht mit 30 nm dicker Pd-Deckschicht auf einem Saphirsubstrat bei der 2. Beladung . . .	66
5.32	Relaxationsmessung nach Abschaltung des Beladungsstroms an der epitaktischen 500 nm dicken Nb-Schicht.	66
5.33	Röntgendiffraktogramme nach Abschalten des Beladungsstroms im ($\alpha + \alpha'$)-PdH-Zweiphasengebiet	67
5.34	a) <i>In situ</i> gemessene Röntgendiffraktogramme bei der weiteren Beladung der 500 nm dicken epitaktischen Nb-Probe und b) Röntgendiffraktogramme der Relaxation der Nb-Schicht nach Ausschalten des Beladungsstroms	68
5.35	a) <i>In situ</i> aufgenommene Röntgendiffraktogramme bei der Entladung der 500 nm dicken epitaktischen Nb-Probe nach vollständiger Beladung der Probe mit $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ H/Nb}$ bzw. der Beladungsstromdichte $j = 150 \mu\text{A/cm}^2$. b) <i>In situ</i> Röntgendiffraktogramme derselben Probe bei nachfolgender H-Beladung.	69
5.36	a) <i>In situ</i> Röntgendiffraktogramme bei der ersten Beladung einer 200 nm dicken durch Laserablation hergestellten nanokristallinen Nb-Schicht mit 100 nm dicker Pd-Deckschicht auf einem Siliziumsubstrat. b) <i>In situ</i> Röntgendiffraktogramme bei der zweiten Entladung der Probe.	70
5.37	H-Beladung dünner Nb-Schichten auf hartem Substrat	71
6.1	Biaxialmodul der "r-plane"-Saphirsubstrate bei Drehung um $[1\bar{1}02]$	75
6.2	Textur der Y-Filme	76
6.3	<i>Ex situ</i> Röntgenmessungen an einer 300 nm dicken Y-Schicht nach schrittweiser elektrochemischer Beladung mit Wasserstoff bis zur Phasengrenze der $\alpha\text{-YH}_5$ -Phase	77
6.4	Entwicklung der intrinsischen Spannungen in einem 200 nm und einem 300 nm dicken Y-Film bis zu der Konzentration $X_{\text{H}} = 0,9 \text{ Y/H}$	78
6.5	<i>In situ</i> Röntgenmessungen an einer 300 nm dicken Y-Schicht bei kontinuierlicher elektrochemischer Beladung mit Wasserstoff bis zur Phasengrenze der $\alpha\text{-YH}_5$ -Phase	79
6.6	Relative Dehnung zweier <i>in situ</i> mittels Röntgenbeugung gemessener 300 nm dicker Y-Schichten innerhalb der α -Phase	80

6.7	Verzögerte (α, β)-Umwandlung eines 300 nm dicken Y-Films nach der Beladung auf $X_H = 0,4$ H/Y	80
6.8	Verzögerte (α, β)-Umwandlung eines 300 nm dicken Y-Films nach der Beladung auf $X_H = 0,75$ H/Y	81
6.9	Synchrotronmessungen an einer 300 nm Y-Schicht im Konzentrationsbereich $X_H \approx 2$ H/Y während des ersten Beladungszyklusses	82
6.10	Spannungen zweier 300 nm dicker Y-Schichten ab einer anfänglichen H-Konzentration von $X_H \approx 1$ als Funktion der H-Konzentration	82
6.11	Vergleich der Spannungsverläufe bei der H-Beladung von Y-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke und Vorbeladung	83
6.12	Synchrotronmessungen an einer 300 nm Y-Schicht im Konzentrationsbereich $X_H \geq 2$ H/Y während des ersten Beladungszyklusses	86
6.13	Widerstandsmessungen in dünnen $YH_{2 \leftrightarrow 3}$ -Schichten bei Wechselbeladung nach Kooij et al.	87
6.14	Transmissionsmessungen in dünnen $YH_{2 \leftrightarrow 3}$ -Schichten bei Wechselbeladung nach van Gogh et al.	87
6.15	Spannungsverläufe zweier 300 nm dicker Y-Schichten bei Wechselbeladung	89
6.16	Spannungsverlauf bei der zweiten H-Beladung in einem 300 nm dicken Y-Film	90
6.17	Hysterese in den Spannungen bei H-Beladung ins Yttriumtrihydrid und -Entladung in das Yttriumdihydrid	90
6.18	Spannungsmessungen bei teilweiser H-Be- und Entladung in einer 300 nm dicken Y-Schicht	91
6.19	Optische Transmissionsmessungen bei $E = 1,96$ eV als Funktion der Wasserstoffkonzentration für einen 300 nm Y- / 15 nm Pd-Film nach Kooij et al.	91
6.20	Relative Dehnung des YH_2 -Gitters in Normalenrichtung zur Schichtebene bei der zweiten Beladung	92
6.21	Gitterebenenabstände der β -Phase bzw. der β -Phasenausscheidungen bei der zyklischen H-Beladung eines 300 nm dicken Y-Films	92
6.22	Gitterebenenabstände der γ -Phase bzw. der γ -Phasenausscheidungen bei der zyklischen H-Beladung eines 300 nm dicken Y-Films	93
6.23	Ausscheidung von an Wasserstoff untersättigtem β - YH_2 bei der Entladung aus der γ - YH_3 -Phase nach der Tangentenregel	98

List of Tables

4.1	Elastische Eigenschaften von α -Nb	32
4.2	Elastische Eigenschaften von α -YH $_{\delta}$	34
4.3	Gitterdehnung in α -YH $_{\delta}$	35
4.4	Elastische Eigenschaften von β -YH $_{2+\delta}$	35
4.5	Strukturelle Daten der α -, β - und γ -YH $_x$ -Phasen.	36
4.6	Elastische Konstanten und Gitterparameter von Pd - H	38
5.1	Phasengrenzen in dünnen epitaktischen Nb-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke	53
6.1	Spannungsentwicklung in Y-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke bei der ersten Beladung mit Wasserstoff	84
6.2	Spannungen in der Pd-Deckschicht	86
6.3	Lage der Phasengrenzen des Y-H - Systems bei der H-Be- und - Entladung dünner Schichten	94

Chapter 1

Einleitung

Nach der Entdeckung des Metalls Palladium im Jahre 1803 durch W. H. Wollaston hatte Thomas Graham 1866 herausgefunden, dass dieses Metall große Mengen Wasserstoff aufnehmen kann [1]. Seit Graham haben sich viele Physiker, Chemiker und Metallurgen diesem Thema zugewandt.

Das Forschungsgebiet “Wasserstoff in Metallen” ist sowohl für praktische Anwendungen als auch für die physikalische Grundlagenforschung von besonderer Bedeutung. Einerseits ist Wasserstoff in Metallen oft unerfreulich, bedeutet es doch eine Anhäufung von Gitterdefekten, Verformung des Materials und eine als “Wasserstoff-Brüchigkeit” gefürchtete Versprödung [2, 3]. Andererseits werden im Zusammenhang damit, dass Wasserstoff als ein wesentlicher Energieträger der Zukunft diskutiert wird, Metallhydride als mögliche Speichermaterialien für den Wasserstoff angesehen [4, 5]. Metallhydridakkumulatoren haben sich bereits in der praktischen Erprobung bewährt.

Darüberhinaus stellen Metall-Wasserstoff-Systeme für die Festkörperforschung allgemein interessante Modelle dar, bei deren übersichtlichem Aufbau sich die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften noch verhältnismäßig leicht aufklären lassen. Zahlreiche Metallhydride zeigen deutliche Änderungen ihrer elektronischen und/oder magnetischen Eigenschaften bei Änderung ihres Wasserstoffgehaltes [6]. Wasserstoff kann zudem in Metallen als Sonde eingesetzt werden, um Informationen über Defektdichten, Ausscheidungsbildung und Korngrößen zu erhalten [7, 8].

Durch die großen Fortschritte bei der Präparation und Analyse nanoskaliger Materialsysteme, wie dünner Schichten und Schichtsysteme, sowie Cluster [9] ist auch das Verhalten von Wasserstoff in metallischen Systemen mit reduzierten Dimensionen in den letzten Jahren verstärkt Gegenstand intensiver Forschung geworden. In derartigen Systemen zeigt der Wasserstoff ein Verhalten, das von dem in massiven Metallen abweicht [9, 10, 11, 12, 13].

Dünne Filme werden in der Regel auf harte Substrate deponiert. Die Haftung solcher Filme auf einem Substrat bewirkt im Idealfall, dass sie sich bei der Beladung mit Wasserstoff nur in Richtung der Normale der Schichtebene, nicht aber in den lateralen Richtungen, ausdehnen können. Daher treten bei der Wasserstoffbeladung dünner Filme, die auf harten Substraten haften, zusätzlich zu den

bereits bei der Deposition der Filme eingebrachten Spannungen, durch den Wasserstoff induzierte Biaxialspannungen auf. Derartige Spannungen können, wie Messungen von Laudahn et al. [14, 13] an nanokristallinen Nb-Schichten gezeigt haben, im GPa-Bereich liegen und die theoretische kritische Schubspannung der Metalle weit übertreffen. Aufgrund solcher Spannungen können Phasenumwandlungen in dem System begünstigt oder erschwert werden. Nichtgleichgewichtsphasen im spannungsfreien Zustand können im verspannten Zustand zu Gleichgewichtsphasen werden [15].

Messungen von Zabel et al. [10, 11, 12] an Nb-Schichten zeigen eine Verringerung der kritischen Temperatur des (α, α')-Phasenüberganges bei abnehmender Schichtdicke. Laudahn et al. [14] beobachtet ebenfalls an Nb-Schichten darüberhinaus eine Veränderung des Existenzbereichs in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses.

Y-H-Schichten erfahren bei der H-Beladung einen Metall-Isolator-Übergang. Mit dünnen auf Quarz deponierten Y-Filmen gelang es Griessen et al. [16] durch Zugabe bzw. Entziehung von Wasserstoff schaltbare Spiegel herzustellen. Van Gogh et al. [17] und Kooij et al. [18] haben bei dem Durchlaufen eines H-Be- und Entladezyklus eine ausgeprägte Hysterese in dem System gefunden. Desweiteren zeigen ihre Messungen bei der H-Be- und -Entladung im Vergleich zu massivem Y stark verschobene Phasengrenzen des Y-H-Systems. Es sei jedoch angemerkt, dass Kooij et al. und van Gogh et al. die H-Konzentration nur indirekt bestimmt haben. Die von ihnen mittels Röntgenbeugung untersuchten Schichten wurden im Unterschied zu den Messungen in dieser Arbeit nicht elektrochemisch mit H beladen, sondern aus der Gasphase. Erst durch Vergleich mit anderen Messungen wurde auf die H-Konzentration geschlossen.

Die elektrochemische Beladung mit Wasserstoff ermöglicht eine definierte Zugabe von Wasserstoff. Dies erlaubt, dass den *in situ* durchgeführten Röntgenmessungen als auch den Spannungsmessungen jeweils die H-Konzentration zugeordnet werden kann. Auf diese Weise können die Phasengrenzen des Metall-Wasserstoff-Systems in dünnen Schichten sehr genau vermessen werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Ursprünge der in dünnen Schichten gefundenen Änderungen gegenüber massiven Proben zu ergründen. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Spannungen auf die Thermodynamik dünner Schichten detaillierter untersucht. Es erfolgt eine genaue Bestimmung der Lage der Phasengrenzen. Die Möglichkeit mittels der elektrochemischen Beladungsmethode schnell und trotzdem definiert der Probe Wasserstoff zuzuführen und simultan die Röntgenmessungen durchzuführen, erlaubt auch die Beobachtung von Nichtgleichgewichtsphänomenen.

Um den Einfluss der Spannungen auf dünne Nb-H-Schichten zu studieren, wurden epitaktische Nb-Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt und mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie untersucht. Laudahn et al. [14, 13] haben im Unterschied zu den ebenfalls von ihnen untersuchten nanokristallinen Schichten im Falle einer 190 nm dicken epitaktischen Schicht herausgefunden, dass diese keine Erhöhung der Randlöslichkeit aufweist. Durch Verringerung der Schichtdicke ist es jedoch möglich, den Abbau der Spannungen in dem Film durch Bildung von Misfitversetzungen zu verhindern, indem die kritische Schichtdicke für die Bildung von Misfitversetzungen unterschritten wird. Darüberhinaus wurden nanokristalline Nb-Schichten auf

nur 20 μm dicken Polycarbonatfilmen, auf denen die Nb-Filme zudem nur schwach haften [19], deponiert und die Phasenumwandlungen in diesen Nb-H-Filmen bei der H-Beladung bei geringerem Spannungszustand studiert.

Als weiteres System wurden in dieser Arbeit Y-H-Schichten untersucht. Aufgrund der beobachteten starken Verschiebung der Phasengrenzen gegenüber massiven Proben erscheint ihre Untersuchung besonders interessant. Hierbei tritt insbesondere die Frage in den Vordergrund, welche Bedeutung den Spannungen für die Phasenumwandlungen in den Schichtsystemen zukommt. Auch erscheint die Verifizierung oder Falsifizierung der Ergebnisse durch die direkte Bestimmung der Konzentrationen, bei denen die Phasengrenzen liegen, wie sie mit *in situ* durchgeführten Röntgenbeugungsexperimenten bei der elektrochemischen Beladung mit Wasserstoff möglich ist, wichtig. Darüberhinaus ist ungewiss, ob die von van Gogh et al. gegebene Erklärung der Entstehung der Hysterese in diesem System zutreffend ist. Um dieses System näher zu untersuchen, wurden sowohl Spannungsmessungen als auch Pulverdiffraktometrie an Y-Filmen bei der elektrochemischen H-Beladung und H-Entladung durchgeführt.

Chapter 2

Grundlagen der Thermodynamik von Metall-Wasserstoff - Filmen

In diesem Kapitel werden einige Grundzüge der massiven NbH- und YH-Systeme sowie mögliche Änderungen in den physikalischen Eigenschaften /der Thermodynamik beim Übergang von massiven Proben auf dünne Schichten erläutert.

2.1 Wasserstoff in Metallen

Wasserstoff kann in Metallen auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden. In den drei grundlegenden Kristallstrukturen, kubisch-flächenzentriert (hcp), hexagonal (hcp) und kubisch-raumzentriert (bcc), treten oktaedrische (O) und tetraedrische (T) Zwischengitterplätze auf, s. Abb. 2.1. In der hcp-Struktur findet man nur dann reguläre Polyeder, wenn das Achsenverhältnis $c/a = 1,633$ ist. Ansonsten werden die Tetraeder und Polyeder verzerrt. Ebenso sind die Oktaeder in der bcc-Struktur verzerrt. Durch die Aufnahme des Wasserstoffs in das Wirtsmetall wird letzteres gedehnt.

In vielen Fällen ergibt sich durch Aufnahme von Wasserstoff ins Metall eine Expansion des Metallgitters um $\Delta v_H = 2,8 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$ pro H-Atom [20]. Im Fall von H-Atomen auf O-Plätzen in bcc- und hcp-Gittern ist diese Expansion kleiner. Im Fall der Lanthanoide ist die H-induzierte Dehnung des Gitters weit größer. Insbesondere werden bei den Lanthanoiden und Yttrium, in Fällen bei denen elektronische Übergänge stattfinden, anomale Volumenänderungen beobachtet.

Bei Sättigung der Lösungsphase (α -Phase) beginnt bei weiterer Beladung die Hydridphase, in welcher der Wasserstoff geordnet Zwischengitterplätze besetzt, zu nukleieren und wächst anschließend durch das Metallgitter. An den Phasengrenzen können dabei hohe Gitterspannungen auftreten, die infolge häufiger H-Beladung und -Entladung zur Pulverisierung der Probe führen können.

2.1.1 Das Nb-H System

Niob löst Wasserstoff interstitiell in den Tetraederlücken. Das Phasendiagramm des Systems Niob-Wasserstoff ist in Abb. 2.2 dargestellt. Bei Raumtemperatur

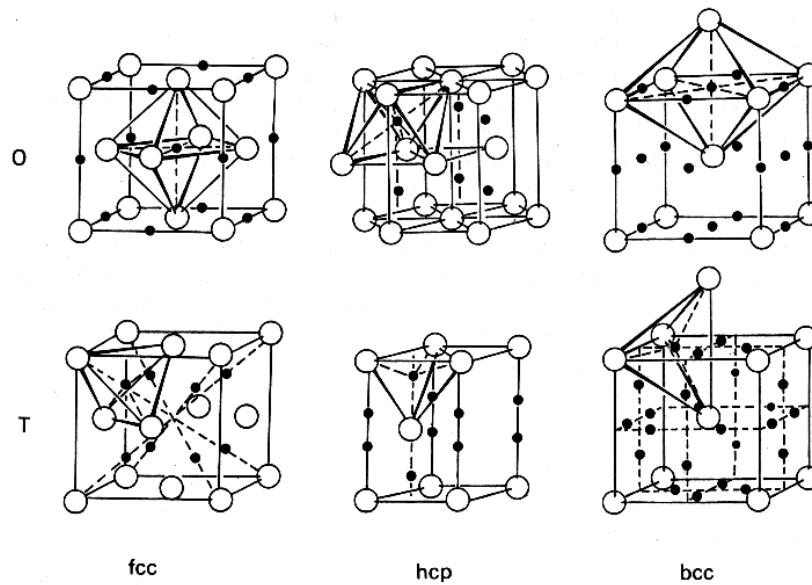


Abbildung 2.1: Oktaedrische (O) und tetraedrische (T) Zwischengitterplätze in der fcc-, hcp-, und bcc-Struktur, aus [20].

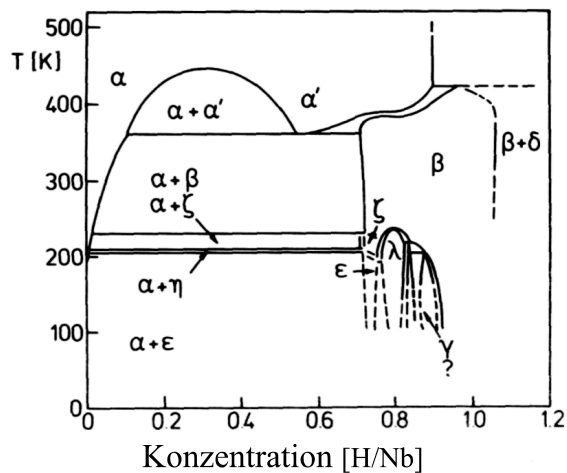


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Nb-H-Systems, entnommen aus [21].

existieren drei Phasen. Die α -Nb-H-Phase ist kubisch raumzentriert (bcc). Sie löst H bis zu einer Konzentration $X_H = 0,06$ H/Nb. Der Wasserstoff ist darin ungeordnet gelöst, wie dies auch bei der wasserstoffreicheren (bis $X_H = 0,9$ H/Nb) α' -Phase der Fall ist, die bei einer höheren H-Konzentration ($X_H > 0,25$ H/Nb) ebenfalls bcc-Struktur besitzt, jedoch erst ab $T > 88$ °C thermodynamisch stabil ist. Bei Erhöhung der H-Konzentration über $X_H = 0,06$ H/Nb hinaus bildet sich bei Raumtemperatur die β -NbH-Phase. Das Kristallgitter der β -NbH-Phase ist fc orthorombisch. Sie ist verglichen mit der α -Nb-H-Phase gedehnt (s. Abb. 2.3) und orthogonal verzerrt. Die Verzerrung ist jedoch klein und beträgt nur $c/a = 1,005$ [22]. Die $(\alpha + \beta)$ -Mischungslücke erstreckt sich bei Raumtemperatur von $X_H = 0,06$ H/Nb bis $X_H = 0,72$ H/Nb. Bei weiterer H-Beladung scheidet sich ab $X_H \approx 1,1$

H/Nb [22] die δ -Nb-H-Phase aus. Sie besitzt die CaF_2 -Struktur. Die Nb-Atome besitzen dabei eine fcc-Struktur. Die $(\beta + \delta)$ -Mischungslücke erstreckt sich bei $T = 40^\circ\text{C}$ bis $X_{\text{H}} \approx 1,9$ H/Nb [22].

Bei tieferen Temperaturen existieren noch eine Reihe weiterer Phasen des Nb-H-Systems, s. Abb. 2.2.

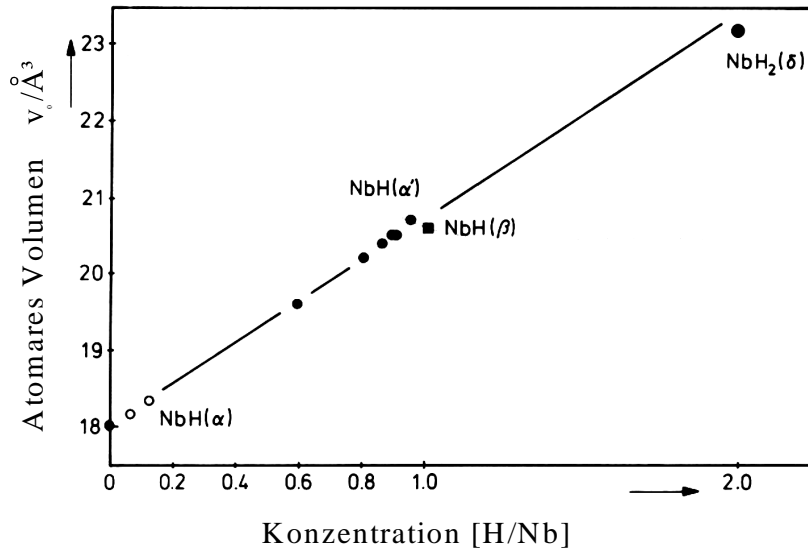


Abbildung 2.3: Volumenzunahme von Nb mit der Wasserstoffkonzentration, entnommen aus [21].

Wie aus Abb. 2.3 hervorgeht, nimmt das Volumen des Nb-Gitters linear mit der H-Konzentration zu. Peisl [23] gibt für die Volumenexpansion im α -Nb-H-Phasenbereich den Wert

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{\Delta v}{\Omega} \right) \cdot X_{\text{H}} = 0,174 \cdot X_{\text{H}} \quad (2.1)$$

mit der Volumenänderung pro Wasserstoffatom $\Delta v_{\text{H}} = 3,13 \text{ Å}^3$ [23], dem mittleren atomaren Volumen eines Nb-Atoms Ω sowie der Wasserstoffkonzentration X_{H} in der Einheit [H/Nb] an. Für den gesamten Konzentrationsbereich ist die Volumenexpansion etwas kleiner. Für δ -NbH₂ gilt z. B. $\Delta v_{\text{H}} = 2,67 \text{ Å}^3$ [20].

2.1.2 Das Y-H System

Das Phasendiagramm des Y-H-Systems ist in Abb. 2.4 dargestellt. Es existieren drei Phasen: (a) die metallische Festkörperlösung oder α -Phase, (b) eine ebenfalls metallische Dihydrid- oder β -Phase sowie (c) eine isolierende Trihydrid- oder γ -Phase. In der α -Phase wird der Wasserstoff wie auch in der β -Phase interstitiell

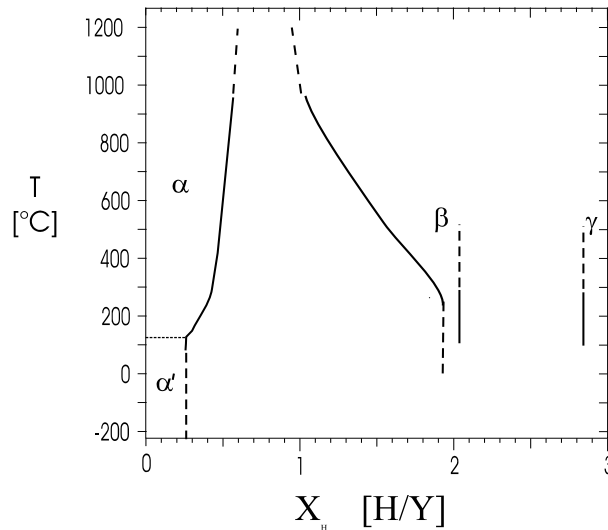


Abbildung 2.4: Phasendiagramm des Y-H-Systems nach [24].

in den Tetraederlücken des Gitters gelöst, wobei sich das Gitter um $v_H = 3,0 \text{ \AA}^3$ pro H-Atom ausdehnt. Diese Ausdehnung erfolgt anisotrop, s. Abschnitt 4.3.2. Bei Raumtemperatur ist die Randlöslichkeit der α -Phase $X_{H,max}^\alpha \approx 0,25 \text{ H/Y}$ [25]. Die β - oder Dihydridphase besitzt wie die Dihydridphase des Niobs fcc- bzw. CaF_2 -Struktur. Vajda und Daou [26] geben an, dass die Konzentration des Dihydrids aufgrund von Verunreinigungen und Defekten oft kleiner als 2 H/Y ist. Bei der Beladung der Dihydridphase mit H besetzen die überschüssigen H-Atome bereits O-Plätze. Dabei tritt wie weiter oben bereits bemerkt im Yttrium bei der Beladung mit H eine Kontraktion auf, s. Abb. 2.5. Bei der weiteren Beladung mit Wasserstoff tritt

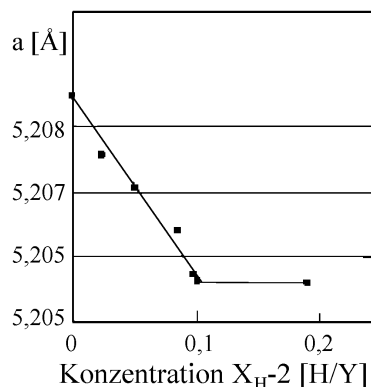


Abbildung 2.5: Kontraktion der Beta-Phase bei Beladung mit Wasserstoff, entnommen aus [27, 28].

bei der Bildung der hexagonalen YH_3 -Phase ein Metall-Isolator-Übergang auf. In dünnen Schichten ließen sich sog. “schaltbare Spiegel” verwirklichen [29], die je nach H-Konzentration entweder als Isolator für Licht durchlässig sind, oder als Metall das Licht reflektieren. Das Y-Gitter der γ - bzw. Trihydridphase hat wiederum

hcp-Struktur. Details der Struktur der YH₃-Phase werden noch immer diskutiert [30, 31].

2.2 Einfluss von Spannungen auf Phasenumwandlungen im Metall-Wasserstoff-System

Dünne metallische Filme auf hartem Substrat stehen in der Regel unter Spannungen. Diese können Phasenumwandlungen in dem System begünstigen oder erschweren. Nichtgleichgewichtsphasen im spannungsfreien Zustand können zu Gleichgewichtsphasen im verspannten Zustand werden [15]. Zudem treten bei der Wasserstoffbeladung von dünnen auf harten Substraten lateral festgehaltenen Filmen zusätzliche Spannungen auf, die aus der Gitteraufweitung des Filmes durch die Absorption von Wasserstoff bedingt sind. Dabei können Spannungsänderungen von mehreren GPa auftreten [14, 32]. Die freie Energie ändert sich aufgrund von Spannungen gemäß

$$\Delta f = \sum_i \int V \sigma_i d\varepsilon_i, \quad (2.2)$$

wobei V das Volumen der Probe, ε_i die Dehnungen und σ_i die auftretenden oder angelegten Spannungen sind [33]. Daraus erhalten Li et al. [33] für die Änderung des chemischen Potentials

$$\Delta\mu = - \sum_i \sigma_i A_i \left(\frac{\partial l_i}{\partial n_H} \right) + w_H, \quad (2.3)$$

wobei σ_x , σ_y und σ_z die Hauptwerte des Spannungstensors, A_i der dazugehörige Querschnitt der Probe, $\partial l_i / \partial n_H$ die Längenänderungen pro Mol H in der Richtung der jeweiligen Achsen und w_H weitere Terme der Ordnung σ^2 sind, die bei Spannungen, die klein gegen das Elastizitätsmodul sind, vernachlässigbar sind. Im Falle isotroper Expansion des Gitters bei H-Beladung folgt gemäß Kirchheim [34] für die Änderung des chemischen Potentials

$$\Delta\mu = -\frac{1}{3} V_H (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z), \quad (2.4)$$

wobei V_H das partielle Molvolumen des Wasserstoffs ist. Messungen von Kirchheim [34] an Pd und amorphem Pd-Si ergaben eine lineare Abhängigkeit der Änderung des chemischen Potentials, die die Gültigkeit von Glg. (2.4) für die untersuchten Materialien genau bestätigen.

2.2.1 Spannungsrelaxation in massiven Metallen bei der Hydridbildung

Bei der Ausscheidung der Hydridphase kommt es lokal zu größeren Dehnungen. Dabei wird die Matrix elastisch gedehnt. Ist die Ausscheidung kohärent, so sind die Randbereiche von Ausscheidung und Matrix stark verzerrt. Ist diese Verzerrungsenergie zu groß, kommt es zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen (Misfitversetzungen) zwischen Ausscheidung und Matrix. Dabei wird Verzerrungsenergie abgebaut.

Da die Ausscheidung ein vergrößertes Volumen hat, müssen Nb-Atome abtransportiert werden. Makenas und Birnbaum [35] konnten in elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Nb bei der Bildung der β -NbH-Phase dies nachweisen. Abb. 2.6 a und b zeigen den Ausstoß prismatischer Versetzungsringe in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ausgehend von den Hydridausscheidungen.

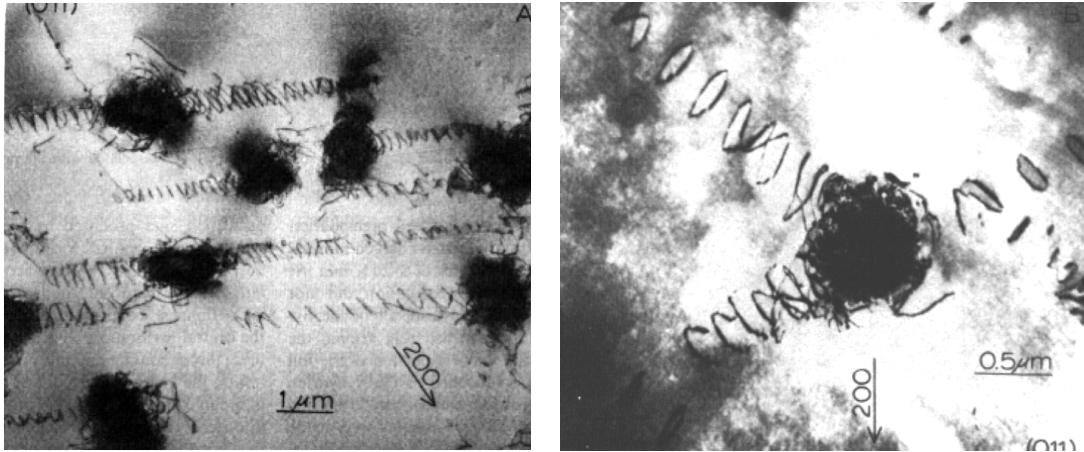


Abbildung 2.6: Bei der Ausscheidung der β -NbH-Phase entstehende prismatische Versetzungsringe [35].

2.2.2 Spannungsrelaxation in dünnen Schichten

Neben der Bildung von prismatischen Versetzungsringen, die Pundt et al. [36] auch bei der H-Beladung dünner Gd-Schichten nachweisen konnten, treten in dünnen Schichten auf hartem Substrat bei der H-Beladung auch Spannungen auf, die darauf zurückzuführen sind, dass sich auf festen Substraten haftende Schichten nicht in den lateralen Richtungen ausdehnen können. Diese Spannungen können mehrere GPa erreichen [14].

Für den Abbau der aufgrund der lateralen Fixierung bei der H-Beladung entstehenden Spannungen in dünnen Filmen kommen mehrere Mechanismen in Frage.

In nanokristallinen Schichten können hohe Spannungen durch Abtransport von Metallatomen über die Korngrenzen zur Filmoberfläche abgebaut werden. In rastertunnelmikroskopischen Messungen könnten in diesem Fall an der Oberfläche um die Korngrenzen Atomanhäufungen bzw. Erhöhungen gefunden werden. Entsprechende Untersuchungen werden zur Zeit durchgeführt.

Ein weiterer möglicher Mechanismus zum Abbau von Spannungen ist die Korngrenzableitung. Sie würde zur Zerstörung der Filme führen. Dies wurde jedoch bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten nicht festgestellt.

Weitere denkbare Prozesse, die zu einer Relaxation in den Filmen vorhandener Spannungen führen, sind einerseits die Bildung von Misfitversetzungen,

welche in dünnen Schichten ab einer bestimmten kritischen Schichtdicke h_c beispielsweise durch Transmissionselektronenmikroskopie experimentell nachgewiesen werden können, und andererseits die teilweise (aber auch vollständige) Ablösung der Filme vom Substrat. Auf diese beiden Prozesse wird aufgrund der Tatsache, dass die Bildung von Misfitversetzungen zum Abbau von Spannungen bzw. Verzerrungsenergien ein für dünne Schichten der üblicherweise vorherrschende Relaxationsmechanismus ist, und andererseits die Ablösung der Schichten im Falle auf Polymerfilme aufgetragenen Nb-Filmen beobachtet wird, in den folgenden beiden Abschnitten genauer eingegangen.

2.2.2.1 Spannungsrelaxation durch Einbau von Misfitversetzungen

Die durch die Fehlpassung von Substrat und Film entstehenden Spannungen können durch den Einbau von Misfitversetzungen abgebaut werden. In den Versetzungskernen als auch in ihrer Umgebung treten starke, energetisch ungünstige Verzerrungen des Gitters auf. Während für die Energie einer Versetzung außerhalb des Versetzungskernes in einem dünnen Film der Dicke h gilt: $E_{\text{Versetzung}} \sim \ln h$, gilt für die Verzerrungsenergie des verspannten (unrelaxierten) Gitters $E \sim h$. Daher existiert eine kritische Schichtdicke $h = h_c$, bei der die durch den Abbau der Spannungen im Film freiwerdende Energie größer ist als die Energie der die Fehlpassungsspannung abbauenden Misfitversetzungen. Misfitversetzungen können direkt bei der Schichtherstellung bei Inselwachstum der Schicht entstehen. Rechnungen von Kamat und Hirth [37] zeigen, dass darüberhinaus Schraubenversetzungen vermutlich die wahrscheinlichsten weiteren Quellen darstellen, da die Bildung von Misfitversetzungen ausgehend von quer durch die Filmebene reichenden Schraubenversetzungen bzw. Schraubenversetzungsarmen sehr einfach ist. Die Schraubenversetzungen werden durch die Peach-Köhler-Kraft durch die Schicht verschoben, wobei es an der Substrat-Film-Grenzfläche zur Bildung einer Misfitversetzung und an der Filmoberfläche zur Herausbildung einer Stufe kommt.

Mit Hilfe der Elastizitätstheorie wurden zwei unterschiedliche Kriterien oder Gleichgewichtstheorien für die kritische Dicke h_c entwickelt [38]. Das eine wurde von Frank und van der Merwe [39, 40] eingeführt und von van der Merwe [41] weiterentwickelt. Es basiert auf der Minimierung der Gesamtenergie bei Einbau von Misfitversetzungen. Das zweite Kriterium stammt von Matthews und Blakeslee [42, 43, 44, 45]. Matthews und Blakeslee berücksichtigen dabei den oben beschriebenen Prozess der Bildung einer M-Versetzung durch die Bewegung eines Arms einer Schraubenversetzung durch den Film. Sie betrachten dabei das Kräftegleichgewicht von der Linienspannung der M-Versetzung und der Misfitspannung. Die Misfitspannung führt dazu, dass auf die Schraubenversetzung, die vom Substrat durch den Film bis zur Oberfläche verlaufen kann, die Peach-Köhler-Kraft derartig wirkt, dass ein von der Film-Substrat-Grenzfläche bis zur Filmoberfläche reichender Arm der Schraubenversetzung durch den Film läuft, und dabei eine M-Versetzung im Bereich der Substrat-Film-Grenzfläche sowie eine Stufe an der Oberfläche des Films [46, 47] zurückbleiben, s. Abb. 2.7 und Abb. 2.8.

Ursprünglich lieferten die Theorien von van der Merwe und von Matthews et al. unterschiedliche Werte für die kritischen Schichtdicken derselben Schichten. Bei kor-

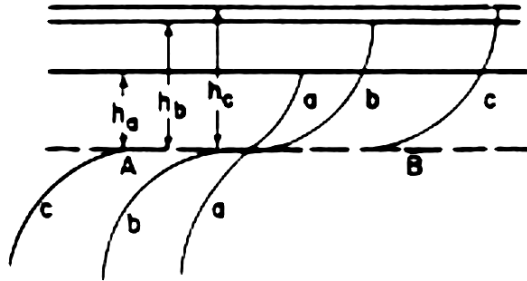


Abbildung 2.7: Wanderung einer Schraubenversetzung durch den Film bei Erreichen der kritischen Schichtdicke h_c , entnommen aus [43]. In diesem Falle wird angenommen, dass sich die Schraubenversetzung ausgehend vom Substrat bis zur Oberfläche des Films fortsetzt. Eine alternative Möglichkeit ist die Nukleation eines Versetzungshalbrings an der Oberfläche des Films mit nachfolgender Ausbreitung dieses Halbrings bis zur Film-Substrat-Grenzfläche, s. hierzu Matthews [43].

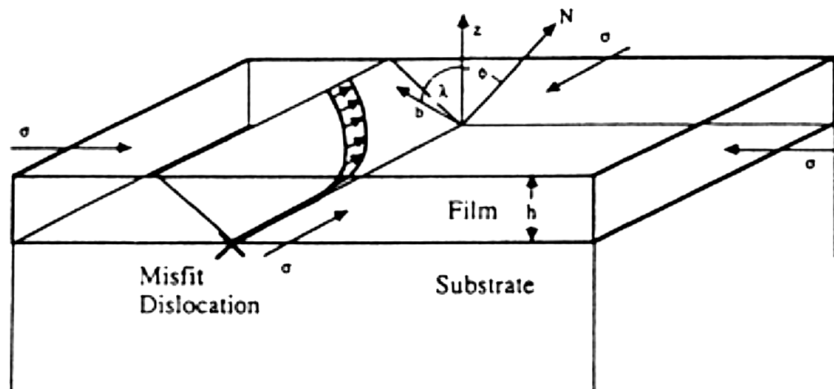


Abbildung 2.8: Bildung einer Misfitversetzung durch Versetzungsbewegung in einem dünnen Film auf einem harten Substrat, entnommen aus [48].

rekter Formulierung sind beide Gleichgewichtstheorien jedoch äquivalent und geben identische Werte für die kritische Schichtdicke h_c , s. Jain et al. [49], wie dies für Gleichgewichtstheorien letztlich auch zu erwarten ist. Van der Merwe [50] gibt an, dass dabei unterschiedliche Misfitversetzungen betrachtet worden sind. Für Stufenversetzungen ergibt sich nach Hirsch [48] aus beiden Theorien die kritische Schichtdicke für die Bildung der ersten Misfitversetzungen

$$h_c = \frac{b}{8\pi f(1+\nu)} \ln \frac{\alpha h_c}{r_c}, \quad (2.5)$$

wobei b der Burgersvektor der Versetzung, f der aus den Gitterebenenabständen a_{Schicht} und a_{Substrat} in der zur Grenzfläche parallelen Ebene gemäß $f = (a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}})/a_{\text{Substrat}}$ zu berechnende Misfitparameter, ν die Poissonzahl des Films und des Substrats, r_c der Radius des Versetzungskerns und α eine numerische Konstante

ist, die die Energie des Versetzungskerns, die durch atomistische Simulationen bestimmt werden muss [38], berücksichtigt.

Da obige Formel zur Berechnung der kritischen Schichtdicke einen Gleichgewichtswert liefert, liegen die gemessenen kritischen Schichtdicken meist oberhalb dieses Werts. Kinetische Barrieren sind bei der Herleitung nicht berücksichtigt worden. So setzt die Herleitung der Formel nach Matthews und Blakeslee [42] voraus, dass die für die Bildung der Misfitversetzungen nach ihrem Modell notwendigen Schraubenversetzungen bereits im Film vorhanden sind. Müssen die Schraubenversetzungen jedoch erst noch gebildet werden, wie z. B. durch die Nukleation eines Versetzungshalbrings ausgehend von der Filmoberfläche [49, 48], vergrößert sich die gemessene kritische Schichtdicke aufgrund der Notwendigkeit der Überwindung der Nukleationsbarriere eines solchen Rings. Auch die Behinderung der Bewegungen der Versetzungen führt zu einer Vergrößerung der kritischen Schichtdicke oder aber zu einer Verminderung der Anzahl der Misfitversetzungen und somit zu einer geringeren Spannungsrelaxation in dem Film.

In polykristallinen Schichten ist die Korngröße d nach Arzt [51] ein ebenso wichtiger Parameter wie die Schichtdicke h . Für die kritische Schubspannung σ_{krit} ergibt sich daher die Beziehung

$$\sigma_{krit,Schicht} = \sigma_{krit,Schicht}(d, h). \quad (2.6)$$

2.2.2.2 Rissbildung bzw. Ablösen der Filme vom Substrat

Untersuchungen von Pundt et al. [19] haben ergeben, dass auf $400 \mu\text{m}$ dicken Polycarbonat-Substraten deponierte Nb-Schichten Spannungen durch Rissbildung abbauen. Die dabei entstehenden Strukturen werden auch im Falle der hier untersuchten Nb-Schichten auf $20 \mu\text{m}$ dicken Polycarbonatfilmen gefunden. Überschreitet die laterale Spannung des Films die Haftspannung bzw. die Adhäsionsenergie, findet Rissbildung zwischen Film und Substrat statt, s. Abb. 2.9.

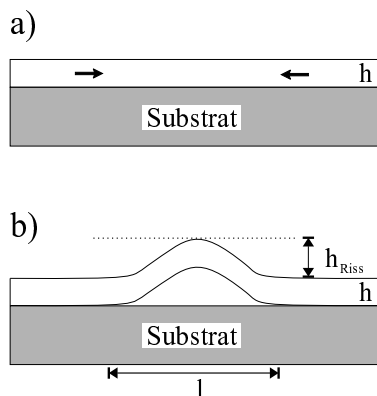


Abbildung 2.9: Schema einer sich unter Spannung lokal vom Substrat lösenden Schicht der Dicke h . Bei Überschreitung der Haftspannung durch die lateralen Spannungen im Film, bildet sich im Bereich δl der Schicht eine Schichtwölbung der Höhe h_{Riss} .

Pundt et al. [19] erhalten aus

$$\Delta E_{ges} = E_{el} - E_{ad} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon^2 \cdot h \cdot \delta l \cdot t - \gamma \cdot \delta l \cdot t, \quad (2.7)$$

wobei $E/(1-\nu)$ das Biaxialmodul der Schicht, ε die durch die lateralen Spannungen bewirkte Dehnung in der Schichtebene, h die Schichtdicke, γ die Adhäsionsenergie,

δl die Rissbreite (s. Abb. 2.9) und t die Länge des Risses ist, durch Setzung von $\Delta E_{ges} = 0$ einen Ausdruck für die kritische H-Konzentration c^* , oberhalb derer sich die Schicht vom Substrat löst:

$$c^* = \sqrt{\left(\frac{1-\nu}{E}\right) \frac{\gamma}{\alpha_H^2 \cdot h}} \quad (2.8)$$

Pundt et al. [19] fanden in lichtmikroskopischen Untersuchungen heraus, dass in 200 nm dicke Nb-Schichten auf 400 μm dickem Polycarbonat bereits nach ihrer Herstellung also vor Beginn der H-Beladung solche Risse zum Abbau der bei der Schichtherstellung entstandenen lateralen Spannungen vorhanden sind.

2.3 Einfluss von Korngrenzen, Versetzungen, und der Oberfläche auf die H-Löslichkeit metallischer Schichten

Gitterbaufehler und oberflächennahe Zwischengitterplätze bieten dem Wasserstoff energetisch günstige Plätze, was zu einer Erhöhung der Löslichkeit führen kann.

2.3.1 Korngrenzen

Von Mütschele und Kirchheim [7, 52] durchgeführte Messungen der Elektromotorischen Kraft bei der elektrochemischen H-Beladung von nanokristallinem Palladium der durchschnittlichen Korngröße 8-12 nm zeigen eine im Vergleich zu polykristallinem Pd stark verengte $(\alpha + \alpha')$ -Mischungslücke. Die Randlöslichkeit der α -Phase des Pd-H-Systems verschiebt sich von $X_{\text{H},\alpha,\text{Rand}} = 0,015$ H/Pd im Fall polykristallinem Palladiums mit durchschnittlichem Korndurchmesser $d_{\text{polykr.}} = 20$ μm auf $X_{\text{H},\alpha,\text{Rand}} = 0,03$ H/Pd im Falle des nanokristallinen Palladiums der durchschnittlichen Korngröße $d_{\text{nanokr.}} = 8-12$ nm. Umgekehrt reduziert sich die Konzentration des Endes des $(\alpha + \alpha')$ -Zweiphasengebiets von 0,58 H/Pd auf 0,44 H/Pd. Mütschele und Kirchheim schließen aus ihren Messungen auf eine gegenüber der α -Pd-H-Phase mit $X_{\text{H},\text{Korngrenze}} = 0,27$ H/Pd deutlich erhöhte Löslichkeit des Wasserstoffs in der Korngrenze, die jedoch kleiner als die H-Konzentration in der α' -PdH-Phase ist.

2.3.2 Versetzungen

Auch das Dilatationsgebiet einer Stufenversetzung bietet dem Wasserstoff energetisch günstige Plätze. Messungen von Kirchheim [53, 8] an H-beladenem verformtem Palladium weisen auf eine starke H-Segregation an den Versetzungen hin. Nur die Stufenkomponenten von Versetzungen besitzen ein Dilatationsfeld. Das Dilatationsfeld einer Stufenversetzung wird in Zylinderkoordinaten durch [54]

$$\sigma(\vec{r}, \Theta) = \frac{Gb(1+\nu) \sin \Theta}{3\pi(1-\nu) |\vec{r}|} \quad (2.9)$$

wobei G der Schubmodul, b der Burgersvektor und ν die Poissonsahl ist, beschrieben. Da Zwischengitteratome mit dem partiellen Atomvolumen Ω_{H} das Wirtsgitter unter hydrostatischen Druck setzt, bieten Dilatationsfelder bevorzugte Plätze für ihren Einbau. Aufgrund von Glg. (2.9) wird angenommen, dass das Segregationsfeld zylindersymmetrisch ist. Aus Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten schließen Maxelon et al. [55, 56] auf zylinderförmige Segregationsbereiche mit einem maximalen Zylinderradius von ca. 1,4 nm. Ihre Ergebnisse lassen sich mit der Annahme, dass die H-Konzentration innerhalb dieser Zylinder der Hydridkonzentration entspricht, gut beschreiben.

2.3.3 Oberflächen

Messungen von Conrad et al. [57] an Pd(110)- und Pd(111)-Oberflächen zeigen, dass die Oberflächenplätze in Pd gegenüber den Zwischengitterplätzen im Innern der Pd-Proben bei Adsorptionsenergien der Größe $E_{ad} > 20$ kcal/Mol gegenüber $E_{Innen} \approx 9$ kcal/Mol energetisch sehr viel tiefer liegen, und diese somit bevorzugt besetzt werden. Darüberhinaus beobachten sie eine kleine Expansion ($\sim 2\%$) der obersten Pd-Atomlagen. Messungen von Behm et al. [58] bestätigen die Existenz sogenannter “subsurface”-Plätze, die ebenfalls energetisch tiefer liegen als die Zwischengitterplätze im Innern der Proben.

2.4 “Finite size” Effekte

Song et al. [10] berichten von einer Absenkung der kritischen Temperatur T_{krit} für den (α, α') -Übergang in dünnen Nb-Schichten bei der Wahl geringerer Schichtdicken, führen diese Veränderung im Nb-H-Phasendiagramm aber im Unterschied zu dieser Arbeit nicht auf Spannungen in den dünnen Filmen zurück. Song et al. sind der Meinung, hierin einen reinen Schichtdickeneffekt gefunden zu haben und führen dies auf eine Unterdrückung der makroskopischen Dichtemoden der kritischen Fluktuationen zurück. Dabei berücksichtigen sie, dass die Phasengrenzen und Phasenumwandlungen von Wasserstoff im Metall durch das vom gelösten Wasserstoff verursachte langreichweitige elastische Feld bestimmt werden. Während in einem freien System bei der kritischen Temperatur T_{krit} eine Dichtefluktuationen unterschiedlichster Wellenlänge angeregt werden, werden bei der kritischen Temperatur im Fall Wasserstoff in Metallen nur die Mode mit homogener Ausdehnung und die mit einem linearen Dichtegradienten angeregt [59]. Die anderen Moden werden erst bei tieferen Temperaturen angeregt. Da die Dichtemoden abhängig sind von der Probengeometrie und den elastischen Randbedingungen erwarten Song et al. [10] im Fall dünner Schichten Abweichungen der kritischen Temperatur des (α, α') -Übergang von der an massiven Proben gemessenen kritischen Temperatur. Während Zabel [59] darauf hinweist, dass sich das Verhalten freier dünner Filme von dem Verhalten von auf harten Substraten haftenden Filmen aufgrund der unterschiedlichen Randbedingungen stark unterscheiden kann, schließt Song [60] aufgrund der von ihm durchgeführten Messungen an 80 nm dicken Nb-Filmen auf unterschiedlichen Substraten mit unterschiedlich guter Haftung, bei denen er eine vergleichbare kritische

Temperatur gefunden hat, darauf, dass die Verschiebung der kritischen Temperatur des (α, α') -Übergangs allein auf “finite size” Effekte zurückzuführen ist.

Chapter 3

Verwendete experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden zur Herstellung der Proben, zur Messung der Spannungen in den lateralen Richtungen sowie der Dehnungen während der Wasserstoffbeladung beschrieben.

3.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten $[110]$ -z-achsentexturierten Nb- und $[0001]$ -z-achsentexturierten Y-Schichten wurden mit vier unterschiedlichen Präparationstechniken hergestellt.

Die epitaktischen Nb-Schichten wurden durch Ar-Ionenstrahlsputterdeposition bei 800°C , dem Ar-Gasdruck von 10^{-4} mbar, einem Restgasdruck von 10^{-10} mbar sowie einer Sputterrate von $0,01$ nm/s auf $(11\bar{2}0)$ -orientierten Saphirsubstraten hergestellt.

Einzelne Nb-Schichten wurden durch das Molekularstrahlverfahren (MBE) auf $(11\bar{2}0)$ -Saphirsubstraten hergestellt. Dabei betrug der Restgasdruck während des Aufdampfens 10^{-10} mbar. Das Aufdampfen erfolgte bei der Substrattemperatur $T = 950^\circ\text{C}$ und ebenfalls einer Aufdampftrate von $0,01$ nm/s.

Die Pd-Deckschicht wurde bei der Herstellung der epitaktischen Nb-Schichten sowohl bei der Ar-Ionenstrahlsputterdeposition als auch bei Deposition durch das Molekularstrahlverfahren erst nach Abkühlung der Probe auf ca. 100°C aufgebracht, um Interdiffusion zu verhindern.

Weitere Nb-Schichten wurden bei Raumtemperatur auf Si und $20\ \mu\text{m}$ dicken Polycarbonatfilmen durch Argonionenstrahlsputterdeposition hergestellt. Sie besitzen eine $[110]$ -z-Achsentexturierung bei lateral zufälliger Verteilung der Orientierungen, s. Abb. 5.22.

Darüberhinaus wurden nanokristalline Nb-Schichten mittels Laserablation bei Raumtemperatur auf Si hergestellt. Dazu wurde ein KrF-Excimerlaser LPX 110i der Firma Lambda Physik verwendet, der Laserpulse von 30 ns Dauer und der Wellenlänge 248 nm erzeugt. Für das Nb-Target wurden Pulsenergien von 120 bis 160 mJ verwendet. Die Deposition erfolgte bei Drücken um 10^{-8} mbar und

wiederum bei einer Depositionsrate von 0,01 nm/s. Aufgrund der hohen kinetischen Energien der auftreffenden Ionen, die bis über 100 eV [61] betragen können, werden in den Schichten hohe Defektkonzentrationen erzeugt. Darüberhinaus werden kleinere Korngrößen als bei aufgedampften oder gesputterten Schichten gefunden [61]. Die auf diese Art hergestellten Schichten besitzen eine noch stärkere [110]-z-Achsentexturierung als die gesputterten Schichten bei lateral zufälliger Verteilung der Orientierungen.

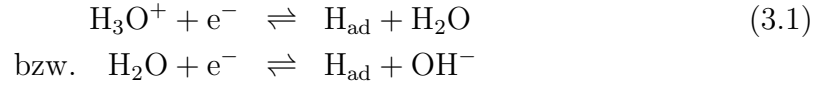
Die Y-Schichten wurden mit Hilfe des Elektronenstrahlverdampfens ebenfalls bei Raumtemperatur und einem Druck von 10^{-9} mbar hergestellt. Weitere Details sind der Arbeit von Huiberts et al. [29] zu entnehmen. Die Y-Schichten besitzen in Normalenrichtung zur Schichtebene (z-Richtung) eine [0001]-z-Achsentexturierung. In Schichtebene besitzen die nanokristallinen Schichten eine zufällige Orientierung. Texturaufnahmen sind in Abb. 6.2 wiedergegeben.

Die Schichtdicken der untersuchten Schichten wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und Profilometrie bestimmt.

3.2 Elektrolytische Be- und Entladung mit Wasserstoff

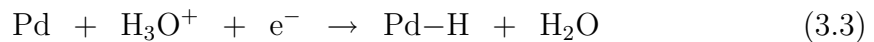
Die elektrochemische Beladung mit Wasserstoff ist eine Methode, bei der es möglich ist, die Probe definiert mit Wasserstoff zu beladen. Dies ist insbesondere bei dünnen Schichten ein großer Vorteil gegenüber der Wasserstoff-Beladung aus der Gasphase. Zur H-Beladung der Nb-Schichten wurde als Elektrolyt ein Gemisch aus zwei Anteilen 85 % -igem Glyzerin und einem Anteil 85 % -iger Phosphorsäure verwendet [62]. Dieser viskose Elektrolyt hat die Eigenschaft, die Beweglichkeit des molekularen Wasserstoffs im Elektrolyten herabzusetzen, was einen verminderten Abtransport von Wasserstoff, der aus der Probe kommt, zur Folge hat. Die Y-Schichten dagegen konnten nicht mit einem sauren Elektrolyten beladen werden, da die Pd-Deckschicht im Fall des Yttriums vermutlich nicht vollständig geschlossen ist. Huiberts et al.[29] konnten mittels AFM zeigen, dass eine 5 nm dicke Pd-Deckschicht eines 500 nm dicken Y-Films nicht geschlossen ist, sondern aus 5 bis 10 nm hohen und in den lateralen Richtungen sich auf 10 nm erstreckenden Pd-Inseln besteht. Auch Y-Filme mit einer Deckschicht von 20 nm Dicke lösen sich in dem von uns im Fall der Nb-Schichten verwendeten sauren Elektrolyten auf. Daher wurde nach vorangegangenen Versuchen von Kooij et al. [63] eine ein molare Lösung von KOH in destilliertem Wasser als Elektrolyt für die H-Be- und -Entladung der Y-Schichten verwendet. Um die H-Verluste durch die Reduktion von im Elektrolyten gelösten Sauerstoff möglichst gering zu halten, wurden beide Elektrolyten vor der Verwendung im Fall der Spannungsmessungen mit Argon und im Fall der am Synchrotron am Hasylab und BNL durchgeführten Dehnungsmessungen mit Stickstoff ausgasung. Die Pd-Deckschicht der Nb- und der Y-Schichten dient, neben der Funktion als Schutzschicht gegen Oxidation, als Katalysator für die Aufnahme des Wasserstoffs durch die Schicht. Die Aufnahme des Wasserstoffs geschieht dabei in zwei

Schritten:



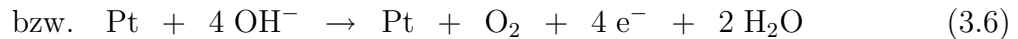
Die Kinetik der Reaktion (3.1) hängt sehr von den Eigenschaften der Elektrodenoberfläche, d. h. von der Deckschicht der Proben, ab. Im Fall von Pd verläuft der Ladungstransfer, der durch (3.1) beschrieben wird, besonders schnell [64].

Die Proben wurden kontaktiert, indem auf die Probenoberfläche jeweils ein mit Teflon isoliertes Kabel mit Leitsilber angebracht wurde. Danach wurde die Kontaktstelle mittels eines Zwei-Komponenten-Klebers elektrisch isoliert. Bei der elektrochemischen Beladung wird die Probe als Elektrode zusammen mit einer Gegenelektrode in den Elektrolyten getaucht. Bei Anlegen einer negativen Spannung an die Probe und der positiven Gegenspannung an die aus Pt (bzw. Pd im Fall der Messungen am Synchrotron) bestehende Gegenelektrode findet im Fall des sauren bzw. basischen Elektrolyten an der Probenoberfläche die Reaktion



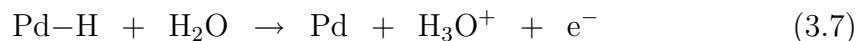
statt.

An der Gegenelektrode wird Sauerstoff gemäß



freigesetzt.

Um die Produktion von Sauerstoff in der elektrochemischen Beladungszelle (s. Abb. 3.1 und Abb. 3.2), die für die Dehnungsmessungen am Synchrotron verwendet wurde, zu unterbinden, wurde als Gegenelektrode an Stelle des Platins eine mit H beladene Pd-Gegenelektrode verwendet. Dabei wird kein Sauerstoff freigesetzt, sondern die Pd-Gegenelektrode bei der Beladung der Probe entladen:



Aufgrund der niedrigeren Bildungsenthalpie von NbH_x und YH_x tritt nahezu der ganze im Pd gelöste Wasserstoff bis zu Konzentrationen $X_{\text{H}} = 1 \text{ H/Nb}$ bzw. $X_{\text{H}} = 2,9 \text{ H/Y}$ in die Nb- bzw. Y-Schicht gemäß dem stark nach rechts verschobenen Gleichgewicht



über, wobei gilt $\text{Me} = \text{Nb}$ oder $\text{Me} = \text{Y}$. Die Menge des Wasserstoffs, der an der Probenoberfläche entsteht und bei entgastem Elektrolyt sowie nicht zu großem Be-

ladungsstrom¹nahezu vollständig von der Probe aufgenommen wird, lässt sich mittels des Faraday-Gesetzes

$$n_{\text{H}} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (3.10)$$

bestimmen. Dabei ist $Q = I \cdot t$ die geflossene Ladung, F die Faraday-Konstante und n_{H} die Menge des Wasserstoffs in Mol. Die Konzentration im Niob ergibt sich aus dem Volumen V der Schicht, dem Molvolumen V_{m} des Niobs bzw. Yttriums und der nach dem Faraday-Gesetz bestimmten Menge des Wasserstoffs. Es gilt:

$$X_{\text{H}} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{Me}}} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{V_{\text{m,Me}}}{V}, \quad (3.11)$$

mit $\text{Me} = \text{Nb}$ bzw. $\text{Me} = \text{Y}$. Die Nb-Proben wurden vor der Messung elektrochemisch unter Anlegen einer konstanten Spannung von 0,8 V für eine Zeitspanne $\Delta t = 10$ h entladen. Die Entladespannung darf nicht zu groß gewählt werden, da es sonst zur Oxidation der Probe kommen kann. Im Unterschied zum Y, bei dem mit konstantem Strom das Yttriumtrihydrid ins Yttriumdihydrid, in dem der Wasserstoff irreversibel gebunden ist, definiert entladen werden kann, treten bei der Entladung des α' -NbH ins α -Nb Verlustströme auf. β -YH₂ konnte wiederum nicht ins (α -YH₅+ β -YH₂)-Zweiphasengebiet entladen werden.

3.3 Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Gitterstrukturen und der wasserstoffinduzierten Dehnungen

Die Bestimmung der Strukturen und Dehnungen der metallischen Schichten bei der H-Be- und -Entladung erfolgten durch Röntgenbeugung. Diese Messungen wurden größtenteils am Hamburger Synchrotron Laboratorium bzw. an der National Synchrotron Light Source im Brookhaven National Laboratory in Long Island durchgeführt.

Die Messungen am Synchrotron erlauben aufgrund der starken Intensität des Röntgenstrahls die *in situ*- Bestimmung der Struktur und der Gitterdehnung bei der elektrochemischen Be- oder Entladung mit Wasserstoff. Dazu wurde eine für diesen Zweck konstruierte in der Abb. 3.1 skizzierte Beladungszelle verwendet, s. Foto in Abb. 3.2. Die Zelle besteht aus einem Zylinder aus Plexiglas mit einer ringförmigen Bohrung für die Gegenelektrode. Die Bohrung kann mit Elektrolyt gefüllt werden. Die Gegenelektrode besteht aus einem dicken Pd-Draht, der vor dem Einbau in die Zelle jeweils mit Wasserstoff beladen wurde, um die Beladung der Probe mit Wasserstoff zu ermöglichen und die Bildung von Sauerstoff an der Pd-Gegenelektrode zu verhindern. Der Elektrolyt selbst wurde vor dem Einfüllen in die Zelle mit Stickstoff gespült, um den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff zu

¹Bei zu großem Beladungsstrom wird nicht die ganze Menge des Wasserstoffs von der Probe absorbiert. Es kommt zur Bildung von H₂. In Spannungsmessungen hat sich ein Wert von $j = 0,3$ mA/cm² als optimal herausgestellt.

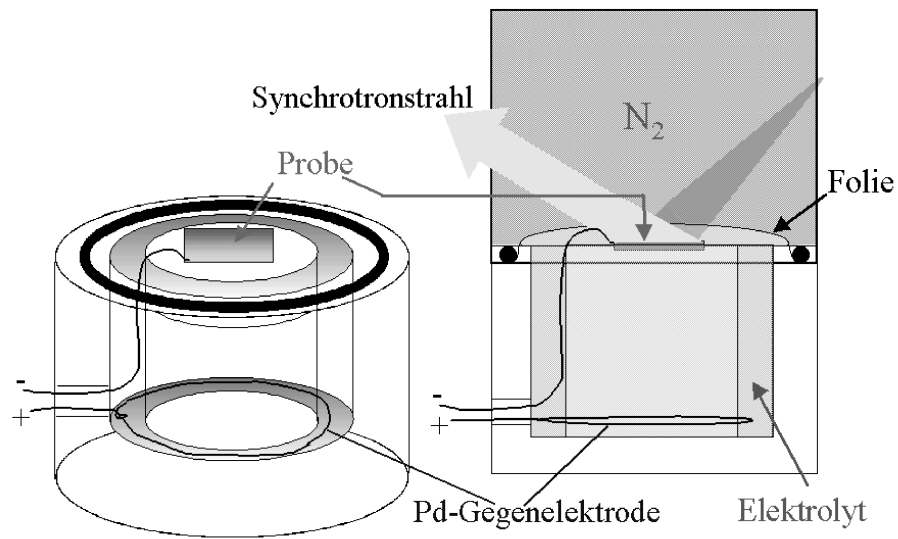


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der elektrochemischen Beladungszelle für *in situ* Röntgenmessungen an dünnen Schichten.

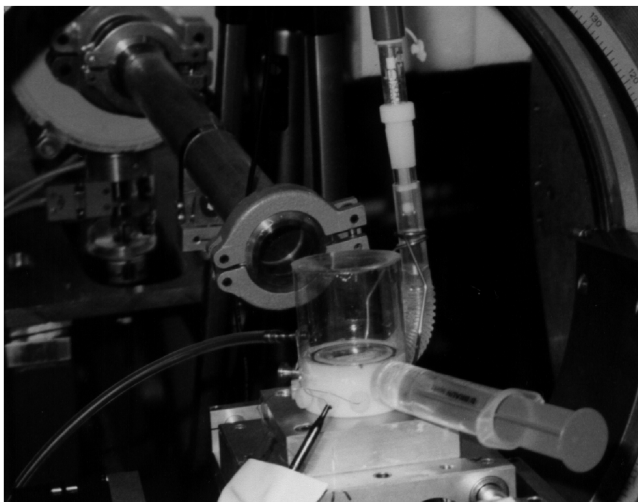


Abbildung 3.2: Fotografie der elektrochemischen Beladungszelle für *in situ* Röntgenmessungen an der Beamline B2, HASYLAB. An der Beladungszelle befestigt sind eine Spritze zum Einfüllen und Ab-saugen des Elektrolyten sowie eine Ag/AgCl-Elektrode zum Messen der Elektromotorischen Kraft. Diese Messung dient als Kontrolle zu den Röntgenmessungen. Die Beladungszelle ist auf einer Eulerwiege befestigt.

entfernen. Die Proben wurden bei diesem Aufbau in der Mitte der Zelle auf einem um 1 mm gegen den Zellenrand erhöhten Tisch befestigt. Die Kontaktdrähte für die Probe als auch die Gegenelektrode wurden durch seitliche mit Dichtungsringen abgedichtete Löcher in die Zelle geführt. Mit einer an der Zelle befestigten Spritze konnte die Elektrolytmenge im Innern der Zelle verändert werden. Abgeschlossen wurde die Zelle nach oben mittels einer durch einen Gummiring an der Zelle befestigten Folie aus Polyethylen. Oberhalb der Zelle wurde eine Kappe aus Mylar befestigt, in die Stickstoff geblasen wurde. Dadurch wurde verhindert, dass Luftsauerstoff durch die dünne Polyethylenfolie zum Probenvolumen diffundiert. Dies verhindert H-Verlust während der H-Beladung und zwischen den einzelnen Beladungsschritten. Abb. 3.3 zeigt wiederholte Messungen an Y-Filmen nach der Beladung ins

Y-Trihydrid. Während ein Y-Film, der bis in die Trihydridphase beladen worden

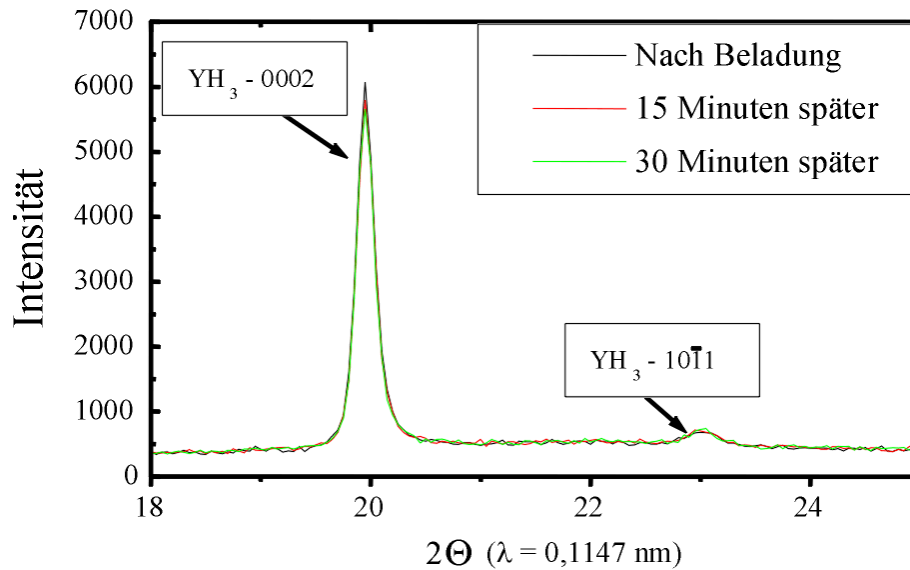


Abbildung 3.3: Röntgendiffraktogramme an einem Y-Film nach der Beladung ins Trihydrid. Da während des Beobachtungszeitraums keine Verschiebungen des Trihydridreflexes bzw. auch keine Bildung der Dihydridphase beobachtet werden, wird geschlossen, dass keine H-Verluste auftreten.

ist, seinen Wasserstoff an Luft sofort wieder abgibt, und folglich Messungen der Trihydridphase nicht möglich waren, ist in den am Synchrotron nach Abschalten des H-Beladungsstroms unter Verwendung der in Abb. 3.2 gezeigten Beladungszelle aufgenommenen Diffraktogrammen kein H-Verlust erkennbar, s. Abb. 3.3.

Die Messungen erfolgten in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie. In Einzelfällen wurden diese Messungen auch unter einer Verkippung von $\Psi = 60^\circ$ gemessen, um Information über die in-plane Gitterparameter zu erhalten. Die Gitterebenenabstände d wurden mittels der Braggbeziehung

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (3.12)$$

bestimmt.

Für die Messungen an Nb-Schichten auf $20 \mu\text{m}$ dicken Polycarbonatfilmen, die in Abschnitt 5.1.3 beschrieben werden, wurde der in Abb. 3.4 dargestellte Einsatz für die Beladungszelle verwendet. Die Polymerfilme besaßen an einen Ende ein Loch, so dass sie an diesem Ende durch eine Schraube befestigt werden konnten. Das andere Ende wurde zwischen zwei Balken eingeklemmt, so dass der Film nicht unter Spannungen gestanden hat. Nach dem Eintauchen in den Elektrolyten ist es dabei zu einem Durchhängen des Films kommen, so dass der gemessene 2Θ -Wert mittels

$$\Delta 2\Theta = \frac{2s \cdot \cos \Theta}{R} \quad (\Theta \text{ im Bogenmaß}) \quad (3.13)$$

korrigiert werden muss, s. Abb. 3.5.

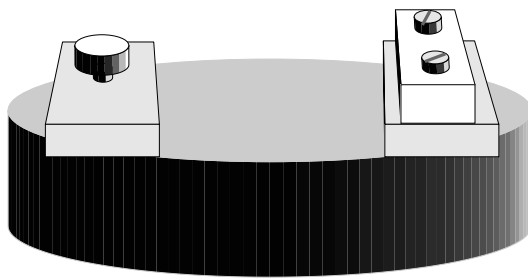


Abbildung 3.4: Halterung für die auf $20\ \mu\text{m}$ dicken Polycarbonatfilmen deponierten Nb-Schichten. Die dünnen beschichteten Polymerfilme werden auf der einen Seite durch den Balken, der mit zwei Schrauben fester gezogen werden kann, auf der anderen Seite durch eine Schraube mit dickem Schraubenkopf festgehalten.

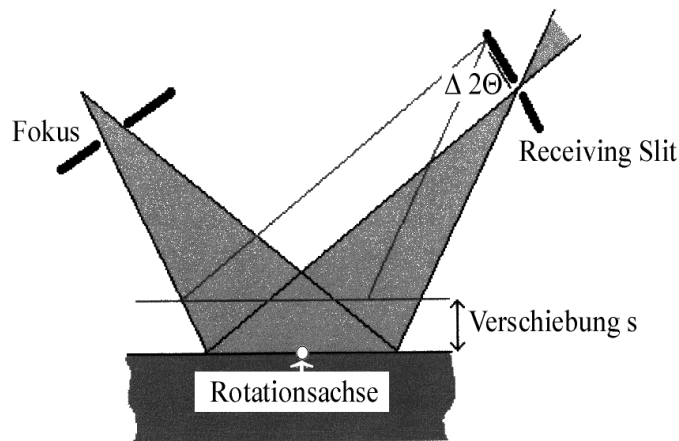


Abbildung 3.5: Einfluss der Probenhöhe auf die Position 2θ des Reflexes.

3.4 Balkenbiegungsmessungen zur Bestimmung der lateralen Spannungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Spannungsmessungen wurden mit Hilfe einer Laserlichtzeige-Biegemessapparatur durchgeführt. Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Dabei wird ein Laserstrahl in zwei par-

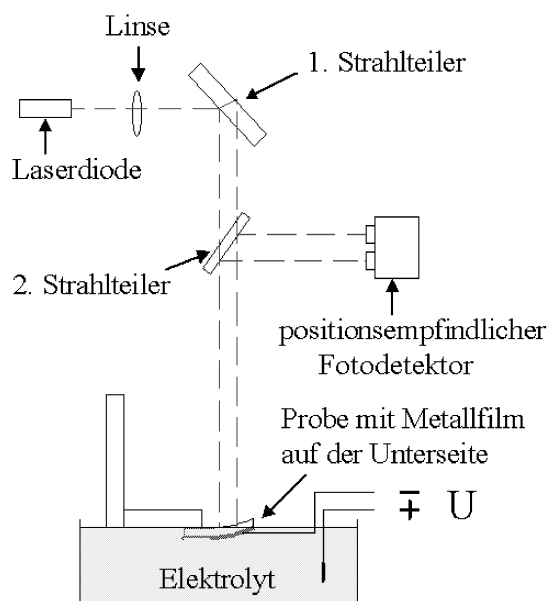


Abbildung 3.6: Spannungsmessapparatur zur Bestimmung der lateralen Spannungen in der Schicht durch optische Messung der Krümmung des Substrats [65].

alle Laserstrahlen gleicher Intensität aufgespalten (1. Strahlteiler). Der Abstand der Laserstrahlen voneinander beträgt $a = 11,2$ mm. Durch einen halbdurchlässigen Spiegel (2. Strahlteiler) gelangen die beiden Laserstrahlen von oben auf die Rückseite des Substrats. Von dort werden sie reflektiert und vom Strahlteiler auf zwei positionsempfindliche Detektoren gelenkt. Die Beladung der zu untersuchenden Schicht, die sich auf der Unterseite des Substrats befindet und vollständig vom Elektrolyten bedeckt ist, führt aufgrund der dabei entstehenden Spannungen im Film zu einer Krümmung des Substrats. Dies führt zu einer Ablenkung der reflektierten Strahlen, die von den Detektoren registriert wird. Die Änderung des Krümmungsradiuses ΔR kann aus der Änderung Δx des Abstands der Laserstrahlen an den Detektoren, der Länge L des Lichtwegs vom Substrat zu den Detektoren und dem Abstand a der Laserstrahlen vor dem Auftreffen auf dem Substrat wie folgt bestimmt werden:

$$\frac{1}{\Delta R} = \frac{\Delta x}{2 \cdot a \cdot L}. \quad (3.14)$$

Nach Sander [66] können Spannungen nach der für Balkenbiegung hergeleiteten Gleichung von Stoney [67] bis zu einem Breiten- zu Längenverhältnis der Probe von 1:2 berechnet werden.

$$\langle \sigma_{\text{Film}} \rangle = \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{E}{1 - \nu} \right)_{\text{Substrat}} \cdot \frac{t_{\text{S}}^2}{t_{\text{F}}} \cdot \Delta \left(\frac{1}{R} \right) \quad (3.15)$$

Dabei ist E das Elastizitätsmodul des Substrats, ν die Querkontraktionszahl, t_{S} die Substratdicke und t_{F} die Filmdicke. Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate haben alle ein kleineres Breite- zu Längenverhältnis von 1 : 2,5.

Chapter 4

Eindimensionales Modell nach der linearen Elastizitätstheorie

In diesem Kapitel wird das Modell beschrieben, nach dem die Spannungen und Dehnungen in dünnen auf einem harten Substrat haftenden Schichten aus den Eigenschaften von massiven Proben berechnet werden. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften der dünnen Filme mit massiven Proben zu vergleichen. Unter der Annahme, dass in den dünnen Filmen die gleichen elastischen Konstanten gelten wie in massiven Proben, wird erwartet, dass das Modell das Verhalten der Schichten korrekt beschreibt, so lange keine Relaxation der verspannten Schichten stattfindet, bzw. so lange diese verhindert ist. Mit Hilfe des Modells können somit ideale Spannungsverläufe berechnet werden.

4.1 Eindimensionales Modell nach der linearen Elastizitätstheorie

Bei der Beladung mit Wasserstoff ändert sich das Volumen eines Metalls. Eine freie Probe kann sich dabei spannungsfrei in alle drei Raumrichtungen ausdehnen. Bei einem auf einem harten Substrat ideal haftenden Film ist dies nicht möglich. Seine laterale Ausdehnung wird festgehalten, wie in Abb.4.1 dargestellt. In diesen Richtungen steht er unter Druck- bzw. Zugspannungen, und es ist nur eine eindimensionale Expansion oder Kontraktion aus der Schichtebene heraus möglich. Die hohen Spannungen in den lateralen Richtungen führen zusätzlich zu der wasserstoffinduzierten Ausdehnung in Normalenrichtung zur Schichtebene $\varepsilon_{zz,0}$ der freien Probe zu einer weiteren Ausdehnung in dieser Richtung $\Delta\varepsilon_{zz,0}$, der Poissonschen Antwort [68] des Systems auf die Spannungen. Mit Hilfe der linearen Elastizitätstheorie lässt sich diese berechnen. Es gilt das verallgemeinerte Hookesche Gesetz:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}. \quad (4.1)$$

Da aus Symmetriegründen jedoch von den 81 Komponenten des Tensors C_{ijkl} nur maximal 36 Komponenten voneinander unabhängig sind, ist es üblich die Voigt-Darstellung mit der Notation (xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, xy \rightarrow 4, xz \rightarrow 5, yz \rightarrow 6) zu

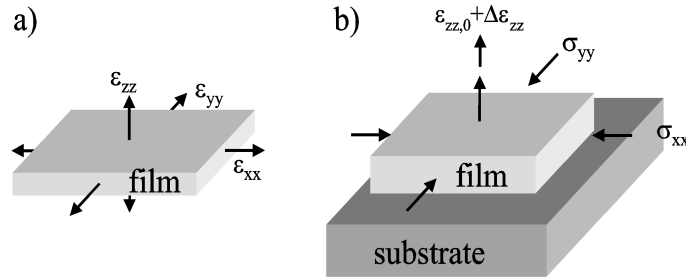


Abbildung 4.1: Dehnungen im freien Film (a) und Spannungen und Dehnungen in einem lateral festgehaltenen Film (b) während der Wasserstoffaufnahme. Im Unterschied zu dem freien wasserstoffbeladenen Film ist der auf einem Substrat haftende Film lateral auf seine ursprünglichen (H-freie) laterale Dimensionen komprimiert ($\varepsilon = -\varepsilon_0$).

verwenden. Man erhält den Spannungstensor:

$$\sigma_\alpha = C_{\alpha\beta} \cdot \varepsilon_\beta. \quad (4.2)$$

Um die Spannungen bzw. Dehnungen zu berechnen, ist es in der Regel erforderlich den Dehnungstensor, der zunächst mit der Film-/Kristallorientierung korreliert ist, mit der Probengeometrie zu korrelieren. Unter Verwendung der Tatsache, dass Drehungen zur Gruppe $SO(3)$ der orthogonalen Transformationen gehören und dass das Skalarprodukt eine Bilinearform ist, gilt:

$$(\varepsilon_{ij}) = {}^t(a_{im}) \cdot (\varepsilon_{mn}) \cdot (a_{jn}). \quad (4.3)$$

Dabei stellen die (a_{im}) die Drehmatrizen:

$$(a_{im}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \cos \psi & 0 & -\sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

für die Drehung um die x-, y- bzw. z-Achse dar. Da die freie Energiedichte

$$f = \frac{1}{2} \cdot C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (4.5)$$

bzgl. dieser Transformation invariant sein muss, folgt für den Tensor der E-Moduln:

$$C_{ijkl} = C'_{mnop} \cdot {}^t a_{mi} \cdot a_{nj} \cdot {}^t a_{ok} \cdot a_{pl} . \quad (4.6)$$

Die orientierungs- und richtungsabhängige Proportionalitätskonstante zwischen einer anliegenden Biaxialspannung σ und der eindimensionalen Dehnung $\Delta\varepsilon_{zz}$ ist der Biaxialmodul M . Er ist im folgenden Abschnitt zu bestimmen. In den hier betrachteten Fällen einfacher Epitaxie sind keine Scherdehnungen vorhanden, d. h.:

$\varepsilon'_4 = \varepsilon'_5 = \varepsilon'_6 = 0$. Die Dehnung in die freie, nicht festgehaltene, vertikal aus der Schichtebene herausragende Richtung $\varepsilon'_3 = \varepsilon'_{zz}$ ergibt sich durch den Ansatz [68]

$$\sigma'_3 = \sigma'_{zz} = 0. \quad (4.7)$$

4.2 Bestimmung der Biaxialspannungen und der Dehnung in vertikaler Richtung zur Schichtebene bei Anliegen einer Biaxialspannung

Im Folgenden werden die Biaxialspannungen

$$\sigma = -M \cdot \varepsilon_0, \quad (4.8)$$

wobei M der richtungs- und orientierungsabhängige materialspezifische Biaxialmodul ist, sowie die bei der Wasserstoffbeladung auftretenden Dehnungen ε'_3 in Normalenrichtung zu den Schichtebenen lateral festgeklemmter Filme bestimmt.

4.2.1 Isotrope eingespannte Filme

Im Fall isotroper Materialien sind die Spannungen, die dadurch entstehen, dass ein Film mit Wasserstoff beladen wird, sich aber lateral aufgrund seiner Haftung auf einem harten Substrat nicht ausdehnen oder zusammenziehen kann, ebenso wie die durch diese Spannungen verursachten Dehnungen in der Normalenrichtungen der Schichtebenen vergleichsweise einfach zu bestimmen. Die Matrix der E-Moduln wird beschrieben durch:

$$(C_{\alpha\beta})^{\text{kubisch}} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Unter Verwendung von Glg. (4.2) mit Glg. (4.7) ergibt sich

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = \left(\frac{\lambda}{\lambda + 2\mu} \right) (\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (4.10)$$

und mit Ersetzen von λ und μ durch die Querkontraktionszahl $\nu = \lambda/(2\lambda + 2\mu)$ folgt

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = \left(\frac{\nu}{1 - \nu} \right) (\varepsilon_1 + \varepsilon_2). \quad (4.11)$$

Ein bei Wasserstoffbeladung sich in den lateralen Richtungen isotrop ausdehnender Film ist, wenn er dagegen auf einem harten Substrat lateral fixiert ist, isotrop gestaucht. Es gilt $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_0$. Dann folgt:

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = - \left(\frac{2\lambda}{\lambda + 2\mu} \right) \varepsilon_0, \quad (4.12)$$

und mit Ersetzen von λ und μ durch die Querkontraktionszahl $\nu = \lambda/(2\lambda + 2\mu)$ folgt

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = -\left(\frac{2\nu}{1-\nu}\right)\varepsilon_0, \quad (4.13)$$

wobei ε_0 bestimmt ist durch die Dehnung des Materials bei der Beladung mit Wasserstoff. Für die Spannungen σ_1 und σ_2 ergibt sich nach (4.9), (4.2), (4.11) und mit der Beziehung $E = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$

$$\sigma_1 = \left(\frac{E}{1-\nu^2}\right)(\varepsilon_1 + \nu\varepsilon_2), \quad (4.14)$$

$$\sigma_2 = \left(\frac{E}{1-\nu^2}\right)(\varepsilon_2 + \nu\varepsilon_1). \quad (4.15)$$

Unter Berücksichtigung von $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_0$ folgt

$$\sigma_1 = \sigma_2 = -\left(\frac{E}{1-\nu}\right)\varepsilon_0. \quad (4.16)$$

4.2.2 Kubische eingespannte Filme

Niob besitzt eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur. Das Dihydrid des Yttriums $\beta - YH_2$ ist wie auch Palladium, das als Deckschicht für die Nb- und Y-Filme verwendet wird, kubisch flächenzentriert. Der Tensor der E-Moduln für kubische Kristallgitter in Voigtscher Notation ist:

$$(C_{\alpha\beta})^{\text{kubisch}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

4.2.2.1 (100)-Filme

Im einfachsten Fall [100]-orientierter Filme kann der Biaxialmodul und die durch die Biaxialspannung verursachte vertikale Dehnung direkt ohne Transformation des Tensors der E-Moduln berechnet werden. Aus Ansatz (4.7) folgt mit Gleichung (4.2) und Gleichung (4.17)

$$\sigma_3 = C_{12} \cdot \varepsilon_1 + C_{12} \cdot \varepsilon_2 + C_{11} \cdot \varepsilon_3 = 0. \quad (4.18)$$

Daraus folgt

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{12}}{C_{11}}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2). \quad (4.19)$$

In dem von uns zu betrachtenden Fall der Wasserstoffbeladung von haftenden Schichten ist die Ausdehnung, und damit die notwendige laterale Kompression beim

verspannten Aufbringen in den lateralen Ausgangsabmaßen auf ein Substrat, in der Regel in alle Richtungen gleich. Somit gilt $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_0$. Damit ergibt sich:

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_0. \quad (4.20)$$

Die Spannungen $\sigma_{1,2}$ erhält man durch Einsetzen von Glg. (4.19) in das Gleichungssystem (4.2) unter Verwendung von (4.17). Es ergibt sich:

$$\sigma_1 = \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}}\right)\varepsilon_1 + \left(C_{12} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}}\right)\varepsilon_2, \quad (4.21)$$

$$\sigma_2 = \left(C_{12} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}}\right)\varepsilon_1 + \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}}\right)\varepsilon_2. \quad (4.22)$$

Setzt man wiederum $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_0$, folgt

$$(\sigma_1 - \sigma_2) = 0 \quad \forall \quad (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = 0. \quad (4.23)$$

Es lässt sich zeigen, dass σ auch bei Drehung des Koordinatensystems um z (vertikale Richtung) um einen beliebigen Winkel konstant ist. Damit ergibt sich

$$\sigma_1 = \sigma_2 = -\left(C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11}}\right)\varepsilon_0. \quad (4.24)$$

4.2.2.2 (110)-Filme

Im Fall [110]-z-orientierter Filme mit kubischer Einheitszelle muss die Matrix C_{ijkl} zunächst gemäß Glg. (4.6) transformiert werden, da die Probenachsen nicht mit den kristallographischen Achsen übereinstimmen. Wird das Koordinatensystem um 90° um die x-Achse und um 135° um die z-Achse gedreht, erhält man die Koordinaten $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \varepsilon'_3$, die in die Kristallrichtungen $[1\bar{1}0]$, $[001]$ und $[110]$ weisen. Durch Matrizenmultiplikation der entsprechenden Drehmatrizen (4.4) erhält man die Transformationsmatrix $(a_{ij})^{-1} = {}^t(a_{ij})$

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

Analog zu Abschnitt 4.2.2.1 kann dann die Dehnung $\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz}$ und die Biaxialspannung berechnet werden.

Um eine Transformation des Tensors 4. Stufe zu vermeiden, kann die vertikale Dehnung $\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz}$ sowie die Biaxialspannung einfacher auch ausgehend von der freien Energie Glg. (4.5), die sich in Voigtscher Notation schreiben lässt

$$f_{\text{elastisch}} = \frac{1}{2}C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j \quad (4.26)$$

und somit für kubische Systeme durch

$$f_{\text{elastisch}} = \frac{1}{2}C_{11}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12}(\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_1\varepsilon_3) + \frac{1}{2}C_{44}(\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2) \quad (4.27)$$

gegeben ist, bestimmt werden [66]. Die ε_{ij} müssen dann durch die ε'_{mn} gemäß Gleichung (4.3) unter der Berücksichtigung, dass im gedrehten Koordinatensystem (dem Probenkoordinatensystem) keine Scherungen auftreten ($\varepsilon'_4 = \varepsilon'_5 = \varepsilon'_6 = 0$), ersetzt werden:

$$(\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\varepsilon'_1 + \varepsilon'_3) & \frac{1}{2}(-\varepsilon'_1 + \varepsilon'_3) & 0 \\ \frac{1}{2}(-\varepsilon'_1 + \varepsilon'_3) & \frac{1}{2}(\varepsilon'_1 + \varepsilon'_3) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_2 \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

Die freie Energiedichte lässt sich damit im Koordinatensystem, dass durch die Probengeometrie (1 bzw. $x \leftrightarrow$ Länge, 2 bzw. $y \leftrightarrow$ Breite, 3 bzw. $z \leftrightarrow$ Dicke/Höhe) vorgegeben ist, beschreiben durch

$$f_{\text{elastisch}} = \frac{1}{4}C_{11}(\varepsilon_1'^2 + 2\varepsilon_2'^2 + 2\varepsilon_1'\varepsilon_3' + \varepsilon_3'^2) + \frac{1}{4}C_{12}(\varepsilon_1'^2 + 4\varepsilon_1'\varepsilon_2' + 2\varepsilon_1'\varepsilon_3' + 4\varepsilon_2'\varepsilon_3' + \varepsilon_3'^2) + \frac{1}{2}C_{44}(\varepsilon_3' - \varepsilon_1')^2. \quad (4.29)$$

Die Spannungen $\sigma_{i,i=1,2,3}$ in den neuen Koordinaten (also richtiger $\sigma'_{i,i=1,2,3}$) erhält man nun als Funktion der neuen Koordinaten durch Bilden der Ableitungen

$$\sigma'_i = \partial f_{\text{elastisch}} / \partial \varepsilon'_i. \quad (4.30)$$

Durch die Suche des Minimums der Ableitung der freien Energie nach ε'_3 durch Ansatz (4.7) $\partial f_{\text{elastisch}} / \partial \varepsilon'_3 = \sigma_3 = 0$ erhält man die vertikale Dehnung:

$$\varepsilon'_3 = \Delta \varepsilon'_{zz} = -\frac{(C_{11} + C_{12} - 2C_{44})\varepsilon'_1 + 2C_{12}\varepsilon'_2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \quad (4.31)$$

Da wiederum bei der Wasserstoffbeladung von lateraler isotroper Ausdehnung ε'_0 ausgegangen wird, ist beim Übergang vom freien Film auf ein auf einem harten Substrat ideal haftenden Film $\varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = -\varepsilon'_0$ zu setzen. Damit vereinfacht sich die durch laterale Spannungen verursachte Dehnung $\Delta \varepsilon'_{zz}$ aus Glg. (4.31) zu

$$\varepsilon'_3 = \Delta \varepsilon'_{zz} = \left(\frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \right) \varepsilon'_0 \quad \forall \quad \varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = -\varepsilon'_0. \quad (4.32)$$

Für einen auf einem harten Substrat haftenden [110]-orientierten Nb-Film mit kubisch-raumzentrierter Gitterstruktur ergibt sich demnach nach dem eindimensionalen linearelastischen Modell bei der Beladung mit Wasserstoff für die Gesamtdehnung aus der Schichtebene heraus:

$$\varepsilon'_3 = \varepsilon'_0 + \Delta \varepsilon'_{zz} = \left(1 + \frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \right) \varepsilon'_0 \quad \text{für } X_{\text{H}} = \alpha_{\text{H}} / \varepsilon'_0. \quad (4.33)$$

Für die Spannungen σ_1 und σ_2 gilt nach Einsetzen von Glg. (4.33) in Glg. (4.29)

$$\sigma'_{1=[1\bar{1}0]} = \frac{\partial f_{\text{elastisch}}^{(110)}}{\partial \varepsilon'_1} = \frac{4(C_{11} + C_{12})C_{44}\varepsilon'_1 + 4C_{12}C_{44}\varepsilon'_2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}, \quad (4.34)$$

$$\sigma'_{2=[001]} = \frac{\partial f_{\text{elastisch}}^{(110)}}{\partial \varepsilon'_2} = \frac{4C_{12}C_{44}\varepsilon'_1 + (C_{11}^2 - 2C_{12}^2 + C_{11}(C_{12} + 2C_{44}))\varepsilon'_2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}. \quad (4.35)$$

Für gleiche biaxiale Dehnungen ($\varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = -\varepsilon'_0$) ergibt sich hieraus:

$$\sigma'_{1=[\bar{1}\bar{1}0]} = -4 \left(\frac{(C_{11} + 2C_{12})C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \right) \varepsilon'_0, \quad (4.36)$$

$$\sigma'_{2=[001]} = - \left(\frac{2(C_{11} + 2C_{12})C_{44} + C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \right) \varepsilon'_0. \quad (4.37)$$

Die Spannungen für beliebige laterale Orientierung ergeben sich durch Multiplikation mit den Drehmatrizen des entsprechenden Winkels.

4.2.2.3 (111)-Filme

Im Fall (111)-orientierter Filme ist ebenfalls eine Koordinatentransformation, wie sie in Abschnitt (4.2.2.2) durchgeführt worden ist, erforderlich. Die Transformationsmatrix

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \quad (4.38)$$

beschreibt eine Drehung des Koordinatensystems um x um -45° , um z um 90° , um y um 45° und um z um 45° . Damit liegt ε'_1 in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung, ε'_2 in $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung und ε'_3 in der gewünschten $[111]$ -Richtung. Mit Glg. (4.3) kann wie in Abschnitt 4.2.2.2 der transformierte Dehnungstensor bestimmt werden. Durch Ersetzen der Dehnungen im ungestrichenen Koordinatensystem in Glg. (4.26) bzw. (4.27) durch die Dehnungen im gestrichenen, auf die Probengeometrie abgestimmten, Koordinatensystem gemäß (4.3) ergibt sich analog zu Abschnitt 4.2.2.2

$$\varepsilon'_3 = \Delta\varepsilon'_{zz} = - \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) (\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2), \quad (4.39)$$

bzw.

$$\varepsilon'_3 = \Delta\varepsilon'_{zz} = 2 \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) \varepsilon'_0 \quad (4.40)$$

und

$$\begin{aligned} \sigma'_{1=[\bar{1}\bar{1}0]} &= \left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{12} + C_{44} - \frac{1}{3} \frac{(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})^2}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) \varepsilon'_1 \\ &+ \left(\frac{1}{6}C_{11} + \frac{5}{6}C_{12} - \frac{1}{3}C_{44} - \frac{1}{3} \frac{(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})^2}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) \varepsilon'_2, \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} \sigma'_{2=[\bar{1}\bar{1}1]} &= \left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{12} + C_{44} - \frac{1}{3} \frac{(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})^2}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) \varepsilon'_2 \\ &+ \left(\frac{1}{6}C_{11} + \frac{5}{6}C_{12} - \frac{1}{3}C_{44} - \frac{1}{3} \frac{(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})^2}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) \varepsilon'_1. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Im Fall gleicher lateraler Dehnungen folgt in Übereinstimmung mit Nix [69] allgemein für beliebige laterale Richtungen:

$$\sigma_{1,2} = - \left(\frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right) \varepsilon'_0. \quad (4.43)$$

4.2.3 Hexagonale eingespannte Filme

Yttrium hat in der Reinphase eine hexagonale Kristallstruktur. Der Tensor der E-Moduln für hexagonale Kristallstruktur in Voigtscher Notation ist:

$$(C_{\alpha\beta})^{\text{hexagonal}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}. \quad (4.44)$$

4.2.3.1 (0001)-Filme

Die untersuchten Y-Filme haben eine ausgeprägte [0002]-z-Textur (s. Abb. (6.2)). In den lateralen Richtungen haben die polykristallinen Schichten keine Vorzugsorientierung. Aufgrund der Texturierung in z-Richtung (Richtung der Ebenennormalen) kann die Spannung σ_{xx} , σ_{yy} sowie die durch die laterale Spannung bewirkte Dehnung $\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz}$ direkt aus (4.44) und (4.7) wie in Abschnitt 4.2.2.1 bestimmt werden. Es gilt:

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{13}}{C_{33}}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2). \quad (4.45)$$

[0002]-texturierte hexagonale Schichten haben in den lateralen Richtungen bei der Beladung mit Wasserstoff isotropes Dehnungsverhalten. Daher setzen wir wiederum $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_0$, und erhalten:

$$\varepsilon_3 = \Delta\varepsilon_{zz} = 2\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_0. \quad (4.46)$$

Durch Einsetzen von Glg. (4.45) in Glg. (4.2) ergibt sich:

$$\sigma_1 = \left(C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\varepsilon_1 + \left(C_{12} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\varepsilon_2, \quad (4.47)$$

$$\sigma_2 = \left(C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\varepsilon_2 + \left(C_{12} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\varepsilon_3. \quad (4.48)$$

Unter Berücksichtigung von $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_0$ folgt:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = -\left(C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\varepsilon_0. \quad (4.49)$$

4.3 Anwendung des Modells

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.2 hergeleiteten Beziehungen zwischen den lateralen Spannungen und der durch diese bedingten Ausdehnung in vertikaler Richtung in

Tabelle 4.1: Elastische Eigenschaften von α -Nb. Literaturwerte der elastischen Konstanten von massivem Nb entnommen aus [70].

C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{44} [GPa]	ε'_3	$\sigma'_{1=[1\bar{1}0]}$ [GPa]	$\sigma'_{2=[001]}$ [GPa]	$\langle \sigma' \rangle$ [GPa]
246,0	132,6	27,9	$0,136 \cdot X_H$	$-7,6 \cdot X_H$	$-11,5 \cdot X_H$	$-9,6 \cdot X_H$

ε'_3 berechnet nach Glg. (4.33).

$\sigma'_{1=[1\bar{1}0]}$ berechnet nach Glg. (4.36).

$\sigma'_{2=[001]}$ berechnet nach Glg. (4.37).

$\langle \sigma' \rangle$ gemittelt über alle möglichen *in-plane*-Orientierungen.

einem haftenden Film können unter Zuhilfenahme der an massiven Proben gefundenen elastischen Konstanten und Dehnungen bei der Beladung mit Wasserstoff die nach dem Modell 4.1 erwarteten Spannungen und Dehnungen berechnet werden. Dabei wird, wie schon in Abschnitt 4.1 beschrieben, angenommen, dass bei der Beladung mit Wasserstoff keine Spannungsrelaxation etwa durch plastische Prozesse stattfindet. Wenn Spannungsrelaxation stattfindet, wie dies z. B. bei der Ausscheidung der β -Nb-Hydridphase in der α -Nb-H-Matrix mit Elektronenmikroskopie an massiven Proben [35] oder aber bei der H-Beladung von dünnen Gd-Schichten mittels Rastertunnelmikroskopie [36] beobachtet worden ist, werden die gemessenen Spannungen und Dehnungen kleiner als die nach dem Modell berechneten Werte sein. Das Modell liefert in dem Fall eine obere Grenze für die lateralen Spannungen und die Dehnungen in Richtung der Ebenennormalen.

4.3.1 Spannungen und Dehnungen von Nb-Filmen bei der Beladung mit Wasserstoff

Peisl [23] gibt für die relative Volumenaufweitung in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Konzentration im α -Phasenbereich des Niobs an

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{\Delta v}{\Omega} \right) \cdot X_H = 0,174 \cdot X_H. \quad (4.50)$$

Für einen kubischen Kristall der Gitterkonstante a mit zufälliger Besetzung der interstitiellen Plätze gilt

$$\frac{a_{X_H}^3 - a_0^3}{a_0^3} = \frac{\Delta v}{\Omega} \cdot X_H \approx 3 \frac{\Delta a}{a}. \quad (4.51)$$

Aus Glg. (4.50) folgt somit für die Gitterebenenabstände in massivem Nb:

$$\varepsilon_{0,Nb} = \left(\frac{\Delta d}{d_0} \right)_{\text{bulk}} \approx 0,058 \cdot X_H. \quad (4.52)$$

Mit Glg. (4.33) folgt für die Dehnung eines (110)-orientierten Nb-Films bei eindimensionaler Dehnung in Normalenrichtung zur Schichtebene

$$\varepsilon'_3 = 0,136 \cdot X_H. \quad (4.53)$$

Nach dem Modell ergeben sich gemäß der Gleichungen (4.36), (4.37) und durch Mittelung über alle lateralen Orientierungen unter Verwendung der elastischen Konstanten aus Tab. 4.1 für einen (110)-orientierten Nb-Film die Biaxialspannungen

$$\sigma'_{1=[\bar{1}\bar{1}0]} = -7,6 \text{ GPa} \cdot X_H, \quad (4.54)$$

$$\sigma'_{2=[001]} = -11,5 \text{ GPa} \cdot X_H, \quad (4.55)$$

$$\text{bzw. } \langle \sigma' \rangle = -9,6 \text{ GPa} \cdot X_H. \quad (4.56)$$

Die Biaxialspannungen in den unterschiedlichen lateralen Richtungen sind in Abb. 4.3.1 wiedergegeben. Für einen [110]-z-achsentexturierten Nb-Film mit lateral zufälliger Kornorientierung ist der oben angegebene Mittelwert zu verwenden.

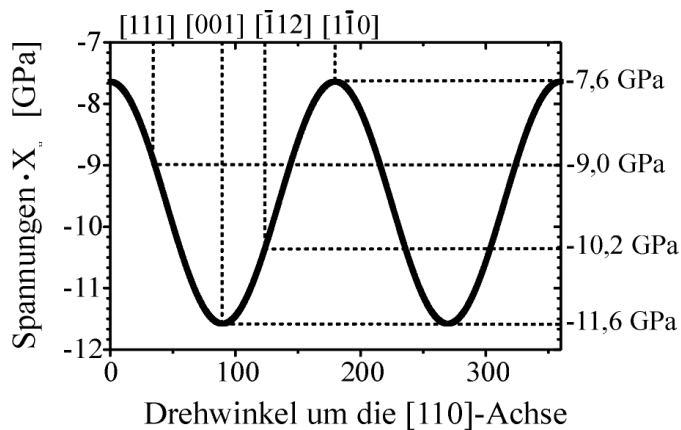


Abbildung 4.2: Nach dem eindimensionalen Modell berechnete Spannungen eines epitaxialen [110]-orientierten auf hartem Substrat ideal haftenden Nb-Films, aufgetragen gegen den Rotationswinkel um die Schichtnormalenrichtung. Besonders gekennzeichnet sind die Spannungen in [111]-, [001]-, [112]- und [110]-Richtung.

4.3.2 Spannungen und Dehnungen von Y-Filmen bei der Beladung mit Wasserstoff

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, existieren bei Raumtemperatur drei Phasen des Y-H-Systems: Eine α -Phase mit hexagonaler Kristallstruktur, die verglichen zu anderen seltenen Erden bis zu hohen Wasserstoffkonzentrationen (20% H/Y) thermodynamisch stabil ist, eine β -Phase mit $X_H \approx 2$ H/Y und mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur sowie eine γ -Phase mit $X_H \approx 3$ H/Y, die wiederum eine hexagonale Kristallstruktur besitzt.

Tabelle 4.2: Literaturwerte der elastischen Konstanten von massivem α -Yttrium.

elastische Konstanten	Quelle:	
	Smith and Gjevre [71]	Savage et al. [72]
C_{11} [GPa]	77,9	79,5
C_{12} [GPa]	28,5	30,5
C_{13} [GPa]	21,0	32,6
C_{33} [GPa]	76,9	78,7
Biaxialmodul M [GPa] ^a	83	95
σ_{xx}/X_H [GPa/ X_H]	-1.6 ^b -1.8 ^c	-1.8 ^b -2.1 ^c

^a berechnet nach Glg. (4.49).

^b Bulk Expansionsdaten aus Juckum [73].

^c Bulk Expansionsdaten aus Beaudry and Spedding [74].

Elastische Konstanten reines Yttriums wurden veröffentlicht von Savage et al. [72] sowie Smith und Gjevre [71]. Dabei ist zu beachten, dass selbige von der Reinheit [72] des Yttriums abhängig sind, insbesondere von dem Sauerstoffgehalt. Die elastischen Konstanten sind in Tab. (4.2) aufgeführt. Daten zur wasserstoffinduzierten Expansion des Y-H-Systems wurden von Juckum [73] sowie von Beaudry und Spedding [74] veröffentlicht, s. Tab. 4.3. Die relative Gitterdehnung der Gitterparameter a und b beträgt nach Juckum [73] $\varepsilon_a = 0.019 \cdot X_H$ bzw. $\varepsilon_c = 0.048 \cdot X_H$. Mit Glg. (4.49) folgt unter Verwendung der Dehnungsdaten von Juckum [73] nach dem hier verwendeten eindimensionalen Modell die Spannungszunahme

$$\Delta\sigma_1/X_H = -1,6 \text{ GPa}/X_H \quad (4.57)$$

bei Verwendung der elastischen Konstanten von Y von Savage et al. [72], bzw.

$$\Delta\sigma_1/X_H = -1,8 \text{ GPa}/X_H \quad (4.58)$$

bei Verwendung der elastischen Konstanten von Y von Smith und Gjevre [71]. Der laterale Biaxialmodul ist $M = 83$ GPa bzw. $M = 95$ GPa. Für [0002]-z-achsentexturierte Y-Filme folgt für die Ausdehnung bei lateraler Einspannung nach Glg. (4.46)

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_{c,0} + \Delta\varepsilon_3 = \varepsilon_{c,0} + \frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_{a,0} = 0,058 \cdot X_H \quad \text{bzw.} \quad = 0.064 \cdot X_H \quad (4.59)$$

Tabelle 4.3: Literaturdaten über die wasserstoffinduzierte Gitteraufweitung von massivem Y.

Wasserstoffkonzentration [$\frac{\text{at.\% H}}{\text{at.\% Y}}$]	Gitterparameter a [Å]	Gitterparameter c [Å]
0 ^a	3,6481	5,7332
0 ^b	3,6482	5,7318
0,12 ^a	3,6542	5,7654
0,19 ^b	3,6636	5,79
0,22 ^a	3,6637	5,7940
relative Gitterdehnung ε_0	^a $1,9 * 10^{-2}$ ^b $2,2 * 10^{-2}$	^a $4,8 * 10^{-2}$ ^b $5,3 * 10^{-2}$

^a Juckum [73].

^b Beaudry and Spedding [74].

Tabelle 4.4: Elastizitätsmodul E und Poisson Zahl ν von massivem polykristallinem β -Yttrium sowie die durch Wasserstoffzugabe bewirkte Dehnung ε_0 nach [27, 28], das nach dem eindimensionalen Modell berechnete Biaxialmodul M , die berechnete Spannung σ und die dann für einen eingespannten Film erwartete Gesamtdehnung ε_{zz} .

E^a [GPa]	ν^a	M [GPa]	$\Delta\sigma_{xx}/X_H$ [GPa/ X_H]	$\Delta\sigma_{xx}$ [GPa]	$\frac{\varepsilon_0}{X_H}^b$	$\frac{\varepsilon_{zz,\text{total}}}{X_H}$
139	0,256	187	+ 1	+ 0,1	- 0,00557	- 0,0094

^a Beattie [75].

^b Daou and Vajda [27, 28].

bei Verwendung der elastischen Konstanten [72] bzw. [71].

Im (α -Y+ β -YH₂)-Zweiphasengebiet summieren sich die Beiträge der Spannungen in den beiden Phasen. Während die α -Phase eine hexagonale Kristallstruktur besitzt und [0002]-z-achsantexturiert ist, ist die β -Phase kubisch flächenzentriert mit einer der [0002]-z-achsantexturiert Orientierung der hexagonalen Phase korrespondierenden [111]-z-Achsantexturierung. Beattie [75] gibt elastische Konstanten von massivem polykristallinem isotropem YH₂ an. Sie sind in Tab. 4.4 zusammen mit den nach dem eindimensionalen Modell unter Verwendung der Formeln (4.16), (4.13) sowie (4.8) berechneten Spannungen und Dehnungen aufgeführt.

Die Gitterparameter der drei Phasen des Y-H-Systems sind in Tab. 4.5 zusammengefasst. Die nächsten Nachbarabstände in Schichtebene unterscheiden sich. Bei dem Übergang von α -YH _{δ} zu β -YH_{2+ δ} vergrößert sich das Volumen/Yttriumatom. Dabei dehnt sich das Gitter, anders als im Fall des Übergangs von β -YH_{2+ δ} zu γ -YH_{3- δ} , sowohl in der (0002)- bzw. (111)-Ebene als auch in der vertikalen Richtung, wie aus Tab. 4.5 ersichtlich. Der nächste laterale Nachbarabstand beträgt im Fall

Tabelle 4.5: Strukturelle Daten der α -, β - und γ -YH_x-Phasen.

	α -Y ^a	β -Y ^b	γ -Y ^c
Struktur	hcp	fcc	hcp
Gitterparameter a	3,664 Å	3,684 Å	3,672 Å
Gitterparameter c	5,794 Å	6,015 Å	6,657 Å
Volumen/Atom	33,7 Å ³	35,4 Å ³	38,6 Å ³

^a Juckum [73], $x = 0,22$ H/Y.

^b Juckum [73], $x = 2$ H/Y, $a = a_{fcc}/\sqrt{2}$, $c = 2 a_{fcc}/\sqrt{2}$.

^c Forker et al. [76], $x = 3$ H/Y.

des hexagonalen α -YH _{δ} $r_{NN,\alpha} = a_\alpha = 3,664$ Å [73]. Massives β -YH_{2+ δ} hat nach Juckum [73] den Gitterparameter $a_\beta = 5,2085$ Å. Daraus ergibt sich der nächste Nachbarabstand in der (111)-Ebene $r_{NN,\beta} = \frac{a_\beta}{\sqrt{2}} = 3,684$ Å.

Aufgrund des Unterschiedes in dem bezüglich der Schichtebene lateralen Nächstennachbarabstand ist eine Zunahme der kompressiven Spannung zu erwarten. Unter Annahme idealen Verhaltens kann die Spannung mittels Glg. (4.16) und unter Verwendung des Hebelgesetzes abgeschätzt werden. Die vergleichsweise kleine Ausgangsspannung wird dabei im Folgenden zu Null gesetzt. Im (α -YH _{δ} + β -YH₂)-Zweiphasengebiet ergibt sich nach dem eindimensionalen Modell ein Spannungsanstieg

$$\frac{\Delta\sigma_{3,\alpha\rightarrow\beta}}{X_H} = -0,6 \text{ GPa}/X_H, \quad (4.60)$$

bzw. ein Nettospannungsanstieg im Zweiphasengebiet von - 1 GPa.

Im Bereich der β -YH₂-Phase beträgt der nach dem eindimensionalen Modell berechnete Spannungsanstieg nach Glg. (4.16) und der Daten von Juckum [73]

$$\frac{\Delta\sigma_{3,\beta}}{X_H} = +1 \text{ GPa}/X_H. \quad (4.61)$$

Hierbei ist zu beachten, dass der berechnete Spannungsanstieg positiv ist. YH_{2+ δ} verhält sich im Vergleich zu den meisten Materialien bei Beladung mit Wasserstoff ungewöhnlich. Es zeigt aus elektronischen Gründen keine Gitterexpansion, sondern im Gegenteil eine Gitterkontraktion. Im Fall von Spannungsmessungen an dünnen haftenden Schichten sollte sich dies durch die Entstehung von Zugspannungen bemerkbar machen. Dabei existiert die β -Phase des Y-H-Systems nach Vajda [77] im Konzentrationsbereich $1,99 \text{ H/Y} \leq 2,10 \text{ H/Y}$.

Der an massiven Proben gemessene Gitterparameter verringert sich von $a_{\beta,fcc} = 5,2085$ Å auf $a_{\beta,fcc} = 5,2056$ Å bei Raumtemperatur [27, 28]. Das Gitter kontrahiert mit $\varepsilon_0 = -0,0056 \cdot X_H$. Nach Glg. (4.13) ergibt sich für den haftenden Film die Dehnung, bzw. in diesem Fall Kontraktion,

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{3,\beta} &= -0,0038 \cdot X_H, \\ \varepsilon_{3,\beta} &= \varepsilon_{0,\beta} + \Delta\varepsilon_{3,\beta} = -0,0094 \cdot X_H \end{aligned} \quad (4.62)$$

in Normalenrichtung zur Schichtebene (s. auch Tab. 4.4).

Im Fall des (β -YH_{2+ δ} + γ -YH_{3- ζ})- Zweiphasengebiets zeigt ein Vergleich der nächsten Nachbarabstände, wie sie in massiven Proben gefunden worden sind [73, 76], dass diese in der (111)- bzw. (0001)-Ebene beim Übergang von der kubisch flächenzentrierten β -Phase zur hexagonalen γ -Phase abnehmen. Zwar nimmt das Volumen pro Y-Atom zu (s. Tab. 4.5), jedoch ergibt sich für das Trihydrid des Yttriums mit den Gitterparametern $a = 3,672 \text{ \AA}$ und $c = 6,657 \text{ \AA}$ ein sehr großes c/a -Achsenverhältnis mit $c/a = 1,813$ im Vergleich zu $c/a = 1,571$ im Fall des α -Y ($c/a = 1,633$ im Idealfall dichtester Kugelpackung). Das Trihydrid ist somit im Vergleich zum Dihydrid sehr stark in Richtung der c -Achse gestreckt und in der durch die Vektoren a und b aufgespannten Ebene gestaucht. Im Fall idealhafter (111)- bzw. (0001)-Filme sind daher bei der Wasserstoffbeladung in diesem Konzentrationsbereich Zugspannungen zu erwarten.

Dahingegen werden bei der H-Beladung der Trihydrid-Reinphase in Folge einer Volumenausdehnung wiederum Druckspannungen erwartet.

Der gesamte zu erwartende Spannungsverlauf ist in Abb. (4.3) skizziert. Die eingezeichneten Phasengrenzen sind dem Phasendiagramm des massiven Yttriums, s. Abb. (2.4), entnommen.

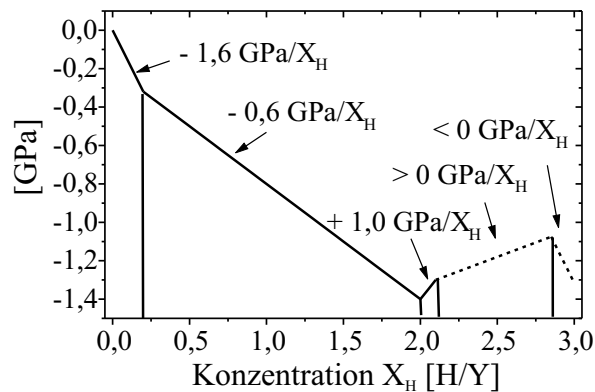


Abbildung 4.3: Lateraler Spannungsverlauf bei der H-Beladung von haftenden (0001)Y-Filmen, wie er sich nach dem eindimensionalen Modell ergibt. Dabei wird angenommen, dass weder plastische Prozesse zur Relaxation auftreten, noch die β - γ -Umwandlung durch eine kinetische Barriere behindert wird. Für die H-induzierte Dehnung des Y-Trihydrids wurden keine Daten gefunden. Auch wurde nur eine Abschätzung für eine obere Grenze für den Kompressionsmodul des Trihydrids [78] bzw. eine ab-initio-Berechnung des Kompressionsmoduls [79] gefunden, jedoch keine weiteren Daten über elastische Konstanten (insbesondere den Biaxialmodul oder die Poissonzahl in den entsprechenden Richtungen) gefunden. Daher ist der Verlauf im ($\beta + \gamma$)-Zweiphasengebiet und in der γ -YH_{3- ζ} -Reinphase gestrichelt abgebildet.

Tabelle 4.6: Elastische Konstanten [70] und Gitterparameter [80] sowie der nach Glg. (4.43) für eine (111)-Orientierung berechnete Biaxialmodul M von Pd.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	M	Gitterparameter
	[GPa]				[Å]
Pd	221	171	70,8	283	3,890
PdH _{0,15}					3,894
PdH _{0,60}					4,025
PdH _{0,66}	210,9	156,6	63,4	256	

4.3.3 Einfluss der Pd-Deckschicht auf die Spannungsmessungen

Da sowohl die Nb- als auch die Y-Filme eine [111]-texturierte Pd-Deckschicht von 20 - 30 nm Dicke besitzen, die bei genügend hohem H-Partialdruck ein Hydrid ausscheidet und sich bei der Beladung mit Wasserstoff ebenfalls ausdehnt, trägt auch der Pd-Film zu einer Verkrümmung des Substrats bei, welche dann gemessen wird. Die Spannungen in einem solchen Film werden im Folgenden nach oben abgeschätzt. In Tabelle 4.6 sind die elastischen Konstanten von Pd nach [70] und Gitterparameter nach [80] aufgeführt. Für das Durchschreiten des Zweiphasengebiets gilt mit den Werten aus Tab. 4.6 $\varepsilon_0 = 0.034$. Unter Verwendung dieser Werte sowie Glg. (4.43) folgt für einen haftenden (111)-orientierten Pd-Film

$$\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = -8,7 \text{ GPa} \quad (4.63)$$

als obere Grenze, da die Abwesenheit plastischer Prozesse im Modell angenommen wird, für die Zunahme der Kompressionsspannung.

Chapter 5

Niob-Schichten

Bisherige Messungen an dünnen Nb-Schichten haben gezeigt, dass das Nb-H-Phasendiagramm des dünnen Films sich deutlich von dem massiver Proben unterscheidet. So haben Untersuchungen von Laudahn [14] gezeigt, dass die $(\alpha, \alpha+\beta)$ -Phasengrenze von $X_H = 0,06$ H/Nb in massiven Proben auf etwa $X_H \approx 0,2$ H/Nb in nanokristallinen Schichten auf hartem Substrat verschoben ist. Laudahn vermutet, dass dies auf die hohen Spannungen in den Filmen zurückzuführen ist, die aufgrund der geringen Korngrößen der untersuchten nanokristallinen Filme nur schwach durch Bildung von Misfitversetzungen abgebaut werden können, s. Abschnitt 2.2.2.1. Song et al. [10] finden an durch Molekularstrahlverfahren hergestellten epitaktischen Schichten eine schichtdickenabhängige Absenkung der kritischen Temperatur des $(\alpha-\alpha')$ -Übergangs in 32 nm bis 520 nm dicken (110)-orientierten Nb-Filmen auf $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Substraten, was die Autoren im Unterschied zu Laudahn als “finite size”-Effekte deuten.

Wenn die Veränderungen im H-Nb-Phasendiagramm in dünnen nanokristallinen Nb-Schichten tatsächlich auf Spannungen in den Filmen zurückzuführen sind, so sollten auch epitaktische Schichten, deren Schichtdicke auch bei hohen Spannungen kleiner ist als die kritische Schichtdicke für die Bildung von Misfitversetzungen, deutlich verschobene Phasengrenzen des Nb-H-Phasendiagramms bei Raumtemperatur aufweisen. Andererseits sollten dünne Nb-Filme, die nahezu spannungsfrei auf einem weichen Substrat deponiert wurden, bei der Beladung mit Wasserstoff keine merkliche Verschiebung der Phasengrenzen zeigen. Handelt es sich jedoch primär um “finite size”-Effekte, die die Verschiebung der Phasengrenzen verursachen, so sollten auch bei derartigen Proben deutlich verschobene Phasengrenzen auftreten.

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse von *in situ* zur elektrochemischen H-Be- bzw. -entladung bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgenuntersuchungen an epitaktischen und nanokristallinen Nb-Schichten dargestellt. Ziel dieser Messungen ist es herauszufinden, was tatsächlich zur Veränderung des Nb-H-Phasendiagramms bzw. der Phasengrenzen bei dünnen Nb-Schichten im Vergleich zu massiven Proben führt.

5.1 Phasenumwandlungen in dünnen Nb-H-Schichten bei Raumtemperatur

5.1.1 Epitaktische Nb-Schichten auf $[11\bar{2}0]$ -z-orientierten Saphir-Substraten

Epitaktische Schichten zeichnen sich dadurch aus, dass Versetzungen nahezu ungehindert durch das Gitter laufen können. Spannungen, die in solchen Filmen auftreten, können durch die Bildung von Misfitversetzungen leicht abgebaut werden. Glg. (2.5) gibt die kritische Schichtdicke zur Bildung von vollständigen 90° -Misfitversetzungen, deren Burgersvektor in der Ebene der Film-Substrat-Grenzfläche liegt und senkrecht auf der Versetzungslinie steht, nach den Gleichgewichtsmodellen von van der Merwe [39, 40, 41] und Matthews et al. [42, 43, 44, 45] an. Diese M-Versetzungen haben nach den Gleichgewichtsmodellen die geringste kritische Schichtdicke. Für den Fall der H-Beladung dünner Schichten lässt sich demgemäß auch für eine gegebene Schichtdicke eine kritische H-Konzentration $c_{H,krit}$ angeben, s. hierzu auch Pundt et al. [81]. Es ergibt sich durch Umformung von Glg. (2.5) für die kritische Konzentration

$$X_{H,krit.} = \frac{b}{8\pi h \varepsilon_0 (1 + \nu)} \ln \frac{\alpha h}{r_c}. \quad (5.1)$$

Hierbei ist der Misfitparameter f gegeben durch $f = \varepsilon_{0,Nb} \cdot X_H = 0,058 \cdot X_H$, s. Glg. 4.52, die Poissonzahl von Nb ist $\nu_{Nb} = 0,387$ [82], die numerische Konstante α wird wie in der Literatur üblich 1 gesetzt, für den Radius des Versetzungskernes r_c wird die Länge des Burgersvektors $|\vec{b}|$ gesetzt. Der genaue Energiebeitrag des Versetzungskernes kann nur mittels atomistischer Simulationen, die hier nicht durchgeführt worden sind, bestimmt werden. Grier et al. [83] haben in epitaktischen $[110]$ -orientierten Nb-Filmen Misfit-Versetzungen gefunden, welche reine Stufenversetzungen waren, so dass Glg. (2.5) anwendbar ist. Die Burgersvektoren der Misfitversetzungen sind $\vec{b}_1 = 1/2[\bar{1}11]$ und $\vec{b}_2 = 1/2[1\bar{1}1]$. Die Linienrichtungen der Misfitversetzungen sind $[\bar{1}1\bar{2}]$ sowie $[\bar{1}12]$. $|\vec{b}|$ ist also gegeben durch $|\vec{b}| = 1/2 |\langle 111 \rangle| \approx 1,4 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich nach der Gleichgewichtstheorie der in Abb. 5.1 als durchgezogene Linie dargestellte Verlauf.

Da die Messungen in unserem Fall bei RT durchgeführt worden sind, ist zu erwarten, dass die kritischen Konzentrationen für die Spannungsrelaxation durch Bildung von Misfitversetzungen bei der H-Beladung dünner Nb-Schichten aufgrund kinetischer Barrieren zu höheren Werten verschoben sind (in Abb. (5.1) als gepunktete Linie dargestellt).

Messungen von Laudahn [14] an einer 200 nm dicken epitaktischen durch das MBE-Verfahren hergestellten Nb-Schicht auf Saphir zeigen in der Lage der Phasengrenzen bei der H-Beladung keinen Unterschied zu massiven Proben. Die Annahme, dass Spannungen für die Verschiebung der Phasengrenzen in dünnen Nb-Schichten eine wesentliche Rolle spielen, lässt erwarten, dass auch epitaktische Nb-Schichten bei der H-Beladung verschobene Nb-H-Phasengrenzen zeigen sollten, wenn die Schichtdicke genügend klein ist, so dass die Spannungsrelaxation durch

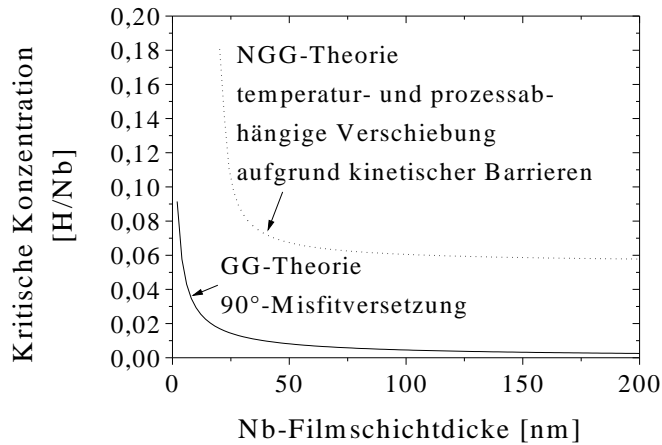


Abbildung 5.1: Kritische H-Konzentration für das Einsetzen plastischer Relaxation durch die Bildung von Misfitversetzungen in Nb-Schichten bei der H-Beladung. Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf der nach Glg. (5.1) berechneten kritischen Schichtdicke an. Die gepunktete Linie zeigt den tatsächlich erwarteten Verlauf bei Berücksichtigung kinetischer Barrieren bei der Bildung von Misfitversetzungen an.

den Mechanismus der Bildung von Misfitversetzungen nicht möglich ist.

Um dies zu untersuchen, wurden bei $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Argonionenstrahlputterdeposition 100 nm, 35 nm und 25 nm dicke Nb-Schichten auf Saphirsubstraten hergestellt.

In Abb. 5.2 ist die (110)-Polfigur einer der 100 nm dicken Nb-Schichten aufgetragen. Bei $\Psi = 60^\circ$ sind wie für einen Einkristall erwartet vier Reflexe bei Drehung

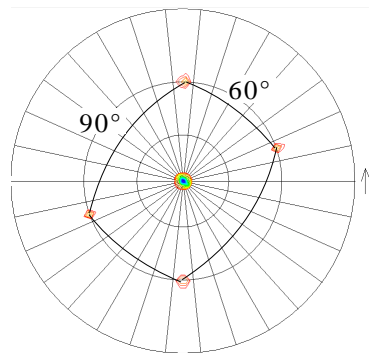


Abbildung 5.2: Polfigur einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht auf einem Saphirsubstrat in Wulfscher Darstellung. Die konzentrischen Kreise liegen bei $\Psi = 30^\circ$, $\Psi = 60^\circ$ und $\Psi = 90^\circ$.

um jeweils $\Delta\Phi = 70,5^\circ$ bzw. um $\Delta\Phi = 109,5^\circ$ um die ursprüngliche $[110]$ -Achse zu erkennen. Die Winkel zwischen den verschiedenen (110)-Ebenen betragen somit nur $\chi = 60^\circ$ und 90° , wie es für epitaktische Nb-Schichten erwartet wird, s. Abb. 5.2.

Die 35 nm dicken Nb-Schichten besitzen ebenfalls sowohl aus der Schichtebene heraus als auch in der Schichtebene eine scharfe (110)-Textur. Bei der Verkipfung der Probe um $\psi = 60^\circ$ zeigen sich Intensitätsmaxima jedoch jeweils schon bei $\Delta\phi = 60^\circ$ wie im Fall der 25 nm dicken Nb-Schicht, deren Polfigur in Abb. 5.3 dargestellt ist. Eine derartige Textur lässt sich aus drei verschiedenen jeweils um $\Delta\phi = 60^\circ$ gegeneinander verschobenen Domänen aufbauen.

Ebenso zeigten die 25 nm dicken Nb-Schichten eine scharfe Textur sowohl in der Schichtebene als auch in der Normalenrichtung zur Schichtebene, s. Abb. 5.3. Allerdings erscheinen bei dieser Probe noch ausgeprägter als bei der 35 nm

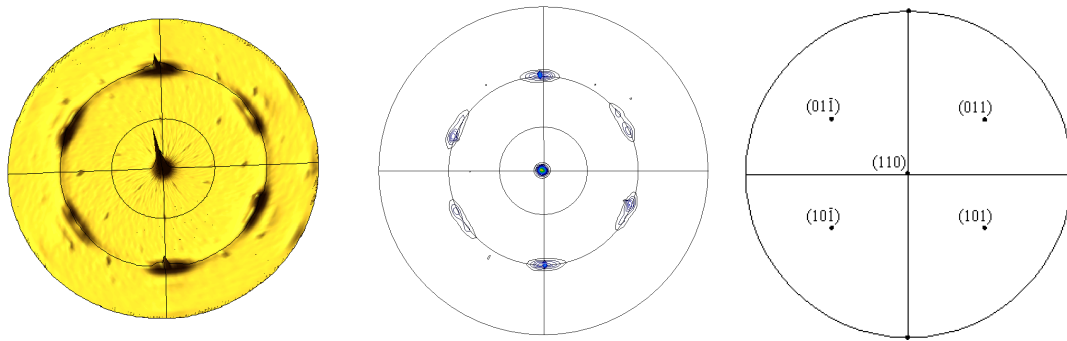


Abbildung 5.3: (110)-Polfigur einer 25 nm dicken Nb-Schicht.

dicken Schicht bei einer Verkippung $\psi = 60^\circ$ nicht nur bei Rotation der Probe um $\Delta\phi = 70,5^\circ$ und $109,5^\circ$ Nb(110)-Reflexe, wie es für einen einkristallinen Film mit jeweils um 60° und 90° gegeneinander verdrehten (110)-Ebenen zu erwarten wäre, sondern jeweils bereits bei $\Delta\phi = 60^\circ$ Doppelreflexe. Wie oben bereits erwähnt, kann eine solche Textur aus drei verschiedenen Kristallorientierungen bzw. Domänen aufgebaut werden. Dies ist in Abb. 5.4 dargestellt. Die Tatsache, dass vor allem in

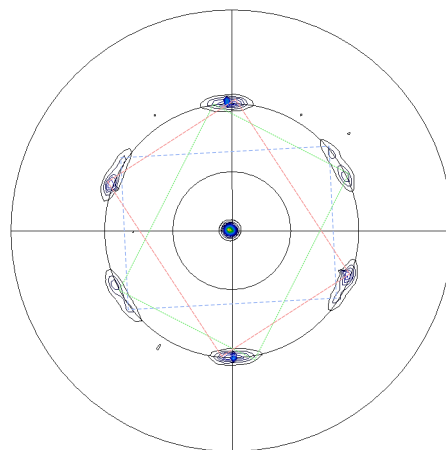


Abbildung 5.4: Zusammensetzung des Films aus drei jeweils um $\Delta\phi = 60^\circ$ gegeneinander gedrehten Domänen. Durch eine dick gestrichelte Linie sind die Reflexe markiert, die zur dominierenden Kristallorientierung gehören.

dem 25 nm dicken Nb-Film in den lateralen Richtungen drei Kristallorientierungen vorliegen, von denen eine dominiert, die zwei anderen aber im 35 nm Film noch schwächer zu erkennen sind und schließlich bei dem 100 nm dicken Nb-Film nur noch teilweise in logarithmischer Auftragung zu erahnen sind, lässt die in Abb. 5.5 dargestellte Struktur des Films vermuten. Demnach bilden sich beim Schichtwachstum anfangs [110]-z-texturierte Körner mit den drei unterschiedlichen jeweils um 60° gegeneinander verdrehten *in-plane* Kristallorientierungen aus. Beim weiteren Schichtwachstum beginnen Körner mit einer bestimmten Orientierung auf Kosten der anderen weiter zu wachsen, so dass bei zunehmender Schichtdicke nur noch diese übrigbleiben. Nach Gutekunst et al. [84] besetzen die Nb-Atome der ersten Lage von (110)-z-texturierten epitaktischen Nb-Schichten auf $(11\bar{2}0)$ -orientiertem Al_2O_3 die Plätze des Aluminium-Untergitters und setzen somit dieses fort, s. Abb. 5.6.

Abb. 5.7 zeigt die $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche des Saphirsubstrates. Die Sauerstoffatome liegen dabei oben. Nach Gutekunst et al. [84] sitzen die Nb-Atome auf den in

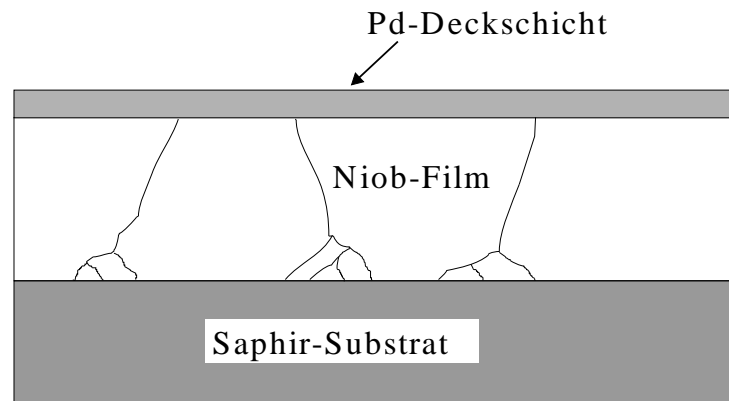


Abbildung 5.5: Schichtaufbau der “epitaktischen” Filme. Anfänglich werden auch Körner gebildet, die entgegen der idealen Film-Substrat Orientierungsbeziehung $[1\bar{1}2]_{\text{Nb}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ um 60° verdreht sind. Beim weiteren Schichtwachstum jedoch wächst der Film in idealer Orientierungsbeziehung zum Substrat weiter.

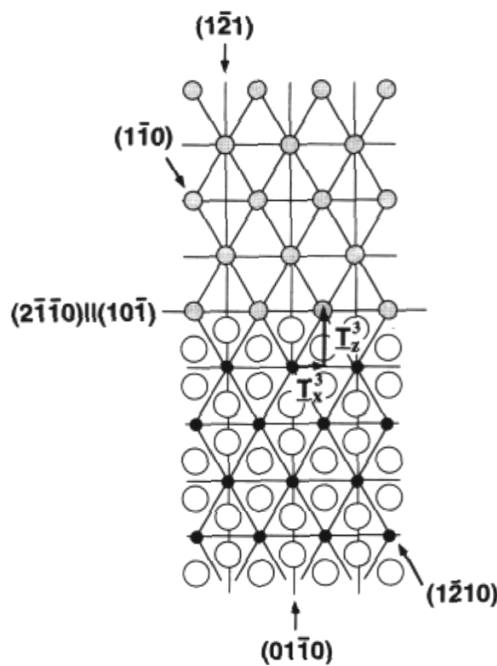


Abbildung 5.6: Modell für die atomare Struktur der $(110)_{\text{Nb}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Grenzfläche nach Gutekunst [84]. O-Atome sind dabei durch große ungefüllte Kreise, Nb-Atome durch kleine ungefüllte Kreise und Al-Atome durch kleine schwarz gefüllte Kreise dargestellt. Die Zeichenebene entspricht dabei einer (111) -Ebene des Niobgitters bzw. der (0001) -Ebene des Saphirs.

z-Richtung fortgesetzt gedachten Al-Untergitter-Plätzen des Al_2O_3 -Substrats. Die energetisch günstigste Möglichkeit für die Anordnung der Nb-Atome ist in Abb. 5.7 durch ein in schwarz eingezeichnetes Rechteck dargestellt. Dabei sitzen wie beim Al vier Nb-Atome auf den Kanten des Rechtecks und eines in der Mitte. Bei Drehung um jeweils 60° ergeben sich zwei weitere Möglichkeiten (graue Linien in Abb. 5.7). Dabei tritt jedoch eine starke Verzerrung des Gitters auf, so dass im Fall der um 60° verdrehten Orientierungsbeziehungen eine größere Verzerrungsenergie aufzuwenden ist. Dies könnte erklären, warum Körner mit diesen Kristallorientierungen bei dickeren Schichten in den Texturmessungen kaum noch sichtbar werden.

Die Schichtdicken der 25 nm und der 35 nm dicken Filme wurden mittels

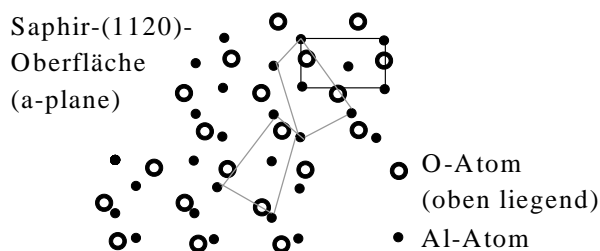


Abbildung 5.7: Möglichkeit der Anordnung der Nb-Atome, die nach Angaben von Gutekunst et al. [84] die fortgesetzt gedachten Positionen des Al-Gitters besetzen, auf der (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche des Saphirs. Die stabilste Orientierungsbeziehung ist durch ein schwarzes Rechteck gekennzeichnet. Die Orientierungsbeziehungen, bei denen das Nb-Gitter dagegen um 60° verdreht wächst, sind durch graue, stark verzerrte Rechtecke markiert. Anordnung der Aluminium- und Sauerstoffatome ist [60] entnommen.

Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt. Die Schichtdicken der 100 nm dicken Schichten wurden mittels Profilometrie bestimmt. Im Fall der 100 nm dicken Nb-Schicht und der 35 nm dicken Nb-Schicht wurden nicht nur die *out-of-plane*-Dehnungen bestimmt, sondern zusätzlich die Dehnungen bei einer Verkippung der Probe um $\Psi = 60^\circ$ gemessen, um die *in-plane*-Dehnungen ebenfalls berechnen zu können. Dies erlaubt Rückschlüsse darauf, inwieweit plastische Prozesse zur Relaxation der durch die H-Beladung in den Filmen induzierten Spannungen schon vor Erreichen der ($\alpha, \alpha + \beta$)-Phasengrenze auftreten.

5.1.1.1 100 nm dicke epitaktische Nb-Schichten

In Abb. 5.8 a sind die (110)-Netzebenenabstände in Normalenrichtung zur Schichtebene, in Abb. 5.8 b die bei einer Verkippung der Probe um $\Psi = 60^\circ$ gemessenen (110)-Netzebenenabstände, aufgetragen.

Bis zu der Konzentration $X_H = 0,08$ H/Nb nimmt der *out-of-plane*-Netzebenenabstand der α -Phase bei H-Zufuhr zu. Danach bleibt er konstant mit $d_{110} = 0,236$ nm. Bei $X_H = 0,06$ H/Nb beginnt die Ausscheidung der α' - bzw. der β -Phase. Der Netzebenenabstand der Nb-Hydridphase bleibt bis zum Ende des Zweiphasengebiets bei der H-Konzentration $0,6 < X_H < 0,7$ H/Nb konstant. Erst nachdem das Nb vollständig in der Hydridphase ist, dehnt sich auch hier der Gitterparameter infolge der H-Beladung. Die bei $\Psi = 60^\circ$ gemessenen Nb(110)-Netzebenenabstände, die in Abb. 5.8 b dargestellt sind, zeigen ebenfalls einen neuen Reflex bei der Konzentration $X_H = 0,08$ H/Nb, s. auch Abb. 5.10 b. Aus den gemessenen (110)-Netzebenenabständen der unbeladenen Probe von $d_{110,0^\circ} = 0,2347$ nm und $d_{110,60^\circ} = 0,2334$ nm kann gemäß

$$d_{in-plane} = \sqrt{\left(\frac{d_\psi^2 - \cos^2 \psi \cdot d_{out-of-plane}^2}{\sin^2 \psi} \right)} \quad (5.2)$$

mit $\psi = 60^\circ$ auf den lateralen (110)-Netzebenenabstand $d_{in-plane} = 0,2330$ nm (0,2334 nm in massivem Nb [80]) geschlossen werden. Die Probe ist vor Beginn der Beladung geringfügig druckverspannt, s. hierzu auch Abb. 5.10 a. Bei H-Zufuhr zeigt sich in Abb. 5.8 a mit $\varepsilon_{\alpha,0^\circ} = 0,11 / X_H$, s. Abb. 5.9, verglichen

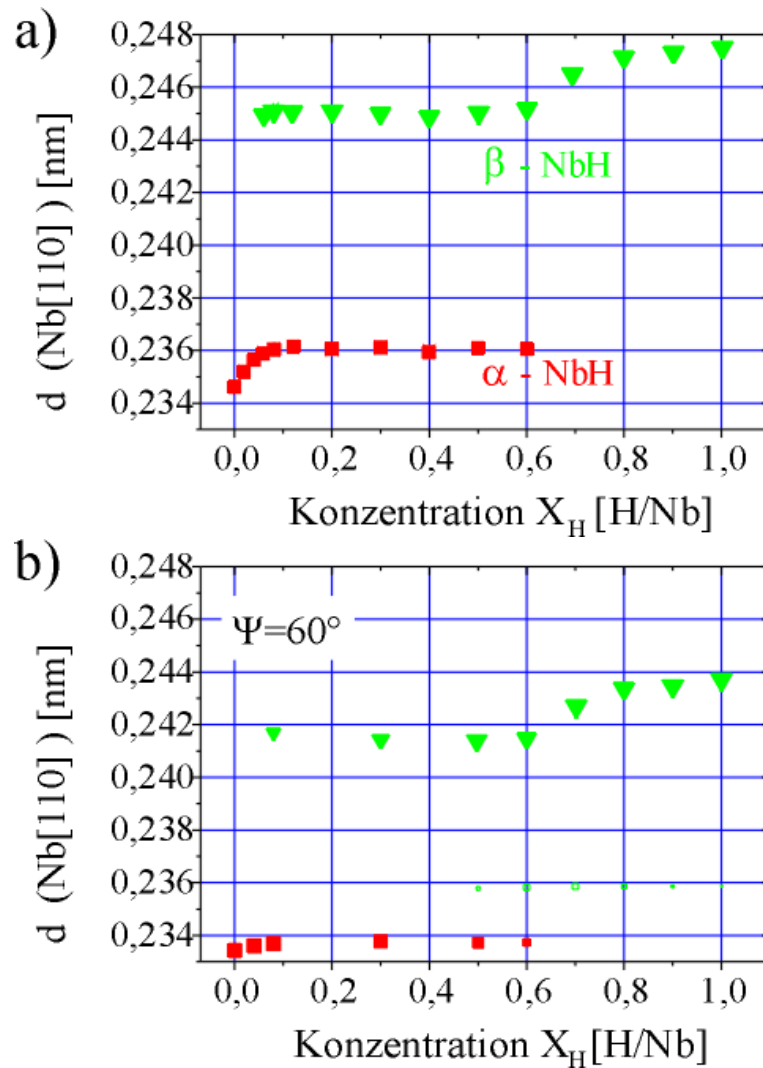


Abbildung 5.8: [110]-Netzebenenabstand einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht bei a) $\Psi = 0^\circ$ (out-of-plane-Messung), b) $\Psi = 60^\circ$ -Verkippung. Die Messdaten, die der α' - bzw. β -Phase zugeordnet werden sind grün dargestellt. Die Reflexe der α -Phase bilden bei $\Psi = 60^\circ$ bei Konzentrationen $X_H > 0,4$ H/Nb Schultern. Die diesen Schultern zuzuordnenden Netzebenenabstände haben den Wert $d_{(110)} \approx 0,236$ nm und sind als kleine hohle Quadrate in (b) eingezeichnet. α' - oder β -Ausscheidungen, deren laterale Spannungen, die aufgrund der Haftbedingungen auf dem harten Substrat bei Wasserstoffbeladung aufgebaut werden, in Beobachtungsrichtung nicht relaxiert sind, hätten, wie im Text gezeigt wird, bei $\Psi = 60^\circ$ einen derartigen Netzebenenabstand.

mit $\varepsilon_{\alpha, \text{massives Nb}} = 0,058 / X_H$ in massivem Nb und mit dem idealen Wert nach dem eindimensionalen Modell $\varepsilon_{\alpha, \text{massives Nb}} = 0,13 / X_H$, eine sehr große relative Expansion des Nb(110)-Netzebenenabstands in Normalenrichtung zur Schichtebene. Das Dehnungsverhalten wird hier also sehr gut durch das eindimensionale Modell beschrieben. Die bei der Verkippung der Probe um $\Psi = 60^\circ$ gemessene relative Expansion des Nb(110)-Netzebenenabstands von $\varepsilon_{\alpha, 60^\circ} = 0,02 / X_H$ ist damit verglichen sehr gering.

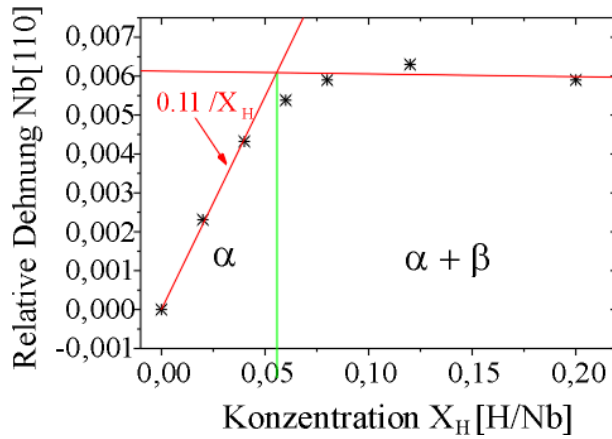


Abbildung 5.9: Relative Dehnung ε einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht bei Wasserstoffbeladung innerhalb der α -Phase.

Die folgende Betrachtung zeigt, dass die bei $\Psi = 60^\circ$ gemessene Ausdehnung des [110]-Gitterparameters vollständig auf die bei $\Psi = 0^\circ$ gemessene *out-of-plane*-Ausdehnung zurückzuführen ist. Aus ihr kann also nicht auf eine Ausdehnung der *in-plane* Gitterparameter und damit auf plastische Prozesse im Bereich der α -Phase geschlossen werden, was auch aus der großen relativen Dehnung in vertikaler Richtung zur Schichtebene, s. Abb. 5.9, hervorgeht, die in sehr guter Näherung durch das in Kapitel 4 vorgestellte eindimensionale Modell beschrieben werden kann. Die Messdaten zeigen folglich keine Hinweise für die Existenz plastischer Prozesse, die zu einer Spannungsrelaxation führen, bei Konzentrationen $X_H < 0,06$ H/Nb. Unter der Annahme, dass $d_{(110),in-plane(\psi=90^\circ)}$ innerhalb der α -Phase konstant ist, folgt aus

$$\varepsilon_\psi = \frac{\sqrt{(\sin^2 \psi \cdot d_{(110),90^\circ}^2 + \cos^2 \psi \cdot d_{(110),0^\circ}^2 \cdot (1 + \varepsilon_{0^\circ})^2)}}{d_\psi} - 1, \quad (5.3)$$

mit $\psi = 60^\circ$ die relative Dehnung $\varepsilon_{60^\circ} = 0,03 / X_H$. Abb. 5.10a und b zeigen unter $\psi = 0^\circ$ - bzw. $\psi = 60^\circ$ -Verkipfung der Probe *in situ* gemessene Diffraktogramme der Probe bei der H-Konzentration $X_H = 0,00$ H/Nb bzw. $X_H = 0,08$ H/Nb.

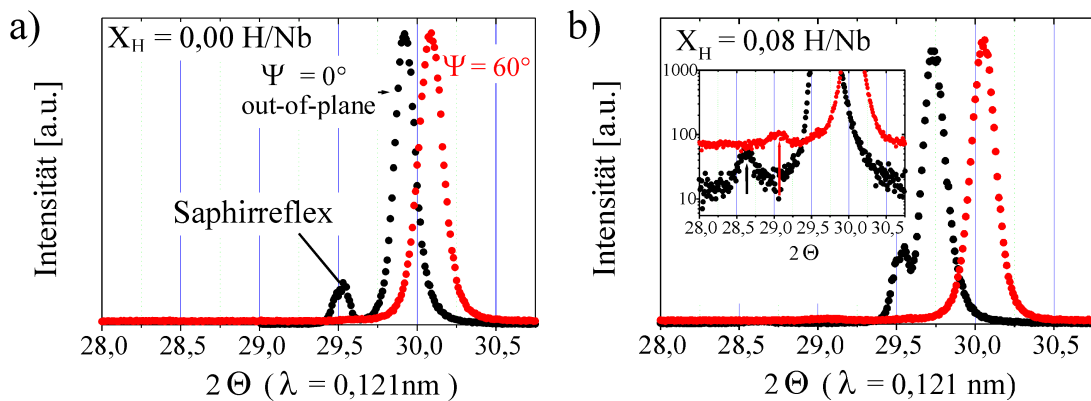


Abbildung 5.10: Röntgendiffraktogramme einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht bei a) $X_H = 0,00$ H/Nb und b) $X_H = 0,08$ H/Nb.

Die Phasenseparation tritt wie im massiven Nb (s. Abschnitt 2.1.1) bei der Konzentration $X_H = 0,06$ H/Nb ein, wie in Abb. 5.11 zu sehen.

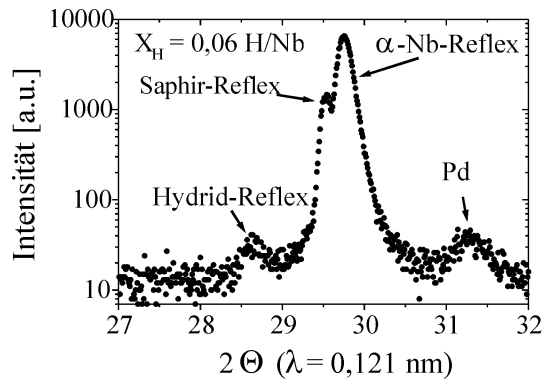


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken gesputterten epitaktischen Nb-Schicht nach der Beladung auf $X_H = 0,06$ H/Nb bei $\Psi = 0^\circ$.

Aus Abb. 5.10b, die zusätzlich zu den *out-of-plane*-Messungen mit $\psi = 0^\circ$ wiederum ein Diffraktogramm, das bei $\psi = 60^\circ$ -Verkippung der Probe aufgenommen worden ist, zeigt, geht in Übereinstimmung mit Spannungsmessungen, die von Laudahn et al. [14, 13] durchgeführt worden sind, hervor, dass die Ausscheidung der Hydridphase wie bei massiven Nb-Proben ([35]) von plastischen Prozessen begleitet ist. Es ist nicht nur ein deutlicher Sprung in der bei $\psi = 0^\circ$ durchgeführten Messung, s. Abb. 5.8 a, sondern ein ebenso deutlicher Sprung des bei $\psi = 60^\circ$ gemessenen (110)-Netzebenenabstands, s. Abb. 5.8 b, zu erkennen. Gemäß Glg. (5.3) kann wiederum aus dem *out-of-plane* ($\psi = 0^\circ$) Gitterebenenabstand die Zunahme des Gitterebenenabstands bei $\psi = 60^\circ$ unter Abwesenheit plastischer Prozesse, d. h. unter der Annahme $\Delta d_{(110),in-plane} = 0$, berechnet werden. Für den *out-of-plane*-Netzebenenabstand $d_{(110),0^\circ} = 0,245$ nm, s. Abb. 5.8, und den oben bestimmten *in-plane*-Netzebenenabstand $d_{(110),90^\circ} = 0,2330$ nm ergibt sich für $\psi = 60^\circ$ gemäß

$$d_\psi = \sqrt{(\sin^2 \psi \cdot d_{(110),90^\circ}^2 + \cos^2 \psi \cdot d_{(110),0^\circ}^2)} \quad (5.4)$$

der Netzebenenabstand $d_{(110),60^\circ} = 0,2361$ nm; nicht jedoch ein Netzebenenabstand von 0,242 nm, welcher dem neuen Reflex in der $\psi = 60^\circ$ -Messung in Abb. 5.10 b zuzuordnen ist. Damit ergibt sich das in Abb. 5.12 skizzierte Bild für die Interpretation der bei $\psi = 60^\circ$ durchgeführten Messungen. (Bei höheren Konzentrationen zeigt sich im Diffraktogramm tatsächlich auch ein sehr kleiner Reflex, der diesem Netzebenenabstand zugeordnet werden kann, s. Abb. 5.8 b, was darauf hinweist, dass bei der Bildung des Hydrids, die entstehenden Spannungen zumindest nicht notwendigerweise in allen lateralen Richtungen abgebaut werden müssen.)

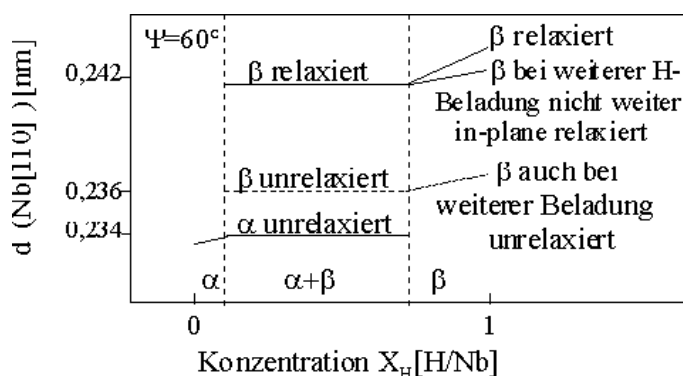


Abbildung 5.12: Interpretation der bei einer Verkippung der Probe um $\Psi = 60^\circ$ gemessenen Diffraktogramme, deren Ergebnisse in Abb. 5.8 dargestellt sind.

Dies zeigt, dass bei der Ausscheidung der Nb-Hydridphase eine laterale Relaxation der Spannungen auftritt. Da bei diesen Proben weder eine Rissbildung, wie im Fall der Nb-Schichten auf Polymersubstraten, noch eine Ablösung der Schichten vom Substrat beobachtet worden ist, ist als Ursache für diese Spannungsrelaxation die Bildung von Misfitversetzungen, s. Abschnitt 2.2.2.1, anzusehen.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass an 100 nm dicken Nb-Filmen in den durchgeführten Röntgenuntersuchungen im Bereich der α -Phase keine Hinweise für eine merkliche Spannungsrelaxation, wie sie insbesondere durch die Bildung von Misfitversetzungen möglich wäre, gefunden werden. Die Dehnungen entsprechen in sehr guter Näherung dem von dem eindimensionalen elastischen Modell unter Ausschluss von plastischen Prozessen vorherbestimmten Werten. Allerdings zeigt sich bei den 100 nm dicken Nb-Schichten noch keine Verschiebung der Phasengrenzen.

5.1.1.2 35 nm dicke “epitaktische” Nb-Schichten

In Abb. 5.13 a und b sind die (110)-Netzebenenabstände bei der Beladung mit Wasserstoff aufgetragen. Wiederum liegen die Netzebenenabstände bei $X_H = 0$ H/Nb sehr nah an dem von massivem Nb bekannten Wert $d_{(110),\text{bulk}} = 0,2334$ nm.

In Abb. 5.13 a ist im Bereich der α -Phase bei $X_H > 0,05$ H/Nb eine Verringerung der Zunahme des Gitterebenenabstands bei der H-Beladung festzustellen. In diesem Konzentrationsbereich konnte mit Hilfe der *in situ* durchgeführten Röntgenmessungen unmittelbar nach Abschalten des Beladungsstroms bei $\psi = 0^\circ$ eine leichte Shift des Peaks zu größeren Winkeln festgestellt werden, s. Abb. 5.14 a und b, was darauf hindeutet, dass in diesem Konzentrationsbereich erste plastische Prozesse auftreten, die zu einer (äußerst geringen, keineswegs vollständigen, wie Abb. 5.13 a und b zeigen) Relaxation der Spannungen führen. In den Messungen bei $\psi = 60^\circ$, s. Abb. 5.13 b, zeigt sich in diesem Bereich jedoch kein verstärkter Anstieg des Netzebenenabstands bei der H-Beladung, was bedeutet, dass das Gitter in der Beobachtungsrichtung vermutlich nicht stark relaxiert.

Bei $X_H > 0,1$ H/Nb wurden größere Beladungsschritte und eine kürzere Messzeit verwendet. Die Expansion bei der H-Beladung ist daraufhin wieder größer.

Abb. 5.15 zeigt die relative Expansion des Nb-Gitters bei $\psi = 0^\circ$. Die relative Dehnung beträgt im Bereich $0,10$ H/Nb $< X_H < 0,26$ H/Nb $\varepsilon = 0,08 / X_H$ und liegt damit genau zwischen dem Dehnungswert im massiven Nb von $\varepsilon_{\text{bulk}} = 0,058 / X_H$ und dem Wert nach dem ein-dim. Modell von $\varepsilon_{\text{ein-dim.}} = 0,13 / X_H$. Die Phasengrenze liegt, verglichen mit der 100 nm dicken epitaktischen Schicht, mit $X_H \approx 0,26$ H/Nb sehr hoch.

Die Abb. 5.16a, b, c und d zeigen die Diffraktogramme der Probe bei den Konzentrationen $X_H = 0,00$ H/Nb, $0,14$ H/Nb, $0,21$ H/Nb und $0,29$ H/Nb, die bei $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 60^\circ$ aufgenommen worden sind. Das Wegdriften des Nb(110)-Reflexes, der bei $\psi = 0^\circ$ aufgenommen worden ist, von dem bei $\psi = 60^\circ$ aufgenommenen Nb(110)-Reflex ist deutlich zu erkennen.

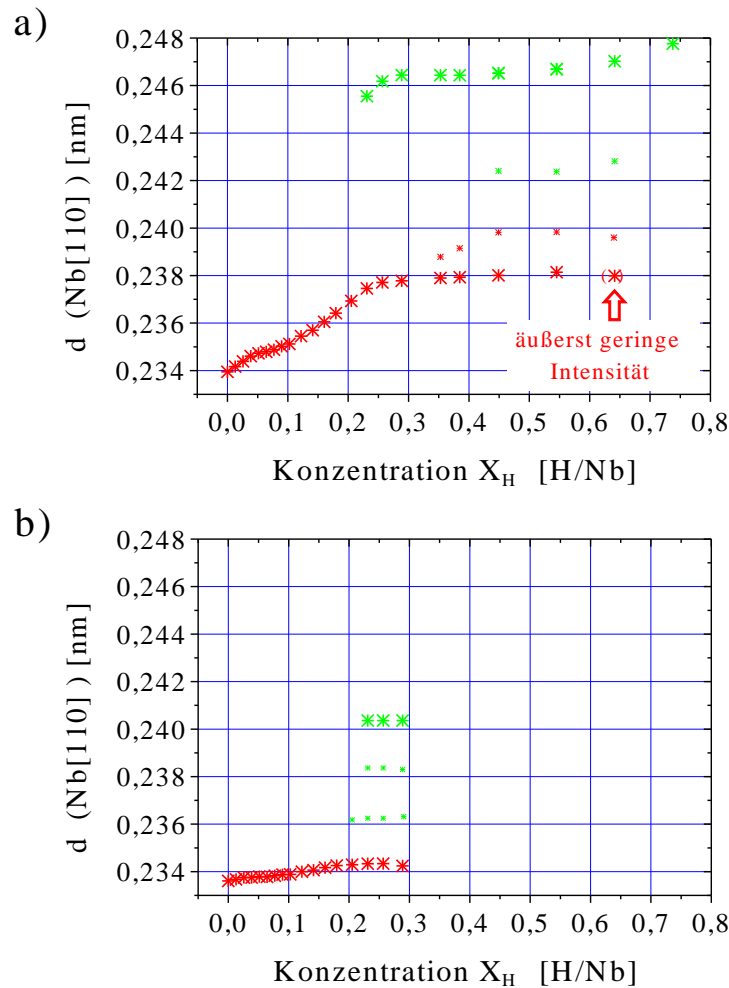


Abbildung 5.13: [110]-Netzebenenabstände einer 35 nm dicken gesputterten “epitaktischen” Nb-Schicht bei der H-Beladung bei a) $\Psi = 0^\circ$ (out-of-plane-Messung), b) $\Psi = 60^\circ$ -Verkipfung. In (a) sind die Netzebenenabstände der α -Phase als große rote Sterne gekennzeichnet. Die Netzebenenabstände der α' bzw. β -Phase sind durch grüne Sterne markiert. Die kleinen Sterne bei $d_{(110)} = 0,240$ nm und $d_{(110)} \approx 0,242$ nm werden den in Abb. 5.5 dargestellten kleineren Körnern zugeordnet, in denen aufgrund ihrer kleinen Größe eine Spannungsrelaxation nochmals erschwert ist und somit noch höhere Spannungen auftreten können. In (b) sind die der α -Phase zuzuordnenden Netzebenenabstände ebenso als große rote Sterne eingetragen. Die der α' - bzw. β -Phase zuzuordnenden Netzebenenabstände sind als grüne Sterne eingetragen. Die kleinen Stern in (b) sind, wie im Text beschrieben, darauf zurückzuführen, dass die bei der Ausscheidung der α' - bzw. β -Phase aufgrund der Haftung auf einem harten Substrat entstehenden lateralen Spannungen in Beobachtungsrichtung teils nicht und teils nicht vollständig durch plastische Prozesse relaxiert sind.

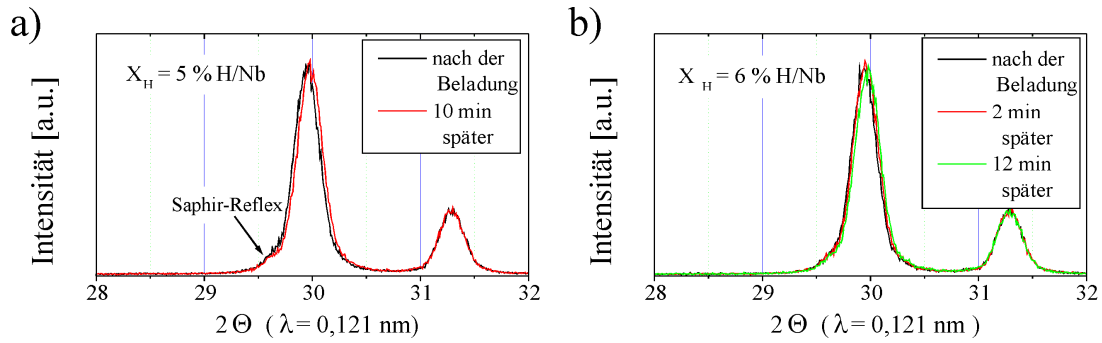


Abbildung 5.14: *Out-of-plane* Diffraktogramme des [110]-Nb-Reflexes einer 35 nm dicken gesputterten “epitaktischen” Nb-Schicht direkt nach der H-Beladung und später bei a) X_H = 0,05 H/Nb und b) X_H = 0,06 H/Nb.

Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen 100 nm dicken Schichten sind bei dieser Probe im (α + α', β)-Zweiphasengebiet auch im Fall der *out-of-plane* - Messungen Schultern in den Hauptreflexen zu erkennen, s. auch Abb. 5.17.

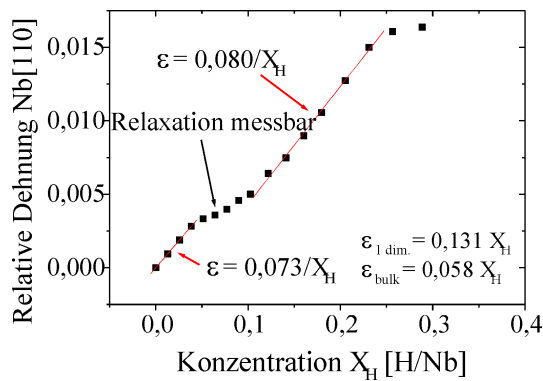


Abbildung 5.15: Relative Dehnung ε einer 35 nm dicken gesputterten “epitaktischen” Nb-Schicht bei Wasserstoffbeladung innerhalb der α-Phase.

Möglicherweise ist dies auf unterschiedlich starke Relaxation in den drei unterschiedlich orientierten Bereichen der Probe zurückzuführen. Da die Intensität der bei der Verkippung $\Psi = 60^\circ$ gemessenen Nb(110)-Reflexe der um 60° gegen die ideale Orientierungsbeziehung, die durch die Parallelität der Kristallrichtungen $[\bar{1}11]_{\text{Nb}}$ und $[0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ festgelegt ist [85], verdrehten Domänen schon im Fall des nur 25 nm dicken Nb-Filme deutlich geringer ist als die der Hauptreflexe, und bei den dickeren Filmen noch weiter abnimmt, folgt, dass der Durchmesser dieser Domänen deutlich kleiner als 25 nm sein muss. Mit abnehmender Korngröße wird die Bildung von Misfitversetzungen jedoch nach der Hall-Petch-Beziehung zunehmend schwieriger. Glg. (2.5) gibt an, wie die kritische Schichtdicke für eine vollständige 90° -Stufenversetzung mit abnehmender Schichtdicke stark zunimmt. Abb. 5.1 zeigt darüberhinaus die aus Glg. (5.1) für auf festem Substrat ideal haftende Nb-Schichten berechnete kritische Konzentration für die Bildung dieser besonders effizienten Misfitversetzungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Aufgrund der starken Zunahme der kritischen Konzentration bei kleinen Schichtdicken kann gefolgert werden, dass in diesen Bereichen der Probe noch weit größere Spannungen auftreten können. Derartig hohe Spannungen können bewirken, dass die Phasenbildung in diesen stark verspannten Bereichen der Probe noch weiter verzögert ist, s.

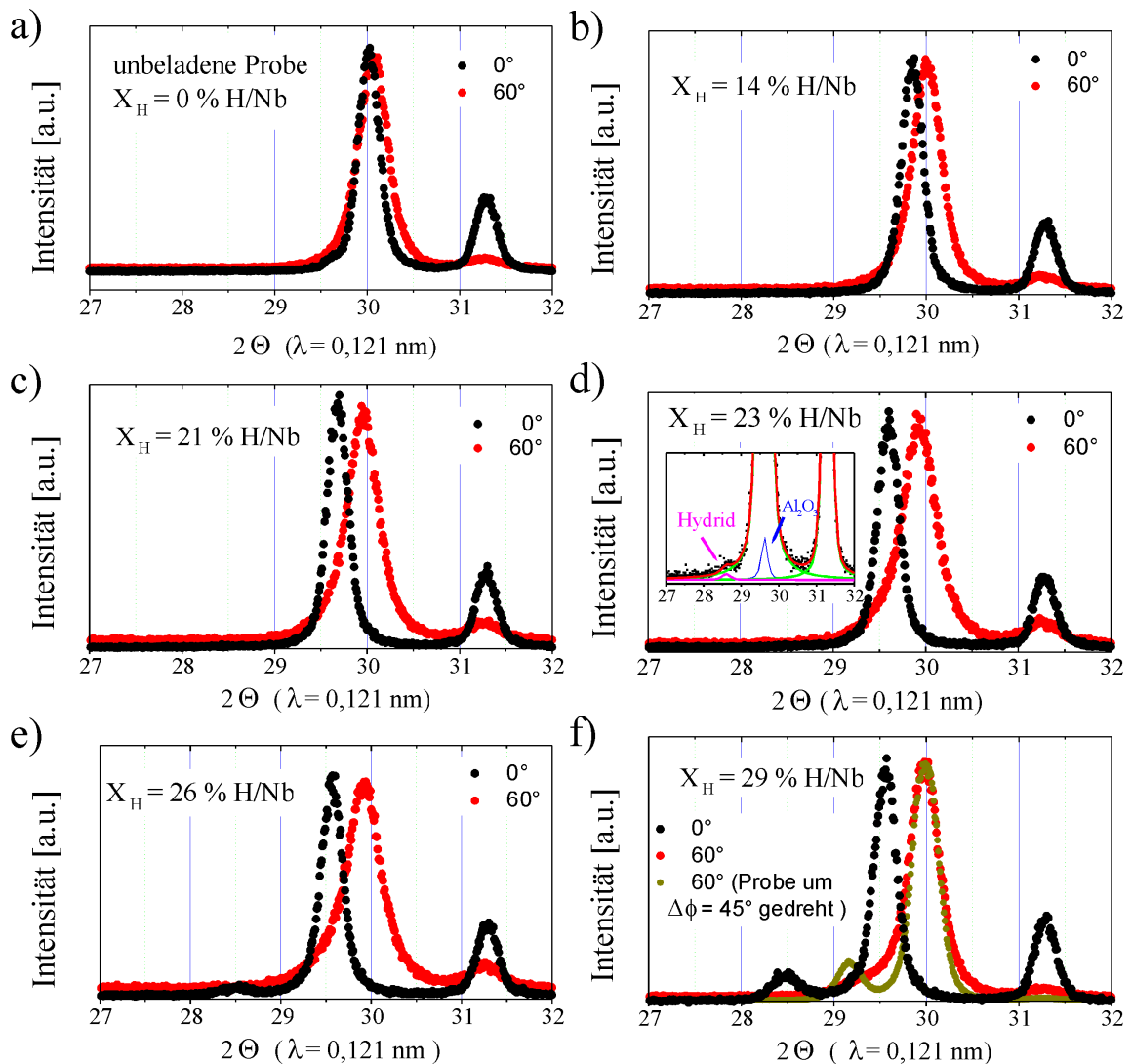


Abbildung 5.16: Diffraktogramme einer 35 nm dicken gesputterten “epitaktischen” Nb-Schicht bei a) $X_{\text{H}} = 0,00$ H/Nb, b) $X_{\text{H}} = 0,14$ H/Nb, c) $X_{\text{H}} = 0,21$ H/Nb, d) $X_{\text{H}} = 0,23$ H/Nb, e) $X_{\text{H}} = 0,26$ H/Nb und f) $X_{\text{H}} = 0,29$ H/Nb, gemessen jeweils bei $\Psi = 0^\circ$ (out-of-plane-Messung, schwarz), und $\Psi = 60^\circ$ -Verkipfung (rot). Bei Drehung der Probe um $\Delta\phi = 45^\circ$ erscheint der Sockel in f) des [110]-Hauptreflexes in der Messung bei $\Psi = 60^\circ$ separiert.

Abschnitt 2.2. Aus dem Vergleich von Abb. 5.13 a und b geht hervor, dass die Gitterverzerrung in der β -Phase im Fall der 35 nm Schichten noch größer ist, als in der α -Phase. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Makenaus und Birnbaum [35] an massivem Nb zeigen den Ausstoß von prismatischen Versetzungsringen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei der Ausscheidung der β -NbH-Phase. Ebenso weisen STM-Untersuchungen von Pundt et al. [36] an dünnen Gd-Schichten bei der H-Beladung aus der Gasphase daraufhin, dass auch in dünnen Metallschichten auf Substrat bei der Hydridbildung prismatische Versetzungsringe ausgestoßen werden. Da solche Versetzungsringe in [110]-z-texturierten Nb-Schichten immer auch eine Komponente in den lateralen Richtungen haben, führt ein solcher Prozess zu einer Zunahme

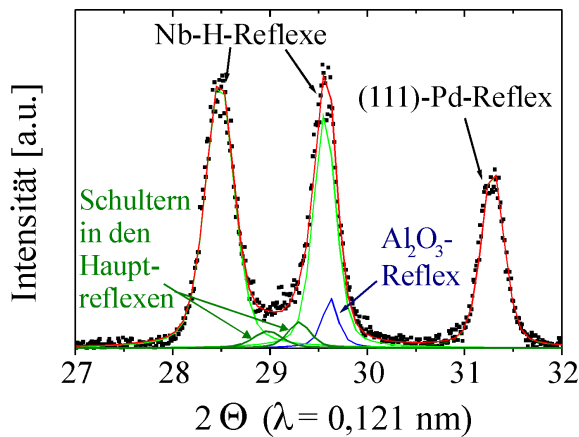


Abbildung 5.17: Pseudovoigt-Fit an das Diffraktogramm einer 35 nm dicken, mit $X_H = 0,45$ H/Nb beladenen, “epitaktischen” Nb-Schicht auf einem Al_2O_3 -Substrat.

der kompressiven lateralen Spannungen in dem Film. Daher ist zu erwarten, dass das chemische Potential des Wasserstoffs im Niob im Zweiphasengebiet nicht konstant ist, sondern aufgrund der Spannungsbeiträge zur Freien Energie gemäß Glg. (2.2) zunehmen muss. Daher ist es möglich, dass auch in den angenommenen kleineren Körnern mit unterschiedlicher Orientierungsbeziehung zum Substrat die H-Konzentration zunimmt, obwohl in diesen Körnern das Zweiphasengebiet noch nicht erreicht ist, wofür jedoch eine Zunahme des chemischen Potentials für die weitere H-Aufnahme eine notwendige Voraussetzung ist. Nach dieser Interpretation stützen die in Abb. 5.13 a klein eingezeichneten Datenpunkte den großen Einfluss von Spannungen auf die Phasenumwandlungen in dünnen Schichtsystemen.

Bereits 35 nm dicke “epitaktische” durch Argonionenstrahlspulterdeposition hergestellte Nb-Schichten zeigen deutlich verschobenen Phasengrenzen im Vergleich zu massivem Nb oder zu epitaktischen Schichten der Schichtdicke 100 nm und größer.

5.1.1.3 25 nm dicke “epitaktische” Nb-Schichten

In der Abb. 5.18 sind die aus den Diffraktogrammen 25 nm dicker epitaktischer Nb-Schichten gewonnenen (110)-Netzebenenabstände in Normalenrichtung zur Schichtebene wiedergegeben.

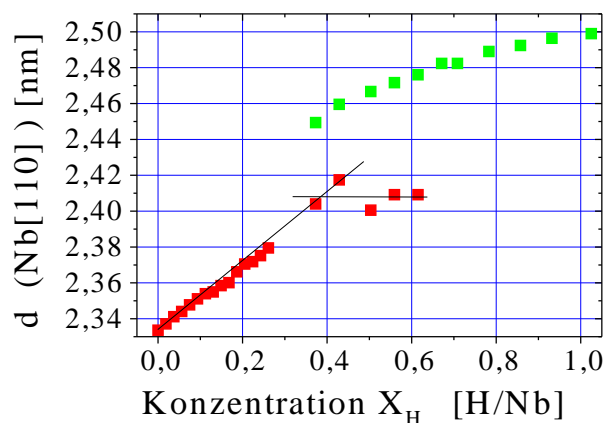


Abbildung 5.18: Verlauf des (110)-Netzebenenabstands in Normalenrichtung zur Schichtebene mit Ausscheidung der Hydridphase (grüne Messpunkte) bei $X_H = 0,37$ H/Nb.

Die β -Phase wird in dem Fall dieser Probe erst bei der H-Konzentration $X_H = 0,37$ H/Nb ausgeschieden. Das Ende des Zweiphasengebiets liegt bei $0,61$ H/Nb $< X_H < 0,67$ H/Nb.

Abb. 5.19 zeigt die relative Expansion des [110]-z-achsentexturierten Nb-Films in Normalenrichtung zur Schichtebene. Die Dehnung des Films bei H-Beladung

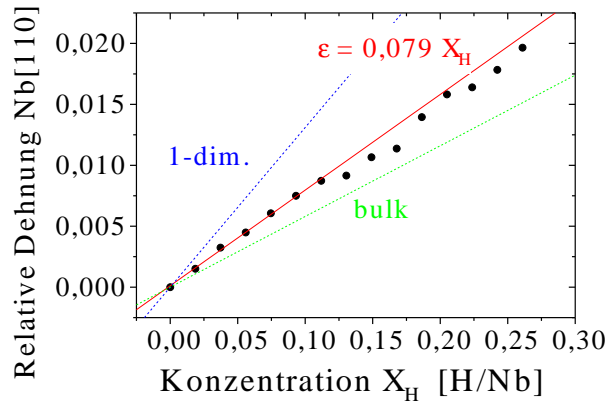


Abbildung 5.19: Relative Dehnung ε einer 25 nm dicken gesputterten “epitaktischen” Nb-Schicht bei Wasserstoffbeladung innerhalb der α -Phase.

beträgt in guter Übereinstimmung mit dem 35 nm Film $\varepsilon = 0,08 / X_H$. Bis zu der Konzentration $X_H > 0,26$ H/Nb verläuft der Anstieg linear. Die Dehnung der beiden Filme entspricht daher nicht dem idealen vom eindimensionalen Modell vorhergesagten und in dickeren epitaktischen Schichten gefundenen Verhalten. Die *out-of-plane* Dehnung entspricht eher den in polykristallinen Schichten gefundenen Dehnungen, ist aber immer noch größer als in den von Laudahn [14] untersuchten durch Laserablation hergestellten Schichten.

5.1.1.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an epitaktischen Nb-Filmen

Die Lage der Phasengrenzen in den epitaktischen Filmen ist in Tab. 5.1 zusammengefasst. Die Messungen an den epitaktischen Nb-Schichten zeigen einen Zusammen-

Tabelle 5.1: Phasengrenzen in dünnen epitaktischen Nb-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Schichtdicke	$(\alpha, \alpha+\beta)$ - Phasengrenze	$(\alpha+\beta, \beta)$ - Phasengrenze
189 nm ^a	$X_H \approx 0,06$ H/Nb	$X_H > 0,70$ H/Nb
100 nm	$X_H \approx 0,06$ H/Nb	$0,60$ H/Nb $< X_H < 0,70$ H/Nb
35 nm	$X_H \approx 0,26$ H/Nb	$0,64$ H/Nb $< X_H < 0,69$ H/Nb
25 nm	$X_H \approx 0,37$ H/Nb	$0,61$ H/Nb $< X_H < 0,67$ H/Nb

^a nach Laudahn [14].

hang zwischen der Nb-Schichtdicke und dem Beginn des $(\alpha+\beta)$ -Zweiphasengebiets.

Währenddessen variiert das Ende des $(\alpha+\beta)$ -Zweiphasengebiets nur schwach mit der Nb-Schichtdicke. Ein solcher Zusammenhang wird auch nach dem bisher Gesagten erwartet. Doch auch eine verstärkte Oberflächensegregation oder die Segregation des Wasserstoffs an Misfitversetzungen, die in epitaktischen Nb-Filmen auf Saphir schon bei der Herstellung der Filme entstehen, führen zu einer Erhöhung der H-Randlöslichkeit der α -NbH-Phase.

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, sind die Dilatationsfelder von Stufenversetzungen Segregationsgebiete für den Wasserstoff. Im Fall von Pd können diese Segregationsgebiete einen Zylinderradius von maximal 1,4 nm haben, wobei die Konzentration im Innern solcher Zylinder der Konzentration der Hydridphase entspricht. Messungen von Grier et al. [83] an $[110]$ -z-achsentexturierten Nb-Schichten auf $(11\bar{2}0)$ -Saphir zeigen die Existenz von Misfitversetzungsnetzwerken bestehend aus Stufenversetzungen der Linienrichtungen $[\bar{1}12]$ mit einem gegenseitigen Abstand von 2,1 nm und $[\bar{1}1\bar{2}]$ mit einem gegenseitigen Abstand von ca. 14 nm an der Nb-Saphir-Grenzfläche bzw. einige Monolagen darüber. Unter der Annahme, dass die Segregationsgebiete in Nb-H-Schichten genau die gleiche Ausdehnung wie im Pd-H-System besitzen, und als Konzentration innerhalb der Dilatationszylinder ebenfalls die Hydridkonzentration angenommen werden darf, kann der Einfluss der Segregation entlang der Misfitversetzungen auf die H-Randlöslichkeit der α -NbH-Phase abgeschätzt werden. Die Versetzungsdichte N_V ist gegeben durch

$$N_V = N_{V_1} + N_{V_2} = \left(\frac{1}{2,1 \text{ nm}^{-1}} + \frac{1}{14 \text{ nm}^{-1}} \right) \cdot \frac{1}{h} , \quad (5.5)$$

wobei h die jeweilige Schichtdicke ist. Damit ergibt sich für die Randlöslichkeit

$$c_{\alpha,\text{Rand}}(V) = c_{\text{Gitter}} + N_V \pi r^2 (c_V - c_{\text{Gitter}}) . \quad (5.6)$$

Nach dieser Maximalabschätzung könnte sich die Phasengrenze im Fall der 25 nm dicken Schicht allein aufgrund der Versetzungen um 0,09 H/Nb verschieben. Im Fall der 35 nm Schicht könnte diese Verschiebung immernoch 0,06 H/Nb betragen und im Fall der 100 nm Schicht immerhin noch 0,02 H/Nb. Da eine solche Verschiebung im Fall der 100 nm dicken Schicht nicht beobachtet wird, wird deutlich, dass der Einfluss der Versetzungen auf die Verschiebung der α -Randlöslichkeit im Fall des Nb-H-Systems kleiner sein muss als hier angenommen.

Ebenso wie die Versetzungen, können bei kleinen Schichtdicken die Oberflächen- (surface) und die oberflächennahen sog. “subsurface-” Plätze als auch energetisch günstige Plätze im Bereich der Nb-Pd-Grenzfläche eine Verschiebung der Randlöslichkeit bewirken, s. hierzu Abschnitt 2.3.3. Analog zu Glg. (5.6) ergibt sich für die durch Obflächensegregation verschobene Randlöslichkeit :

$$c_{\alpha,\text{Rand}}(S) = \frac{(h - h_S)c_{\text{Gitter}} + h_S c_S}{h} , \quad (5.7)$$

wobei h die Gesamtschichtdicke ist, h_S die Dicke des Segregationsbereiches, die hier in Übereinstimmung mit Pundt [86] mit $h_S = 3 \langle 220 \rangle = 0,7$ nm und der lokalen Konzentration an der Oberfläche $c_S = 1$ H/Nb abgeschätzt wird. Nach dieser Abschätzung ergibt sich für die Randlöslichkeit im Fall der 25 nm dicken Nb-Schicht eine Verschiebung von $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,06$ H/Nb um $\Delta c_{\alpha,\text{Rand}}(S) = 0,03$ H/Nb

auf $c_{\alpha, \text{Rand}}(\text{S}) = 0,09 \text{ H/Nb}$. Im Fall der 35 nm dicken Schicht ergibt sich eine Verschiebung von $c_{\alpha, \text{Rand}} = 0,06 \text{ H/Nb}$ um $\Delta c_{\alpha, \text{Rand}}(\text{S}) = 0,02 \text{ H/Nb}$ auf $c_{\alpha, \text{Rand}}(\text{S}) = 0,08 \text{ H/Nb}$. Im Fall 100 nm dicker Schichten ergibt sich dagegen nach dieser Abschätzung nur noch eine Verschiebung um $\Delta c_{\alpha, \text{Rand}}(\text{S}) = 0,006 \text{ H/Nb}$ auf $c_{\alpha, \text{Rand}}(\text{S}) = 0,07 \text{ H/Nb}$.

Es sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, dass dies nur sehr grobe Abschätzungen sein können, da im Fall der Löslichkeit in den Dilatationsfeldern von Versetzungen an Pd gefundene experimentelle Befunde in diesen Abschätzungen auf Nb übertragen werden. Dennoch wird bei aller Vorsicht deutlich, dass die beobachtete Verschiebung der Randlöslichkeit der Nb-H- α -Phase nicht allein durch Segregation in den Dilatationsfeldern des dichten Misfitversetzungsnetzwerkes sowie an der Oberfläche und in den "subsurface"-Plätzen erklärt werden kann. In Abb. 5.20 a und b sind die Ergebnisse nochmals wiedergegeben. Abb. 5.20 a zeigt eine signifikante Abhängigkeit der Randlöslichkeit der α -Phase. Ebenso zeigt Abb. 5.20 b bei den untersuchten dünnen Filmen eine leichte Verschiebung des Endes des Zweiphasengebiets zu kleineren H-Konzentrationen.

Da die Spannungen mit zunehmender H-Konzentration gemäß Glg. (4.8) mit $\sigma_i = -M \cdot \varepsilon_{i,0}$ zunehmen, und die Dehnungen $\varepsilon_{i,0}$, die notwendig sind, um mittels der Spannungen σ_{xx} und σ_{yy} den Film in seine laterale Ausgangsausdehnung, die er vor Beginn der Beladung hatte, zu bringen (s. Abb. 5.21 a und b), durch $\varepsilon_0 = \alpha_{\text{H}} \cdot X_{\text{H}}$ gegeben sind und somit ebenfalls proportional zur Konzentration X_{H} zunehmen, ergibt sich unter der Annahme, dass keine plastischen Prozesse zur Relaxation der Spannungen auftreten, für die Änderung der freien Energie aus Glg. (2.2):

$$\Delta F = \sum_i \int V \sigma_i d\varepsilon_i \quad (5.8)$$

mit $\sigma_{i,i=xx,yy} = -M \cdot \varepsilon_{0,xx,yy}$ (Glg. (4.8)) und $\varepsilon_0 = \alpha_{\text{H}} \cdot X_{\text{H}}$ mit $\alpha_{\text{H}} = 0,058$ (Glg.(4.52))

$$\Delta F = \sum_i \int V \cdot (-M (\alpha_{\text{H}} \cdot X_{\text{H}})) \cdot (\alpha_{\text{H}} \cdot dX_{\text{H}}).$$

V ist näherungsweise konstant, da bei bei der Kompression eines freien Filmes in x- und y-Richtung auf seine Ausgangsmaße in den lateralen Richtungen, die der Vergleichsfilm auf hartem Substrat bei Abwesenheit plastischer Prozesse noch immer hat, durch Anlegen der Spannungen σ_{xx} und σ_{yy} eine zusätzliche Dehnung in z-Richtung auftritt (s. Abb. 4.1 und 5.21 a und b). Daher folgt:

$$\begin{aligned} \Delta F &\sim V \alpha_{\text{H}}^2 M \sum_{i=xx,yy} \int X_{\text{H}} dX_{\text{H}}, \\ \Delta F &\sim (V \alpha_{\text{H}}^2 M) \cdot X_{\text{H}}^2. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Somit führen die durch die Haftung auf einem harten Substrat hervorgerufenen Spannungen zu einem additiven Energiebeitrag, der mit X_{H}^2 skaliert und eine Verschiebung und Verformung der freien Energiekurven zur Folge hat (s. Abb. 5.21 b und c), was eine solche Verschiebung der Phasengrenzen, wie sie hier beobachtet wird, erklären könnte. Diese Verschiebung ist damit ein weiterer Hinweis darauf, dass den Spannungen in dünnen Nb-Schichten eine wesentliche Bedeutung zukommt.

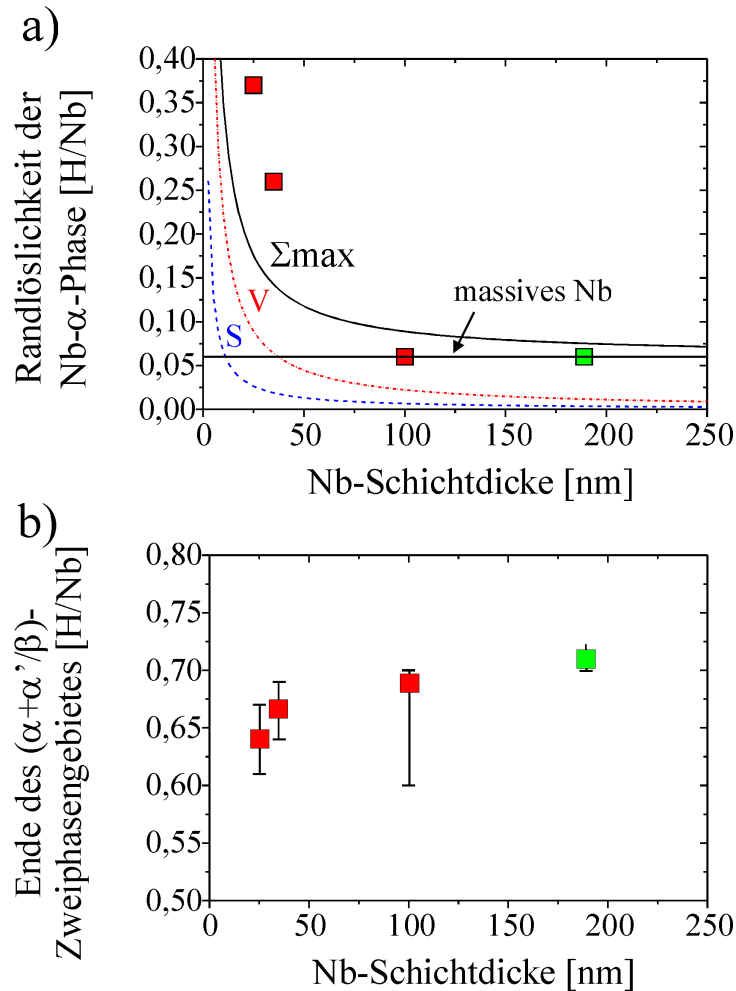


Abbildung 5.20: Position der Phasengrenzen in dünnen 110-z-texturierten epitaktischen Nb-Schichten bei der H-Beladung. In a) sind die gemessenen Randlöslichkeiten für die α -Phase des Nb-H-Systems in dünnen Nb-Schichten wiedergegeben. Außerdem sind die Kurvenverläufe der Abschätzungen der Verschiebung aufgrund der H-Segregation entlang der bei der Schichtherstellung gebildeten Misfitversetzungen (V) als auch aufgrund der Segregation im oberflächennahen Bereich (S) gemäß der Glg. (5.6) und (5.7) zusammen mit der Summe aus beiden Beiträgen (Σ_{max}) und dem Wert der Randlöslichkeit in massivem Nb wiedergegeben. In b) ist die Position des Endes des Zweiphasengebiets wiedergegeben. Im Zweiphasengebiet wurden bei den Messungen größere Konzentrationsschrittweiten verwendet als im Niedrigkonzentrationsbereich. Die Weite der verwendeten Konzentrationsschritte wird durch den ‘Fehlerbalken’ beschrieben. Die Datenpunkte für die Schichtdicke 190 nm in a) und b) sind Laudahn [14] entnommen.

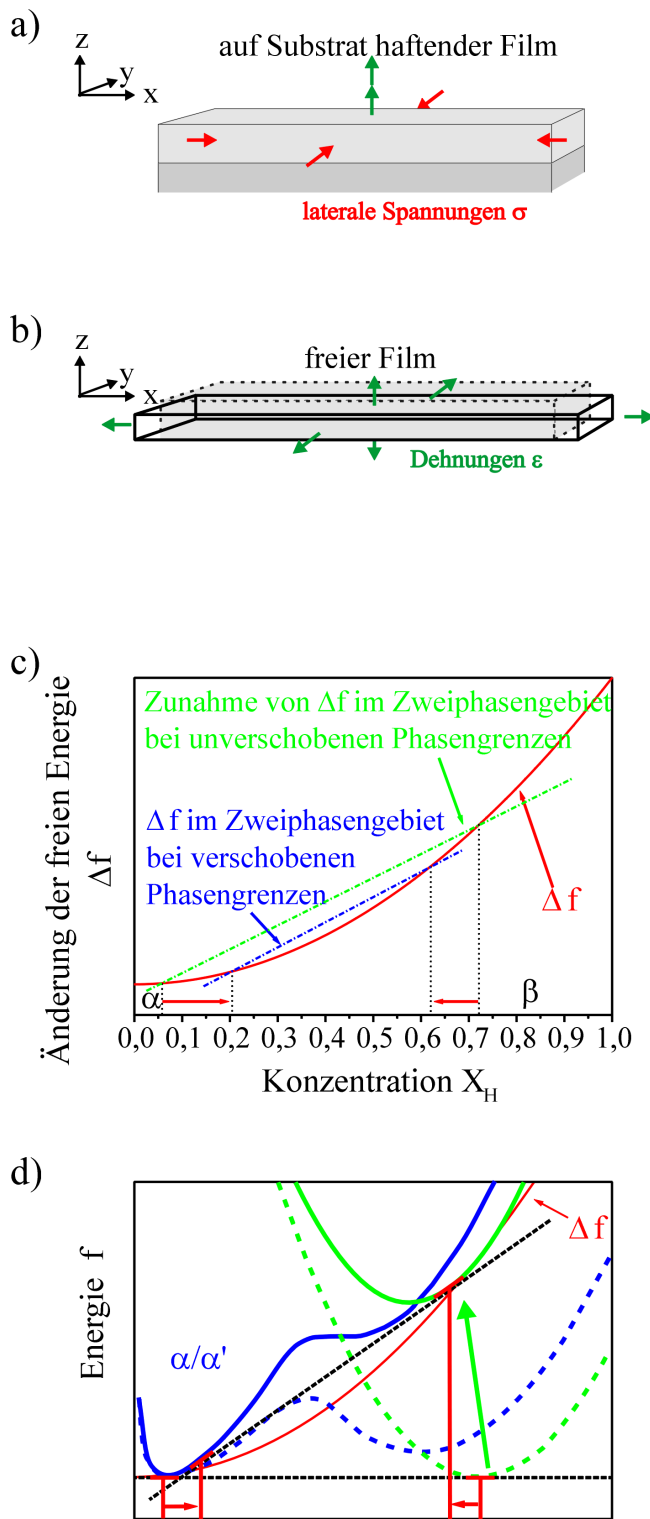


Abbildung 5.21: Einfluss der bei Haftung auf hartem Substrat bei H-Beladung entstehenden Spannungen auf die Position der Phasengrenzen in dünnen Filmen. In (a) und (b) sind ein auf hartem Substrat haftender Film und ein freier Film dargestellt. Während sich ein freier Film bei H-Beladung in alle drei Raumrichtungen ausdehnen kann, kann sich ein auf hartem Substrat ideal haftender Film nur in eine Raumrichtung ausdehnen. Dadurch entstehen die Spannungen σ_{xx} und σ_{yy} (in (a) dargestellt durch rote Pfeile). Im Modell wird angenommen, dass keine plastischen Prozesse zur Relaxation der Spannungen auftreten, und der Film somit starr mit dem harten Substrat verbunden ist. Durch Anlegen der gleichen Biaxialspannungen σ_{xx} und σ_{yy} an den freien Film kann dieser in die gleiche Form gebracht werden. Der Einfluss dieser Spannungen auf die freie Energie ist in (c) skizziert. Wie im Text beschrieben, gilt $\Delta f \sim X_H^2$. Durch eine Verengung der Mischungslücke wird die Erhöhung der freien Energie aufgrund der Spannungen innerhalb des Zweiphasengebietes erniedrigt (blaue Linie). Teilbild (d) zeigt den Einfluss solcher Spannungen auf ein Phasendiagramm. Da die genaue Form der Kurven der freien Energien nicht bekannt ist, wurden willkürlich Parabeln an die Positionen der unverschobenen Phasengrenzen gesetzt (gestrichelte Kurven) und der Beitrag Δf hinzuaddiert (durchgezogene Kurven). Auf diese Weise führen die durch die Haftung auf dem Substrat bei H-Beladung entstehenden Spannungen zu einer Verschiebung der Phasengrenzen.

5.1.2 Nanokristalline Nb-Schichten auf [100]-z-orientierten Si-Substraten

Laudahn [14] berichtet von einer Erhöhung der Randlöslichkeit der α -Phase in nanokristallinen durch Laserablation und Elektronenstrahlverdampfung bei Raumtemperatur hergestellten Nb-Schichten mit Schichtdicke h_F im Bereich $45 \text{ nm} < h_F < 200 \text{ nm}$ auf $X_H \approx 0,2 \text{ H/Nb}$.

In dieser Arbeit untersuchte durch Argonionenstrahlsputterdeposition bei Raumtemperatur hergestellte 150 nm dicke Nb-Schichten auf Si zeigen in Röntgenuntersuchungen bis zu der Konzentration $X_H = 0,2 \text{ H/Nb}$ ebenfalls keine Hydridausscheidungen.

Die untersuchten Schichten wiesen wie die epitaktischen Schichten eine [110]-z-Achsentexturierung auf, jedoch mit lateral zufälliger Verteilung der Kornorientierungen. In der Polfigur ist dies als Ringstruktur bei dem Verkippungswinkel der Probe $\psi = 60^\circ$ zu erkennen, s. Abb. 5.22 .

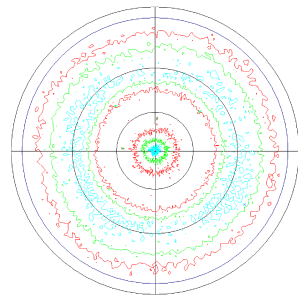


Abbildung 5.22: Polfigur einer 100 nm dicken durch Argonionensputterdeposition hergestellten Nb-Schicht auf Si-Einkristall. Die maximalen Intensitäten sind in hellblau wiedergegeben.

5.1.3 Nanokristalline Nb-Schichten auf weichem Substrat

Um den Einfluss der durch die Haftung des Nb-Films auf dem Substrat in den Film eingebrachten Biaxialspannungen auf die Phasenumwandlungen in dem System eingehender studieren zu können und ihn von anderen Effekten, die ebenfalls zu einer Verschiebung der Phasengrenzen führen können, s. Kapitel 2, trennen zu können, wurden durch Argonionenstrahlsputterdeposition bei Raumtemperatur Nb-Schichten auf Polycarbonatfilmen der Schichtdicke $h_S = 20 \mu\text{m}$ hergestellt, die zuvor mit 10 nm Pd bedeckt worden sind. Die Schichten wurden wiederum mit einer 30 nm dicken Pd-Deckschicht als Schutz vor Oxidation und zur Katalyse der H-Aufnahme des Nb-Films versehen. Die Beladung erfolgte ebenso wie in den anderen Fällen elektrochemisch. Dazu wurden die Filme spannungsfrei gehaltert, s. Abb. 3.4 . Die Abb. 5.23 a, b, c und d zeigen die Proben nach der Beladung mit Wasserstoff. Der 300 nm dicke Nb-Film, s. Abb. 5.23 a, b, verformt dabei bei der H-Beladung den Polymerfilm, was zu einer sehr effizienten Reduzierung der mechanischen Spannungen und somit auch der Dehnungen in Normalenrichtung zur Schichtebene führen kann. Demgegenüber zeigt die Probe mit $h_F = 150 \text{ nm}$ in Abb. 5.23 c eine charakteristische Rissbildung, wie sie auch von Pundt et al. [19] im Fall $400 \mu\text{m}$ dicker Polycarbonatsubstrate gefunden wird. Abb. 5.23 d wiederum zeigt eine Probe mit der Nb-Schichtdicke $h_F = 30 \text{ nm}$. Dieser Film weist nach der H-Beladung nur die Anfänge der Rissbildung auf. Die Proben wurden schritt-

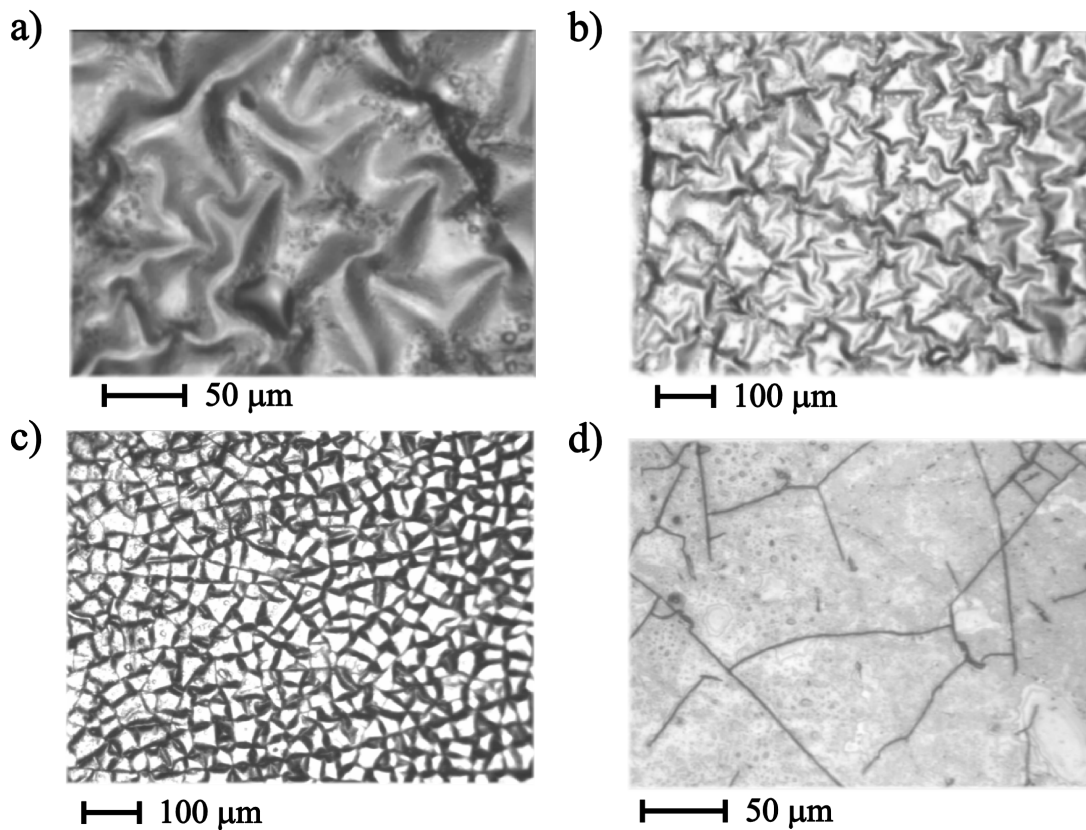


Abbildung 5.23: Lichtmikroskopische Aufnahmen von auf $20\ \mu\text{m}$ dicke Polycarbonatfilme aufgebrachtten Nb-Schichten nach der H-Beladung. Alle Filme waren vor der Beladung glatt. Die Schichtdicke der gesputterten Nb-Filme beträgt a), b) $300\ \text{nm}$, c) $150\ \text{nm}$ und d) $30\ \text{nm}$.

twise im Elektrolyten beladen. Nach jedem Beladungsschritt wurde die Elektrolytmenge in der Beladungszelle so verringert, dass die Oberfläche der Probe nicht mehr von dem Elektrolyten bedeckt war. Anschließend wurden die Röntgenmessungen durchgeführt.

5.1.3.1 $300\ \text{nm}$ dicke Nb-Filme auf $20\ \mu\text{m}$ dicker Folie aus Polycarbonat

Das Diffraktogramm eines solchen Films ist in Abb. 5.24 wiedergegeben. Der Nb(110)-Reflex ist sehr asymmetrisch. Die Form des Reflexes bleibt bis zu der Konzentration $X_{\text{H}} = 0,11\ \text{H/Nb}$ konstant. Er wird durch zwei Pseudovoigt-Funktionen angefitet. Die Bestimmung des Gitterparameters erfolgt durch Gewichtung der beiden 2Θ -Werte mittels der Fläche unter den PV-Funktionen.

Abb. 5.25 a zeigt die Entwicklung des α -Nb(110)-Netzebenenabstands in Normalenrichtung zur Schichtebene einer $300\ \text{nm}$ dicken Nb-Schicht auf $20\ \mu\text{m}$ dickem Polycarbonat. Die Nb(110)-Reflexe wurden durch Pseudovoigt-Funktionen mit konstanter Halbwertsbreite angepasst. Ab Konzentrationen $X_{\text{H}} > 0,11\ \text{H/Nb}$ wird der Fit zunehmend schlechter. Nicht nur die integrale Intensität des Reflexes, sondern auch die Form des Reflexes verändert sich. Es kommt zur Ausscheidung der β -Phase mit einem Netzebenenabstand von $d_{110} = 0,2445\ \text{nm}$, der somit kleiner ist

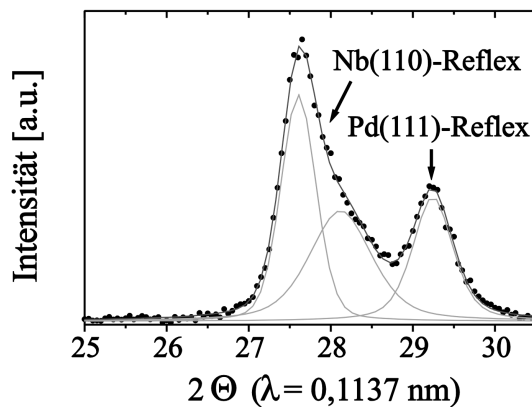


Abbildung 5.24: Diffraktogramm einer 300 nm dicken bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat in Normalenrichtung zur Schichtebene vor der H-Beladung.

als der Netzebenenabstand der Hydridphasenausscheidungen im Fall der 100 nm epitaktischen Schicht. Dies spricht dafür, dass diese Filme bei der H-Beladung sich näherungsweise spannungsfrei verhalten. Abb. 5.25 b zeigt die Entwicklung des

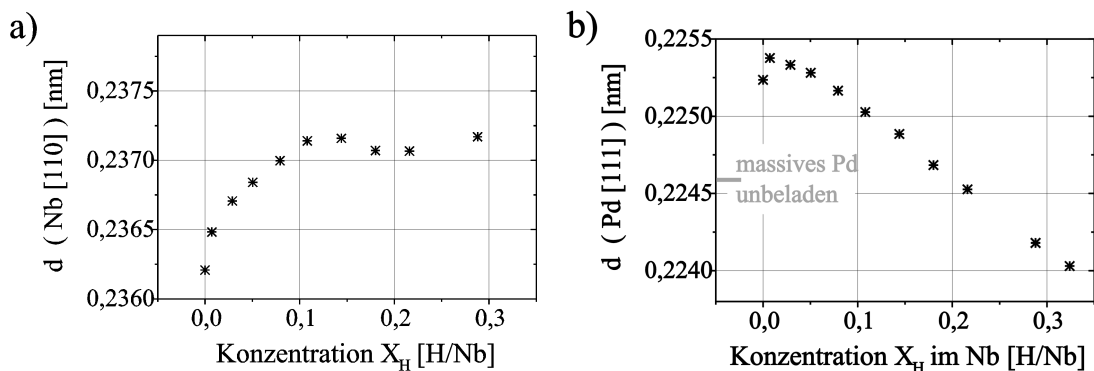


Abbildung 5.25: *Out-of-plane* - Netzebenenabstände des (a) [110]-z-achsentexturierten Nb-Gitters eines 300 nm dicken Nb-Films auf 20 μm dickem Polycarbonat sowie (b) der [111]-z-achsentexturierten Pd-Deckschicht. Der Nb-Reflex ist asymmetrisch und wurde mit zwei Pseudovoigt-Kurven konstanter Halbwertsbreite und konstantem Gauß- bzw. Lorentzanteil angefitet. Ab der Konzentration $X_H > 0,11$ H/Nb müssen die Nb-Reflexe durch drei Pseudovoigt-Kurven angepasst werden, da die Hydrid-Phase ausgeschieden wird.

Pd(111)-Netzebenenabstands bei der H-Beladung. Mit Ausnahme des ersten Beladungsschritts zeigt sich eine lineare Abnahme bei der H-Beladung der Nb-Schicht¹. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Nb-Schicht lateral relaxiert. Diese laterale Weitung des Nb-Gitters kann zu Zugspannungen in der Pd- Deckschicht sowie der Pd-Zwischenschicht zwischen Polymer und Nb führen. Derartige Zugspannungen würden in Normalenrichtung zur Schichtebene eine Kontraktion des Netzebenenabstands zur Folge haben, wie es tatsächlich auch beobachtet wird. Der Sprung des Netzebenenabstands bei Durchführung des ersten Beladungsschritts in Abb. 5.25 b, der auch in Abb. 5.25 a erkennbar ist, ist darauf zurückzuführen, dass der Film,

¹Die von der Pd-Schicht aufgenommene H-Menge ist bei diesen Konzentrationen aufgrund des großen Löslichkeitsunterschiedes von $k = \frac{c_2}{c_1} = \exp\left(\frac{\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0}{RT}\right) \approx 10^{-4}$ bei Einsetzen der freien Lösungsenthalpien von H in Pd und Nb bei Raumtemperatur vernachlässigbar klein.

wie bereits weiter oben beschrieben, erst bei dem ersten Beladungsschritt das erste Mal vom Elektrolyt bedeckt wird. Das Eintauchen in den Elektrolyten bewirkt ein Durchhängen der 2,5 cm · 1 cm großen Probe. Der Höhenunterschied führt zu einer Verringerung des gemessenen 2Θ -Wertes nach Glg. (3.13), s. Abb. 3.5.

Abb. 5.26 zeigt die relative vertikale Dehnung des Nb-Films. In der Abbildung wurde der erste Datenpunkt bei der Konzentration $X_H = 0$ H/Nb unter Verwendung von Abb. 5.25 b mittels Glg. (3.13) derart korrigiert, dass die ersten Pd-[111]-Netzebenenabstände auf einer Geraden liegen. Die Dehnungen, die in Abb. 5.26 eingetragen sind, sind geringer als die an massiven Nb-Proben bei H-Beladung gemessenen, die eine relative Dehnung $\varepsilon_{\text{massivesNb}} = 0,058 / X_H$ zeigen, s. Abschnitt 4.3.1. Dies ist nur dadurch zu erklären, dass im Film schon vorhandene Spannungen

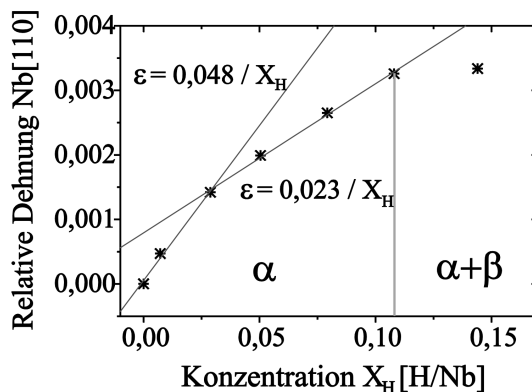


Abbildung 5.26: Relative Dehnung des Nb-Gitters einer 300 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat in Normalenrichtung zur Schichtebene. Der erste Punkt wurde unter Verwendung der Daten aus Abb. 5.25 b und Glg. (3.13) korrigiert.

bei der H-Beladung abgebaut werden.

Abb. 5.27 zeigt die mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessene EMK einer 300 nm dicken Nb-Schicht auf 20 μm dickem Polycarbonat. Bei der H-Konzentration $X_H = 0,11$ H/Nb endet der Anstieg der EMK bei H-Beladung. Dieses Ergebnis

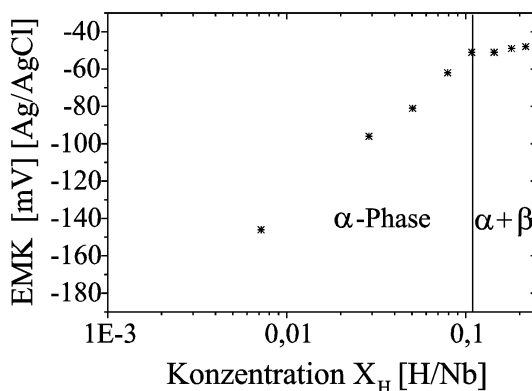


Abbildung 5.27: Elektromotorische Kraft einer 300 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat.

ist in Übereinstimmung mit obigem Ergebnis, dass die Ausscheidungsbildung der Hydridphase bei etwa $X_H = 0,11$ H/Nb beginnt.

5.1.3.2 30 nm dicke Nb-Filme auf 20 μm dicker Folie aus Polycarbonat

Abb. 5.28 zeigt die Diffraktogramme einer 30 nm dicken Nb-Schicht mit einer ca. 30 nm dicken Pd-Deckschicht auf einem mit 10 nm Pd beschichteten 20 μm dicken Polycarbonatfilm bei unterschiedlicher H-Konzentration. Im Unterschied zu obigem

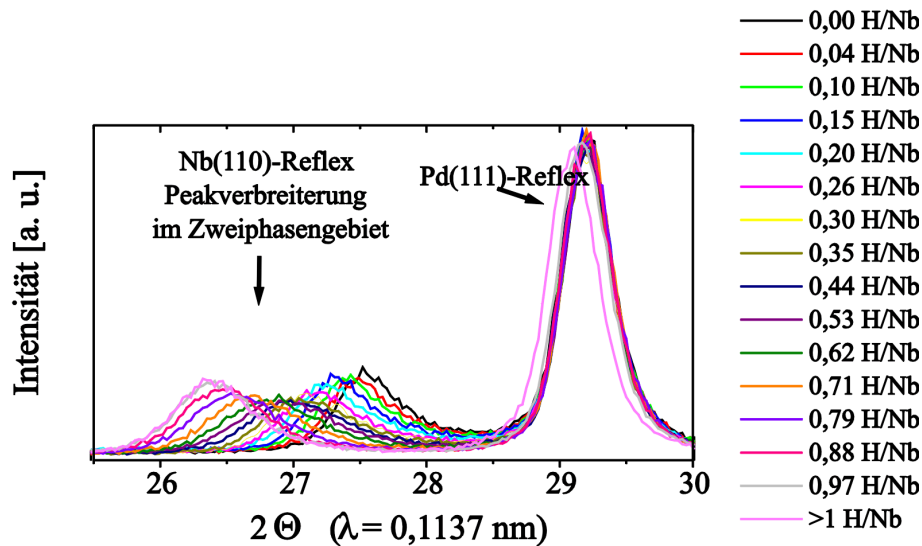


Abbildung 5.28: Röntgendiffraktogramme einer 30 nm dicken gesputterten Nb-Schicht auf einem 20 μm dicken Polycarbonatfilm.

300 nm dicken Nb-Film ist bei dieser Probe bei der Beladung mit Wasserstoff die Verschiebung des Pd(111)-Reflexes zu größeren Winkeln nur sehr klein. Bei der Beladung erscheint der Nb-Hydridreflex nicht getrennt von dem Nb(110)-Reflex der α -Reinphase. Allerdings ist eine Veränderung der Halbwertsbreite des Nb-Reflexes bei der H-Beladung festzustellen, s. Abb. 5.29. Ab einer Konzentration 0,15 H/Nb

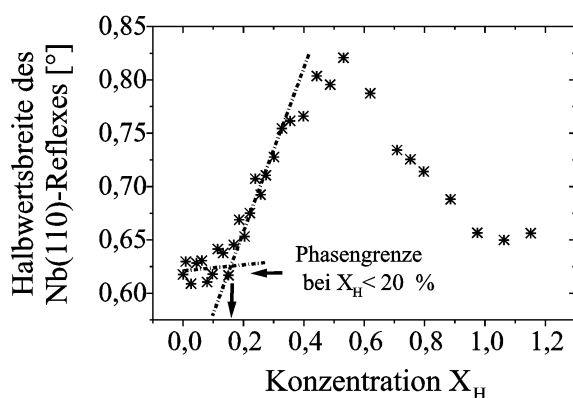


Abbildung 5.29: Halbwertsbreite des *out-of-plane* Nb(110)-Röntgenbeugungsreflexes einer 27 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat. Die Reflexe der α - und der α' -Phase waren dabei nicht separierbar.

$< X_H < 0,18$ H/Nb beginnt eine starke Vergrößerung der Halbwertsbreite. Dies ist ein starkes Indiz für den Beginn der Hydridausscheidung in dem Film. Größere inhomogen über die Probe verteilte Relaxationen der lateralen Spannungen scheinen diese Reflexverbreiterung nicht erklären zu können, da eine signifikante Änderung der relativen Dehnung des [110]-z-achsentexturierten Nb-Films erst ab Konzentrationen $X_H \approx 0,25$ H/Nb auftreten, s. Abb. 5.30. Dass die relative Dehnung bei

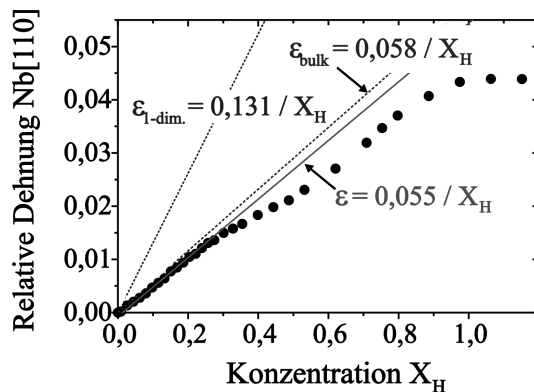


Abbildung 5.30: Relative *out-of-plane* Expansion einer 27 nm dicken, bei Raumtemperatur gesputterten Nb-Schicht auf 20 μm Polycarbonat. Die (110)-Reflexe der α - und der α' -Phase sind nicht separierbar.

Bildung der Hydridphase nicht aufgrund plastischer Prozesse abnimmt, ist ein Indiz dafür, dass kohärente Ausscheidungen gebildet werden. Die Diffraktogramme der Probe im Zweiphasengebiet können nicht unter Annahme zweier konstanter Gitterparameter angepaßt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der 25 nm dicken epitaktischen Nb-Schicht auf Saphir, s. Abb. 5.18. Auch diese Probe zeigte schon im ($\alpha + \beta(\alpha')$)-Zweiphasengebiet eine deutliche Dehnung des Gitterparameteres der β -Phasenausscheidungen.

Die Dehnung entspricht in etwa der Dehnung in massivem Nb.

5.1.3.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an dünnen Nb-Schichten auf 20 μm dicken Polycarbonatfilmen

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messungen an 150 nm dicken, ebenfalls durch Argonionenstrahlputtern hergestellten, nanokristallinen Schichten auf Si-Substraten zeigen eine Verschiebung der Randlöslichkeit von $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha,\text{Rand}} > 0,2$ H/Nb. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Messungen, die von Laudahn [14] an durch Elektronenstrahlverdampfen und Laserablation hergestellten Schichten vergleichbarer Schichtdicke durchgeführt worden sind. Dagegen zeigen die Messungen an auf dünnen Polycarbonatfilmen deponierten Nb-Schichten eine deutlich geringere Verschiebung. Die Randlöslichkeit im Fall der 300 nm dicken Nb-Schicht beträgt $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,11$ H/Nb, während die Randlöslichkeit der 30 nm dicken Nb-Schicht auf 20 μm dickem Polycarbonatfilm $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,18$ H/Nb beträgt. Damit liegt die Randlöslichkeit der α -Phase in diesen Filmen weit unterhalb der Randlöslichkeit, welche in auf festem Substrat haftenden Filmen gefunden wird.

Nach Glg. (5.7) ergibt sich im Fall der 300 nm dicken Schicht aufgrund der Füllung von Oberflächenplätzen eine Verschiebung der Randlöslichkeit um von $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,062$ H/Nb bzw. auf $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,064$ H/Nb, unter Berücksichtigung der zusätzlichen Nb-Pd-Grenzfläche im Fall der Nb-Schichten auf Polycarbonat, die eine Pd- BUFFERSCHICHT zwischen Polycarbonat und Nb-Film besitzen. Im Fall der 30 nm dicken Schicht führt eine solche Abschätzung zu einer Verschiebung der Randlöslichkeit von $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,08$ H/Nb bzw. $c_{\alpha,\text{Rand}} = 0,10$ H/Nb.

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, können auch Korngrenzen zu einer Ver-

schiebung der Randlöslichkeit führen. Bei Betrachtung würfelförmiger Körner, der Seitenlänge $a = 30$ nm und der Korngrenzbreite $b = 1$ nm ergibt sich gemäß

$$c_{\alpha, \text{Rand}} = \frac{V_{\text{KG}} c_{\text{KG}} + V_{\text{K}} c_{\text{K}}}{V_{\text{ges}}} \quad (5.10)$$

bei Annahme einer H-Konzentration in den Korngrenzen von $c_{\text{KG}} = 0,72$ H/Nb, was der Konzentration der Hydridphase entspricht, eine Verschiebung von $\Delta c_{\alpha, \text{Rand}} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha, \text{Rand}} = 0,12$ H/Nb. Auf diese Weise kann die Verschiebung der Randlöslichkeit des 300 nm Films durch die Segregation in Defekten (der zusätzliche Einfluss von Versetzungen wurde in dieser Abschätzung nicht betrachtet) erklärt werden.

Im Fall des 30 nm dicken Films erhält man zusätzlich zu der weiter oben abgeschätzten Verschiebung aufgrund der Löslichkeit in “surface-” und “subsurface”-Plätzen sowie den Grenzflächen eine Verschiebung um $\Delta c_{\alpha, \text{Rand}} = 0,04$ H/Nb aufgrund der Löslichkeit in den Korngrenzen im Niob, wobei die Unter- und Oberseiten der als würfelförmig betrachteten Körner nicht berücksichtigt worden sind. Zusätzlich zur Lösung in den Korngrenzen im Nb kann bei den dünnen Filmen die H-Segregation in Korngrenzen der 30 nm dicken Pd-Deckschicht bzw. der 10 nm dicken Pd-Bufferschicht zu einer Verschiebung der gemessenen Randlöslichkeit führen. Unter der Annahme, dass die Konzentration in diesen Korngrenzen $c_{\text{KG, Pd}} = 0,27$ H/Pd beträgt, und die Dicke der Korngrenzen durch $b = 1$ nm gegeben ist, ergibt sich bei durch Korngrenzsegregation bedingten H-Konzentration im Pd-Film von $X_{\text{H}} = 0,02$ H/Pd umgerechnet auf den Nb-Film eine weitere Verschiebung der gemessenen α -Nb-Randlöslichkeit um $\Delta c_{\alpha, \text{Rand}} = 0,03$ H/Nb auf insgesamt $c_{\alpha, \text{Rand}} = 0,17$ H/Nb, was mit den gemessenen Daten sehr gut übereinstimmt.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass in den auf dünnen Polymerfilmen deponierten Nb-Schichten, die als spannungsfrei angesehen werden, keine signifikante Verschiebung der Phasengrenzen gefunden wurde, die auf “finite size”-Effekte, wie von Song et al. [10, 60] vorgeschlagen, zurückzuführen wären. Die Verschiebungen der Randlöslichkeiten, die in dünnen Filmen gemessen werden, sind wie im Fall der epitaktischen Schichten in Abschnitt 5.1.1, auf Spannungen, die bei kleinen Schichtdicken nicht durch Bildung von Misfitversetzungen abgebaut werden können, sowie Oberflächensegregation, die bei kleinen Schichtdicken von Bedeutung ist, zurückzuführen.

5.2 Stabilisierung der NbH- α' -Phase in dünnen Nb-Schichten bei Raumtemperatur

Nach Johnson und Chiang [15] können Spannungen Phasenumwandlungen begünstigen oder erschweren. Nichtgleichgewichtsphasen können aufgrund von Spannungen zu Gleichgewichtsphasen im verspannten Zustand werden. Die Messungen an epitaktischen Schichten unterschiedlicher Schichtdicke, deren Ergebnisse weiter oben dargestellt worden sind, weisen daraufhin, dass Spannungen in Nb-Schichten auf hartem Substrat zu Veränderungen in der Lage der Phasengrenzen führen. Messungen von Song et al. [10] zeigen darüberhinaus die Absenkung der kritischen Temperatur des ($\alpha - \alpha'$)-Phasenübergangs in dünnen Nb-Schichten. Es ist daher möglich, dass die α' -Phase des Nb-H-Systems, die in massiven Proben, d. h. im unverspannten System, unterhalb von $T = 88^\circ\text{C}$ in die α - und die β -Phase zerfällt, in verspannten Nb-Schichten gegenüber der orthogonal verzerrten β -Phase stabilisiert ist.

5.2.1 *In situ* zur H-Be- und -Entladung durchgeführte Röntgenmessungen

Eine unterschiedliche Erhöhung der freien Energiekurven der α' und der β -Phase kann dazu führen, dass das chemische Potential beider nur noch geringfügig verschieden ist. In diesem Fall ist zu erwarten, dass bei der schnellen H-Beladung nach Erreichen der Randlöslichkeit der α -Phase sowohl α' - als auch β -Ausscheidungen gebildet werden können. Nach Ausschalten des Beladungsstroms sollte sich jedoch das Gleichgewicht einstellen. Am Synchrotron sind aufgrund der großen Strahlintensität Röntgenmessungen an einer von bis ca. 1 mm Elektrolyt bedeckten Probe möglich. Dies erlaubt einerseits simultan die Probe in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Beladungszelle mit H zu beladen und die Röntgenmessungen durchzuführen, andererseits erlaubt dies nach Stoppen des Beladungsstroms ohne zeitliche Verzögerung Röntgenmessungen durchzuführen und somit zeitlich verzögerte Phasenumwandlungen zu beobachten. Abb. 5.31 zeigt die Beladung einer 500 nm dicken epitaktischen, mit MBE bei 900°C auf $[11\bar{2}0]$ -z-achsentexturiertem Al_2O_3 hergestellten, Nb-Schicht mit bei Raumtemperatur hergestellter 20 nm dicker Pd-Deckschicht. Die Beladungsgeschwindigkeit ist $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ H/Nb}$.

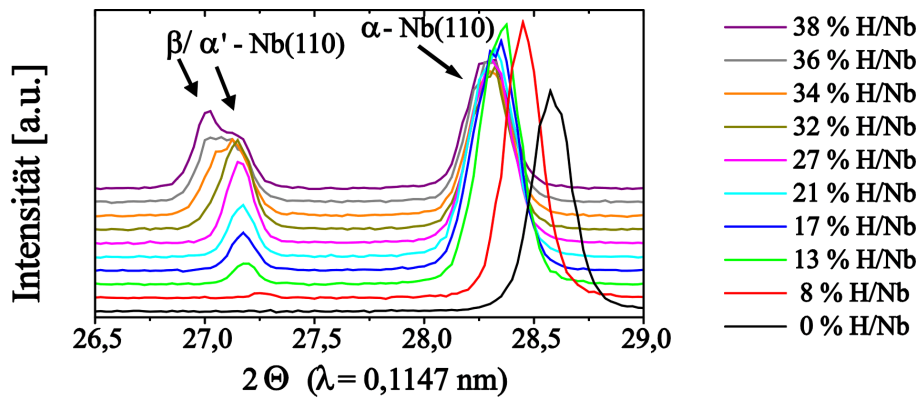


Abbildung 5.31: Diffraktogramme einer epitaktischen 500 nm dicken Nb-Schicht mit 30 nm dicker Pd-Deckschicht auf einem Saphirsubstrat bei der 2. Beladung mit $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ H/Nb}$ bzw. der Beladungsstromdichte $j = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Röntgendiffraktogramme wurden *in situ* bei der elektrochemischen Beladung der Probe aufgenommen.

Bei einer H-Konzentration $X_{\text{H}} \approx 0,32 \text{ H/Nb}$ zeigt sich eine deutliche Asymmetrie des Hydridreflexes. Bei weiterer Beladung wächst bei etwas kleinerem 2Θ -Wert deutlich sichtbar ein weiterer Peak. Die Intensität dieses weiteren Reflexes steigt bei der Beladung bis $X_{\text{H}} = 0,38 \text{ H/Nb}$ deutlich sichtbar an.

Abb. 5.32 zeigt Röntgendiffraktogramme nach Abschalten des Beladungsstroms. Innerhalb von $\Delta t = 10$ min. entwickelt sich der oben beschriebene zweite Nb-Hydridreflex wieder zurück.

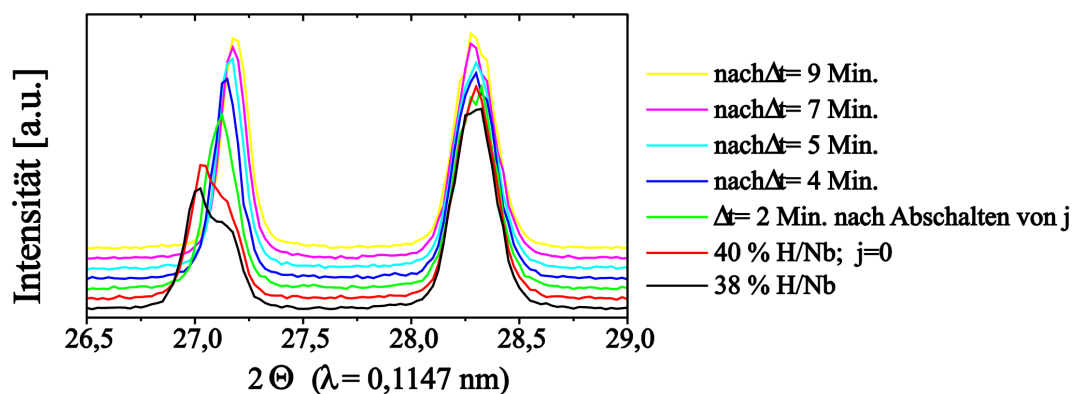


Abbildung 5.32: Relaxationsmessung nach Abschaltung des Beladungsstroms an der epitaktischen 500 nm dicken Nb-Schicht.

Es kann dabei ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um einen H-Verlust handelt. Dies zeigen Relaxationsmessungen, die an Yttrium-Schichten in der Trihydridphase durchgeführt wurden, s. Abb. 3.3, als auch Messungen an dieser Probe, s. Abb. 5.33. Die Probe wurde hierzu nach der vierten H-Beladung soweit mit Wasserstoff beladen, dass das Pd im $(\alpha + \alpha')$ -Zweiphasengebiet ist. Nach Abschalten des Beladungsstroms wurde innerhalb eines Zeitraumes von $\Delta t = 20$ min zwar eine Verschiebung der Hydridreflexe zu größeren Winkeln beobachtet,

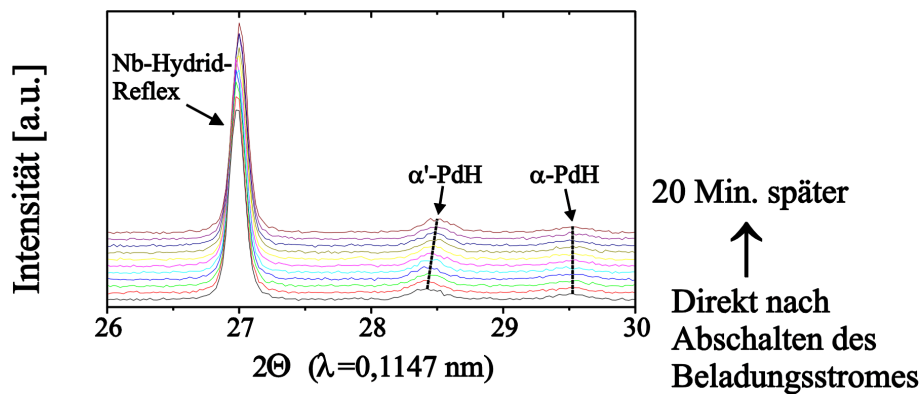


Abbildung 5.33: Röntgendiffraktogramme nach Abschalten des Beladungsstroms im $(\alpha + \alpha')$ -PdH-Zweiphasengebiet zeigen, dass das Intensitätsverhältnis zwischen dem α -Pd-H-Reflex und dem α' -Pd-H-Reflex konstant bleibt; folglich kein H-Verlust auftritt.

was als Spannungsrelaxation in den Schichten gedeutet werden kann, jedoch keine Änderung des Verhältnisses der Intensitäten der beiden Pd-H-Reflexe festgestellt. Ein H-Verlust ist daher auszuschließen.

Abb. 5.34 a zeigt die weitere Beladung dieser Schicht mit $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ H/Nb}$. Wiederum zeigt sich die Ausbildung des zweiten Nb-Hydridreflexes bei kleinerem Winkel. Nach dem Ausschalten des Beladungsstroms, s. Abb. 5.34 b, bildet sich dieser zweite Nb-Hydridreflex ebenso wie zuvor bei gleichzeitigem Anwachsen des ersten Nb-Hydridreflexes bei $2\Theta < 27^\circ$ wieder zurück.

Um zu überprüfen, ob es sich bei den gefundenen Reflexen um die β -Nb-H-Phase und die δ -Nb-H-Phase handelt, wurde die Probe bis zu Konzentrationen $X_{\text{H}} \gg 1 \text{ H/Nb}$ beladen², so dass u. a. auch die Pd-Deckschicht vollständig hydriert wurde. Eine nachfolgende Entladung der Probe zeigt, wie zu erwarten, zunächst eine Verschiebung des Nb-Hydridreflexes zu größeren Winkeln. Es bildet sich bei etwas kleinerem Winkel ein weiterer Reflex, der im folgenden auf Kosten des ersten anwächst, bis schließlich ersterer kurz vor Beginn der Ausscheidung der α -Phase (braune Kurve) ganz verschwindet. Dagegen bildet sich wiederum bei nur etwas geringerem Winkel ein neuer Reflex. Bei der Entladung zeigen sich daher drei unterschiedliche Reflexe, die nicht der α -Nb-H-Phase zugeordnet werden können, s. Abb. 5.35 a.

Nach der Entladung der Probe bis ins $(\alpha + \beta)$ -Zweiphasengebiet verbleiben anstelle eines β -Reflexes noch zwei Reflexe. Im nachfolgenden Be- und Entladungszyklus wurde die Entladung an dieser Stelle gestoppt. Die dann nach Ausschalten des Entladungsstroms durchgeführten Röntgenmessungen zeigen, dass sich der zweite bei der Entladung gebildete Reflex, der in Abb. 5.35 a und b bei $2\Theta \approx 27,25^\circ$ liegt, wie der in den Abb. 5.32 und 5.34 b bei $2\Theta \approx 27^\circ$ liegende zurückbildet und folglich nicht stabil ist. Die anschließende Beladung der Probe, s. Abb. 5.35 b, zeigt

²Konzentrationen $> 1 \text{ H/Nb}$ können nicht exakt angegeben werden, da bei hohen H-Konzentrationen während der Beladung H-Verluste auftreten und H_2 -Bläschenbildung beobachtet wird.

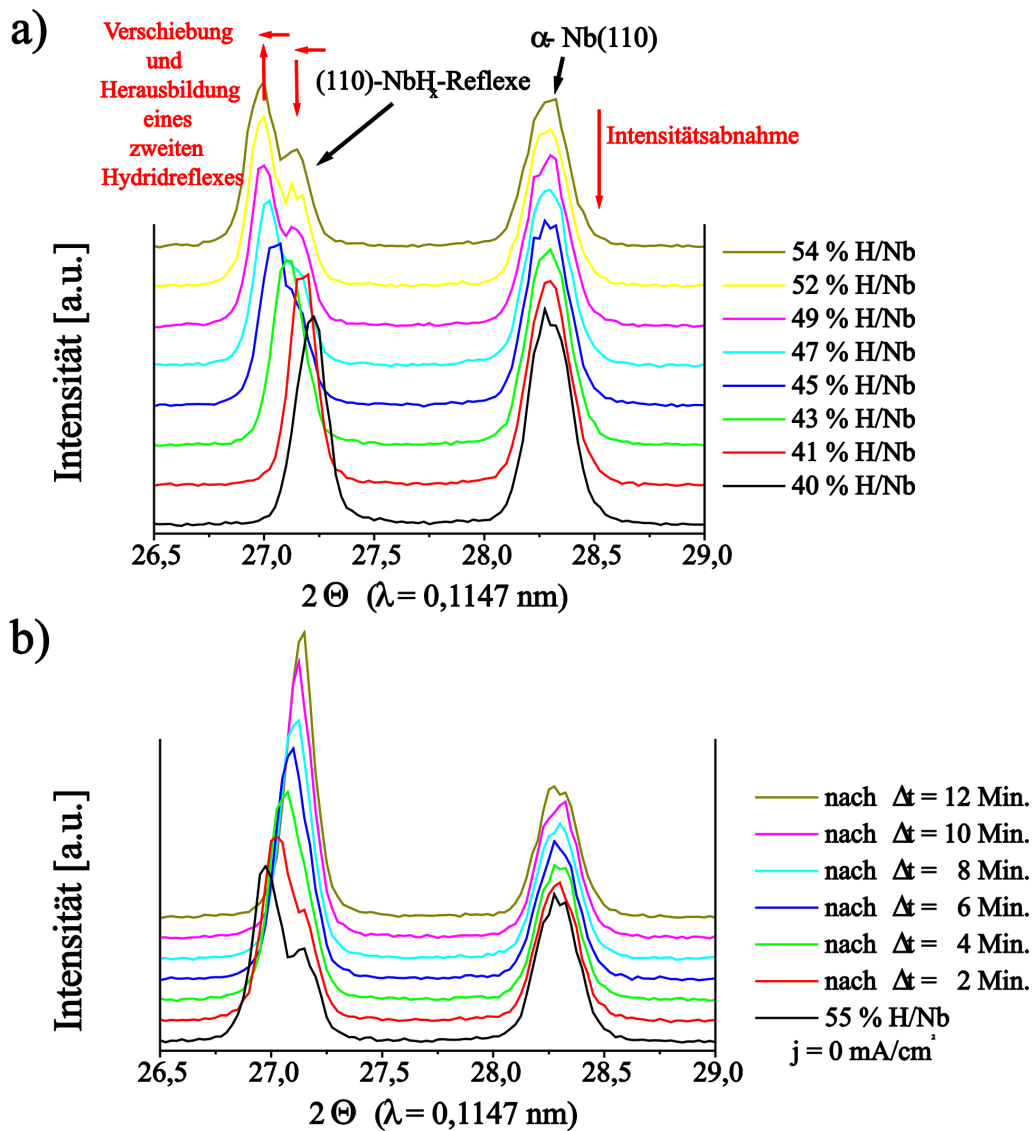


Abbildung 5.34: a) *In situ* gemessene Röntgendiffraktogramme bei der weiteren Beladung der 500 nm dicken epitaktischen Nb-Probe mit $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ H/Nb bzw. der Beladungsstromdichte $j = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. b) *In situ* Röntgendiffraktogramme der Relaxation der Nb-Schicht nach Ausschalten des Beladungsstroms.

wiederum die Rückbildung der α -Phasenausscheidungen als auch des neugebildeten, im “ $(\alpha + \beta)$ ”-Zweiphasengebiet stabilen, Reflexes .

Relaxationsmessungen, s. Abb. 5.33, zeigen sogar noch nach dieser dritten Beladung bis zur Entstehung des dritten Reflexes bei größter H-Konzentration eine geringe Verschiebung des Nb-Hydridreflexes zu größerem Winkel und eine große Verschiebung des α' -PdH-Reflexes.

Diese Probe wurde noch mehrere Male mit Wasserstoff be- und entladen. Jedesmal werden die drei NbH-Reflexe beobachtet.

Auch in anderen Nb-Schichten, einer 75 nm dicken epitaktischen Schicht auf Saphir sowie einer 200 nm dicken durch Laserablation hergestellten nanokristalli-

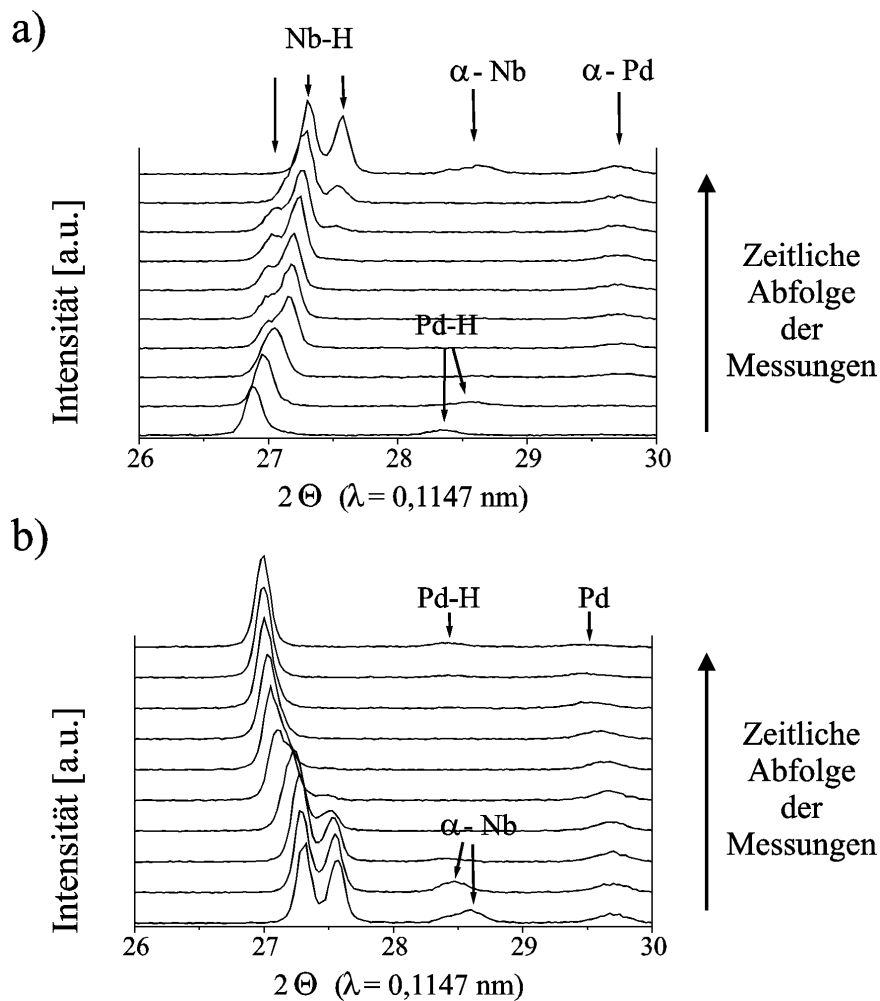


Abbildung 5.35: a) *In situ* aufgenommene Röntgendiffraktogramme bei der Entladung der 500 nm dicken epitaktischen Nb-Probe nach vollständiger Beladung der Probe mit $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ H/Nb}$ bzw. der Beladungsstromdichte $j = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. b) *In situ* Röntgendiffraktogramme derselben Probe bei nachfolgender H-Beladung.

nen Nb-Schicht auf (100)Si, s. Abb. 5.36a und b, und einer 500 nm dicken, ebenfalls durch Laserablation hergestellten, Nb-Schicht wurden im Bereich, in dem nach Messungen an massivem Nb das ($\alpha + \beta$)-Zweiphasengebiet erwartet wird, bei *in situ*-Messungen am Synchrotron neben dem α -Phasenreflex anstelle eines β -Phasenreflexes zwei weitere Reflexe gefunden.

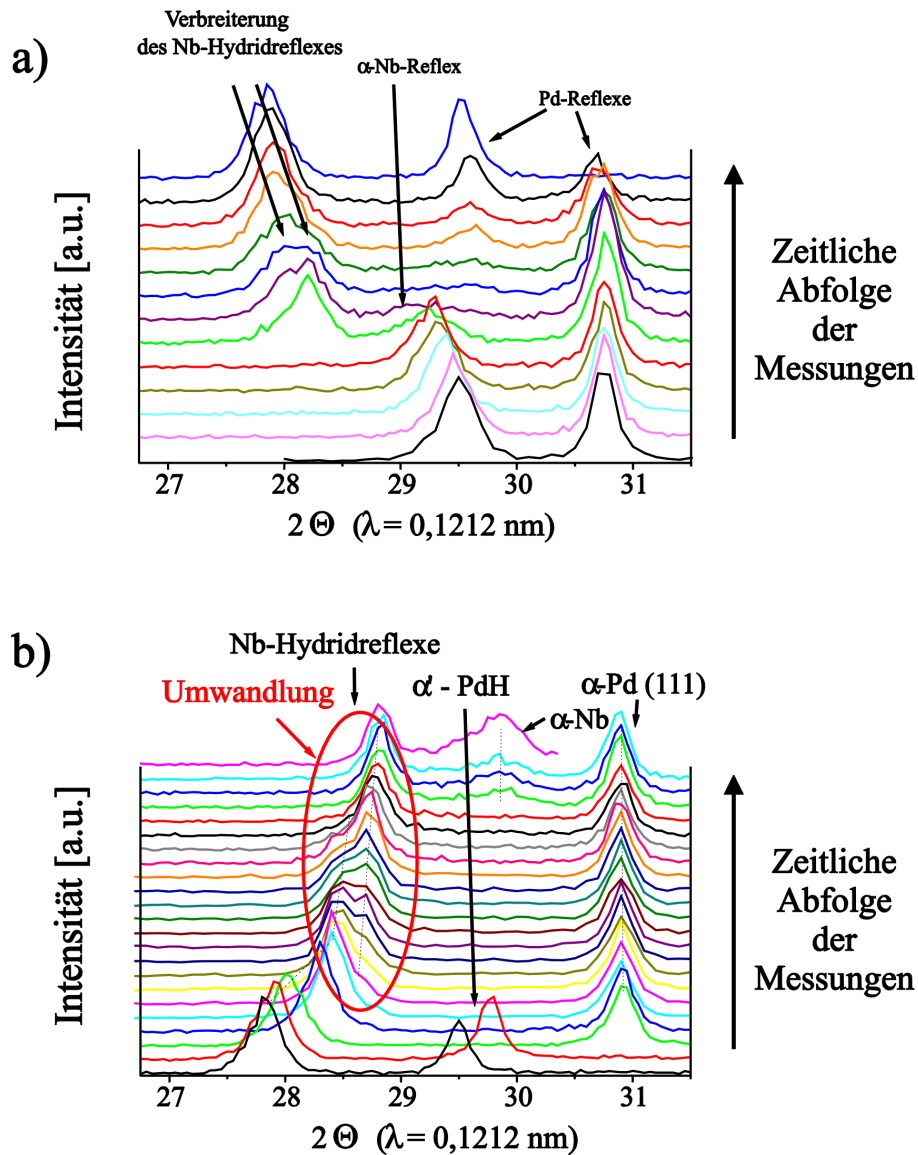


Abbildung 5.36: a) *In situ* Röntgendiffraktogramme bei der ersten Beladung einer 200 nm dicken durch Laserablation hergestellten nanokristallinen Nb-Schicht mit 100 nm dicker Pd-Deckschicht auf einem Siliziumsubstrat. b) *In situ* Röntgendiffraktogramme bei der zweiten Entladung der Probe.

5.2.2 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der *in situ* Röntgenmessungen

Die Messungen haben gezeigt, dass in Röntgendiffraktogrammen nach dem Erreichen der Randlöslichkeit der α -Nb-H-Phase im Zweiphasengebiet bei der H-Beladung nicht nur ein zusätzlicher Reflex für die gebildeten Ausscheidungen auftaucht, sondern zwei. Durch Beladen bis $X_H \gg 1$ H/Nb konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem zusätzlichen Reflex um die Dihydridphase (δ -Phase) des Nb-H-Systems handelt, die in massivem Nb erst ab der Konzentration $X_H = 1,1$ H/Nb [22] ausgeschieden wird, da in den Messungen bei $X_H > 1$ H/Nb ein weiterer Reflex auftaucht (vermutlich der (200)-Reflex des sehr stark verzerrten δ -NbH₂). Folglich wird angenommen, dass es sich bei den beiden bei H-Beladung zunächst gefundenen Reflexen, um α' - und β -Ausscheidungen handelt. Bei der Beladung der Filme kommt es bei Erreichen des Zweiphasengebiets zunächst zur Ausscheidung der α' -Phase, die nach dem Phasendiagramm, s. Abb. 2.2, bei $T > 88^\circ\text{C}$ bei geringerer H-Konzentration als die β -Phase existiert. Aufgrund der geringeren Konzentration ist diese nach Glg. (5.9) gegenüber der β -Phase energetisch bevorzugt (s. Abb. 5.21 c). Zudem ist die β -NbH-Phase orthogonal verzerrt. Das Achsenverhältnis beträgt $c/a = 1,005$. Diese Verzerrung kann aufgrund der Haftung auf hartem Substrat ebenso dazu führen, dass sich die Kurven der Freien Energie gegeneinander verschieben.

Bei weiterer H-Beladung wird sowohl den Bereichen der Probe Wasserstoff zugeführt, die noch in der α -Phase sind, als auch den Bereichen, in denen sich schon die α' -Phase gebildet hat. Dadurch wird verhindert, dass das System ins Gleichgewicht kommt, und es kann zusätzlich zur Bildung der β -Phase kommen. Dies ist in Abb. 5.37 schematisch dargestellt. Erst nach Abschalten des Beladungs-

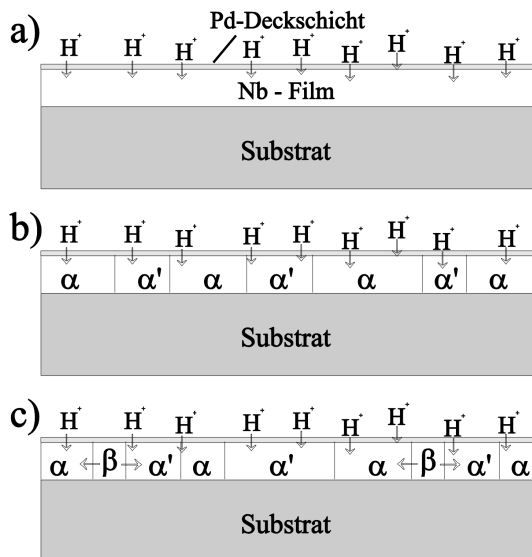


Abbildung 5.37: Die H-Beladung dünner Nb-Schichten auf hartem Substrat führt nach Erreichen der Randlöslichkeit der α -Phase zur Ausscheidung von α' , s. (a) und (b). Bei weiterer elektrochemischer Beladung wird sowohl der α -Matrix als auch den α' -Ausscheidungen Wasserstoff zugeführt, (b). Dadurch wird verhindert, dass das System ins Gleichgewicht kommt. Es kommt zur Bildung von β -Ausscheidungen, (c).

stroms, kommt das System ins Gleichgewicht, und die gebildeten β -Ausscheidungen verschwinden wieder. Da die Ausbildung zweier neuer Reflexe bei Erreichen von Konzentrationen $X_H > c_{\alpha, \text{Rand}}$ in Proben unterschiedlicher Herstellung und Schichtdicke gefunden wurde, bei denen die Röntgenmessungen während der

elektrolytischen H-Beladung und H-Entladung durchgeführt worden sind, kann unter Vorbehalt gefolgert werden, dass die α' -Phase in dünnen Nb-Schichten bei Raumtemperatur eine Gleichgewichtsphase ist.

Anmerkung: Die eindeutige Zuordnung der Reflexe zu den Phasen ist schwierig. Die β -Phase des Nb-H-Systems ist nur geringfügig orthogonal verzerrt [22], und somit ist es schwierig sie in dünnen Schichten von der α' -Phase außer über die Konzentration zu unterscheiden. Die δ -Phase des Nb-H-Systems hat zwar ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter, das in auf hartem Substrat haftenden dünnen Filmen jedoch stark verzerrt ist. Auch die Bestimmung, ob die H-Atome geordnet die Tetraeder-Zwischengitterplätze besetzen, durch Neutronenstreuungsexperimente ist aufgrund des geringen Streuvolumens dünner Schichten schwierig.

5.3 Diskussion der Ergebnisse an den Niob-Schichten

Laudahn [14] hat in nanokristallinen Nb-Schichten eine Verschiebung der Randlöslichkeit von $c_{\alpha, Rand} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha, Rand} \approx 0,2$ H/Nb gefunden und deutet diese als Auswirkung von Korngrenzensegregation und der durch die Spannungen in dünnen Schichten verschobenen Freien Energiekurven der Phasen. Song et al. [60, 10] deuten ihre Messungen, die eine Verringerung der kritischen Temperatur des $(\alpha - \alpha')$ -Übergangs in dünnen Schichten zeigen, im Unterschied zu Laudahn als Folge von "finite size"-Effekten in dünnen Filmen. Solche "finite size"-Effekte sollten insbesondere in dünnen freien, d. h. nicht auf festem Substrat haftenden, Filmen zu finden sein. Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen zeigen jedoch, dass gerade die epitaktischen Filme auf Saphirsubstrat bei kleinen Schichtdicken bei Raumtemperatur deutlich verschobene Phasengrenzen haben. Die gemessenen relativen Dehnungen in Normalenrichtung zur Schichtebene verlaufen bis zur Phasengrenze, die bei dem 25 nm dicken Nb-Film von $c_{\alpha, Rand} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha, Rand} = 0,37$ H/Nb und beim 35 nm dicken Nb-Film auf $c_{\alpha, Rand} = 0,26$ H/Nb verschoben sind, linear. Das zeigt, dass die in den Filmen in Folge der H-Beladung aufgebauten Spannungen bis zu diesen hohen Konzentrationen nicht abgebaut werden können. Dies ist eine Folge der dünnen Schichtdicke insofern, als dass für die Relaxation durch den Einbau von Misfitversetzungen eine von der Größe der Spannungen abhängige kritische Schichtdicke erreicht sein muss. Ausgehend von der Gleichgewichtstheorie von Matthews und Blakeslee [42, 43, 44, 45] lässt sich ebenso eine schichtdickenabhängige kritische Konzentration für die Bildung von Misfitversetzungen angeben, s. Abb. 5.1. Dieser Verlauf ist jedoch nur gültig, falls genügend mobile Schraubenversetzungen im Film vorhanden sind. Ist dies nicht der Fall, verschiebt sich die Kurve nochmals zu höheren Konzentrationen, da dann erst Versetzungshalbbringe gebildet werden müssen. Dies ist jedoch mit einer kinetischen Barriere verbunden. In den auf dünnem Polymer deponierten Nb-Schichten werden aufgrund der H-Beladung nicht so hohe Spannungen erreicht, da diese durch Rissbildung oder Verformung des dünnen Polymerfilmes abgebaut werden können. In diesen Filmen lässt sich im Unterschied zu den epitaktischen Filmen auf hartem Substrat keine

Verschiebung der Phasengrenzen erkennen, die nicht durch den Einfluss von Korngrenzen und der H-Segregation an der Oberfläche erklärt werden könnten. Somit zeigen die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse, dass die von Laudahn [14] vorgeschlagene Ursache für das in dünnen Nb-Schichten gegenüber massivem Nb veränderte Nb-H-Phasendiagramm die richtige zu sein scheint. Es wurden keine Hinweise auf "finite size" -Effekte gefunden.

Johnson und Chiang [15] schreiben, dass über die Möglichkeit, dass Spannungen Phasenumwandlungen begünstigen oder erschweren können, hinaus aufgrund von Spannungen auch Nichtgleichgewichtsphasen zu Gleichgewichtsphasen werden können [15]. Die in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Messungen, bei denen die Röntgendiffraktogramme während der elektrolytischen H-Be- und -Entladung durch einen ca. 1 mm dicken Film mit Elektrolyt aufgenommen worden sind, zeigen bei der Variation des H-Gehaltes in der Probe nacheinander nicht nur drei unterschiedliche Reflexe, die gemäß dem an massivem Nb gewonnen Nb-H-Phasendiagramm der α - $\text{NbH}_{x < 1}$ -, der β - NbH_{1-x} - und der δ - NbH_{2-x} -Phase zuzuordnen wären, sondern eine weitere, die ebenfalls thermodynamisch stabil ist, was durch diffraktometrische Messungen nach Stoppen des H-Beladungs- oder -Entladungsstromes belegt wird. Da die H-Konzentration und das chemische Potential dieser Phase nur geringfügig von der H-Konzentration und dem chemischen Potential der β -Phase verschieden sein kann (gleichzeitige Existenz dreier Phasen während schneller H-Be- oder -Entladung), liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die α' -Phase handelt. Gestützt wird diese Vermutung durch Experimente von Song et al. [10], die eine Verringerung der kritischen Temperatur mit kleiner werdender Schichtdicke zeigen und von Laudahn [14], der an durch Laserablation hergestellten nanokristallinen Nb-Schichten auf Si eine Einengung der $(\alpha + \beta)$ -Mischungslücke bei RT findet, welche auch nach den in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an epitaktischen Nb-Schichten dünner Schichtdicke gefunden wird. Eine solche Einengung des Zweiphasengebietes lässt sich einerseits durch die Verschiebung des Endes des $(\alpha + \beta)$ -Zweiphasengebietes erklären aber andererseits auch durch die Verschiebung der $(\alpha + \alpha')$ -Mischungslücke zu tieferen Temperaturen. Dass in dünnen auf hartem Substrat haftenden Nb-Schichten eine Nichtgleichgewichtsphase im unverspannten System zu einer Gleichgewichtsphase wird, belegt, welche große Bedeutung Spannungen in dünnen Filmen für die Thermodynamik der dünnen Schichten haben.

Chapter 6

Yttrium-Schichten

In massivem Yttrium führt die Transformation von der hexagonalen α -Phase des Y-H-Systems in die kubisch flächenzentrierte β -Phase bei der H-Beladung zu starker Defektbildung. Die Herstellung einer massiven Y-Probe der Zusammensetzung γ -YH₃ ist sogar unmöglich [26]. Dagegen konnten Huiberts et al. [29] zeigen, dass dies für dünne Y-Schichten nicht gilt. Die Y-Schichten erwiesen sich auch gegen häufiges Be- und Entladen mit Wasserstoff zwischen der Di- und der Trihydridphase sehr stabil.

Von Kooij et al. [18] und van Gogh et al. [17] an solchen polykristallinen und einkristallinen Y-Schichten durchgeführte Widerstandsmessungen und Transmissionsmessungen ergaben, dass in dünnen Y-Schichten bei der H-Be- und -Entladung zwischen dem Dihydrid und dem Trihydrid eine sehr stark ausgeprägte Hysterese auftritt. Auf Basis elektrochemischer Beladungsexperimente, in denen die optische Transmission und der elektrische Widerstand als Funktion der H-Konzentration gemessen wurden, und separater Beladungsexperimente aus der Gasphase, bei denen Röntgenbeugungsexperimente zusammen mit Widerstandsmessungen durchgeführt wurden, schlossen Kooij et al. im Fall der H-Beladung auf ein nur sehr schmales Zweiphasengebiet der β -YH₂-Phase mit kubischflächenzentrierter Struktur und der γ -YH₃-Phase mit hexagonaler Kristallstruktur der Y-Atome innerhalb des Konzentrationsbereiches $1,9 \text{ H/Y} \leq X_{\text{H}} \leq 2,1 \text{ H/Y}$. Oberhalb der Konzentration $X_{\text{H}} = 2,1 \text{ H/Y}$ liegt demzufolge die reine hexagonale Phase vor. Die von ihnen gefundenen Phasengrenzen unterscheiden sich damit sehr stark von den Phasengrenzen, wie sie in massivem Y, s. Abb. 2.4, gefunden werden. Im Fall der H-Entladung hat das $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet Kooij et al. zufolge die Ausdehnung $2,7 \text{ H/Y} \geq X_{\text{H}} \geq 1,9 \text{ H/Y}$.

Während die erstaunliche Stabilität der Y-Schichten gegenüber H-Beladung und -Entladung und den damit einhergehenden Phasenumwandlungen auf vergleichsweise niedrige Spannungen in den Filmen schließen lassen, könnten die verschobenen Phasengrenzen in diesem System möglicherweise auf den Einfluss von Spannungen zurückzuführen sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemische Beladungsexperimente an polykristallinen Y-Schichten durchgeführt. Mit Hilfe von *in situ* durchgeführter Röntgendiffraktometrie wurden die Positionen der Phasengrenzen überprüft sowie die Dehnungen aus der Schichtebene heraus bestimmt. An Vergleichsproben wurden

mittels der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Spannungsmessapparatur die lateralen Spannungen in den Filmen gemessen. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der bei Raumtemperatur durchgeführten Spannungs- und Dehnungsmessungen an Y-Schichten vorgestellt.

6.1 Proben

Es wurden durch Elektronenstrahlverdampfung bei Raumtemperatur unter UHV hergestellte polykristalline Y-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke auf $[1\bar{1}02]$ texturierten Saphirsubstraten untersucht. Die Saphirsubstrate haben die Ausmaße $0,3 \text{ mm} \cdot 10 \text{ mm} \cdot 25 \text{ mm}$. Ihr Biaxialmodul, das in der $(1\bar{1}02)$ -Ebene anisotrop ist (s. Abb. 6.1), wurde für die spezielle laterale Orientierung (lange Probekante $\parallel [11\bar{2}0]$) unter Verwendung der elastischen Konstanten [87] durch Hauptachsentransformation gemäß Gleichung (4.6) berechnet. In der Richtung der langen Kante ergab sich für den Biaxialmodul der Wert $M = 465,2 \text{ GPa}$.

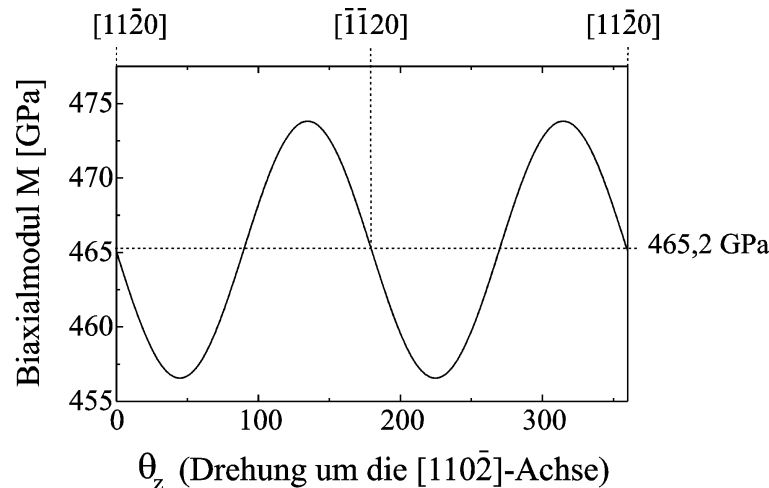


Abbildung 6.1: Biaxialmodul der “r-plane”-Saphirsubstrate bei Drehung um $[1\bar{1}02]$.

Als Schutz vor Oxidation und als Katalysator für die Wasserstoffaufnahme durch die Schicht wurden 15 bzw. 20 nm Pd als Deckschicht deponiert. Die Y-Filme besitzen eine ausgeprägte $[0002]$ -Textur bzw. im Fall der β - YH_2 -Phase eine ausgeprägte $[111]$ -Textur in Wachstumsrichtung (s. Abb. 6.2 a, b und c). In den lateralen Richtungen besitzen sie eine isotrope Kornorientierung, was aus der Ringstruktur in Abb. 6.2 b und c hervorgeht. Die Filme wurden elektrochemisch in einer 1 molaren KOH-Lösung [63] mit Wasserstoff beladen. Die Wasserstoffkonzentration in den Schichten wurde mit dem Faraday-Gesetz, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, bestimmt. Die Haftung zwischen Film und Substrat war ausreichend. Die Filme haben sich nicht vom Substrat gelöst. “Buckling” [19], wie es bei ungenügender Haftung im Fall Nb auftritt und in Kapitel 5 beschrieben wurde, wurde trotz sorgfältiger Prüfung nicht beobachtet. Auf die Probenrückseiten (Film abgewandte Seite), an denen die Reflexion des Laserstrahls während der Spannungsmessungen (s. Abschnitt 3.4) stattfindet, wurde eine 50 nm dicke Goldschicht deponiert, um zu verhindern, dass

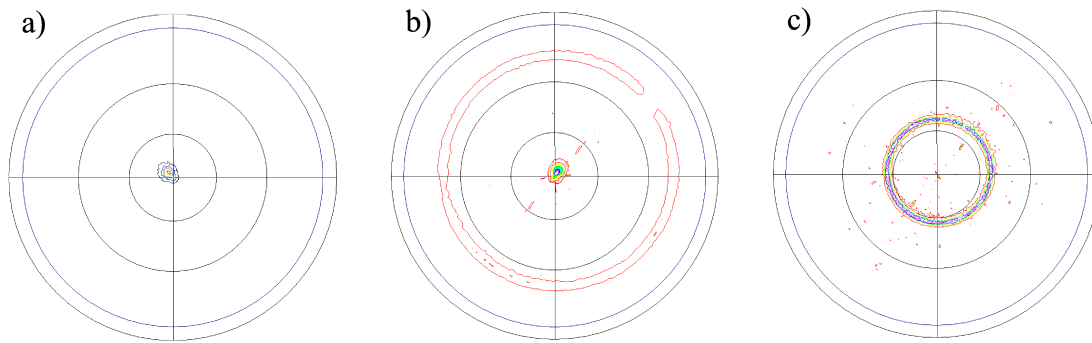


Abbildung 6.2: Polfiguren (stereographische Projektionen) eines Y-Films in der a) hexagonalen α -Y-Phase und b),c) in der kubisch flächenzentrierten β -YH₂-Phase. Dargestellt sind in (a) eine (0002)-Polfigur, in (b) eine (111)-Polfigur sowie in (c) eine (220)-Polfigur. Der Film besitzt (a) eine [0002]-Orientierung im Fall der α -Y-Phase und folglich ((b),(c)) eine [111]-Orientierung im Fall der β -YH₂-Phase. Die Ringe in b) und c) weisen auf eine isotrope laterale Kornorientierung hin.

der Strahl doppelt reflektiert wird. Wird dies nicht verhindert, so treten sowohl von der reinen Saphir-Oberfläche als auch von der Saphir-Film-Grenzfläche Reflexionen auf. Das Verhältnis von Länge zu Breite der Proben ist größer als zwei. Sander [66] gibt an, dass die mittleren Spannungen in diesem Fall aus dem Krümmungsradius der Probe gemäß der für die Balkenbiegung gültigen Gleichung von Stoney [67] berechnet werden können.

6.2 Bei elektrochemischer Beladung bestimmte Phasengrenzen, Spannungen und Dehnungen in dünnen Y-Schichten

6.2.1 Verzögerte Phasenumwandlung / Übersättigung im Konzentrationsbereich $X_{\text{H}} < 2 \text{ H/Y}$ während der ersten Beladung mit Wasserstoff

Beaudry und Spedding [74] berichten, dass bei Erreichen der Randlöslichkeit von α -YH _{$\delta \approx 0,2$} β -Phasenausscheidungen in massiven Proben erst deutlich verzögert gebildet werden. Bei Überschreitung der Randlöslichkeit nur um wenige Prozent wird das thermodynamische Gleichgewicht sogar nach 180 Tagen noch nicht erreicht. Aufgrund einer Gitteraufweitung der α -Y-Matrix schließen die Autoren aus Röntgenuntersuchungen, dass die α -Y-Matrix übersättigt wird. In dieser Arbeit wird dieser Effekt der Übersättigung der Y-Proben, aufgrund der Möglichkeit mittels der elektrochemischen Beladung die Proben sehr schnell mit H beladen zu können, noch sehr viel ausgeprägter beobachtet. Abb. 6.3 zeigt die Ergebnisse von Röntgenmessungen, die bei der ersten H-Beladung aufgenommen worden sind, bis zum Beginn der Ausscheidung der kubisch flächenzentrierten β -YH₂-Phase. Diese Messungen wurden *ex situ* durchgeführt. In unserem Fall heißt das, dass nach

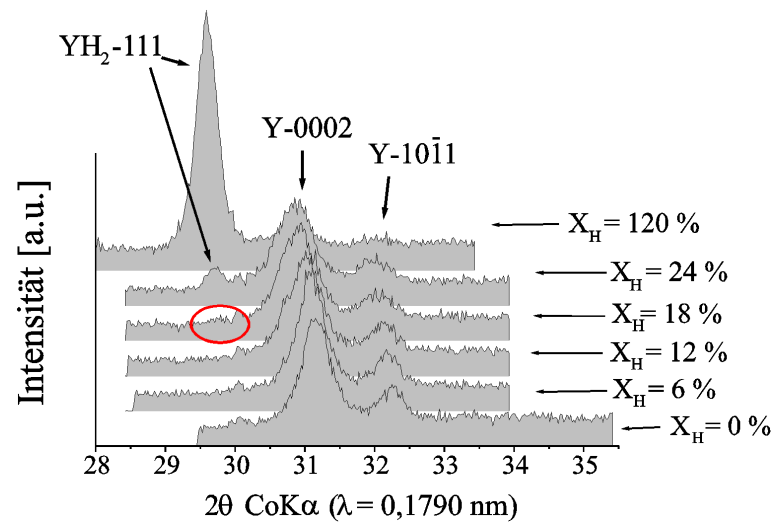


Abbildung 6.3: *Ex situ* - Röntgenmessungen an einer 300 nm dicken Y-Schicht nach schrittweiser elektrochemischer Beladung mit Wasserstoff bis zur Phasengrenze der α - YH_5 -Phase. Dazu wurde der Elektrolyt nach jedem Beladungsschritt von der Probe für die Durchführung der Röntgenmessungen entfernt. Die Gesamtzeitdauer vom Beginn der Messung an der unbeladenen Probe bis zum ersten Auftauchen des (111)-Dihydridreflexes bei $X_H = 0,18$ H/Y beträgt drei Stunden.

jeder Röntgenmessung die Probe zunächst erst einmal mit Elektrolyt bedeckt wurde. Nach der elektrochemischen Beladung wurde dieser wieder entfernt, da dies für die Röntgenmessung am Diffraktometer notwendig war, um ein ausreichend starkes Signal von der Probe zu erhalten. Die Gesamtzeitdauer vom Beginn der Messung an der unbeladenen Probe bis zu ersten Anzeichen für Dihydridausscheidungen bei $X_H \approx 0,18$ H/Y ($+ (X_H)_0$), wobei $(X_H)_0$ die anfängliche H-Konzentration der Y-Filme nach ihrer Herstellung ist, die einige Prozent H/Y betragen kann [29], betrug drei Stunden. Die Dehnungen sind kleiner als nach dem Modell erwartet, was auch im Fall von Nb-Schichten schon beobachtet wurde [88]. Sie scheinen generell bei der ersten Beladung von polykristallinen Schichten geringer zu sein als nach dem eindimensionalen Modell beschrieben. So folgen die Dehnungen laserdeponierter Nb-Schichten erst bei der zweiten bzw. dritten Beladung mit Wasserstoff dem nach dem eindimensionalen Modell beschriebenen Verhalten [88, 14].

An 200 nm und 300 nm dicken Y-Schichten während der H-Beladung durchgeführte Spannungsmessungen zeigen im Vergleich zu obigen Dehnungsmessungen erst ab der Konzentration $X_H \approx 0,4$ H/Y ($+ (X_H)_0$) eine merkliche Änderung der Spannungszunahme, s. Abb. 6.4. Die Zunahme der Kompressionsspannungen verringert sich.

An der Phasengrenze sind besonders deutliche Änderungen des Spannungsverlaufs zu erwarten, da bei der Ausscheidung der neuen Phase mit deutlich unterschiedlichem Gitterparameter und in diesem Fall sogar einer geänderten Kristallstruktur plastische Prozesse gehäuft auftreten [35, 36]. Durch diese kann ein Teil der Kompressionsspannungen abgebaut werden. Auch nach dem eindimensionalen Modell, in welchem keine plastischen Prozesse angenommen werden, wird eine

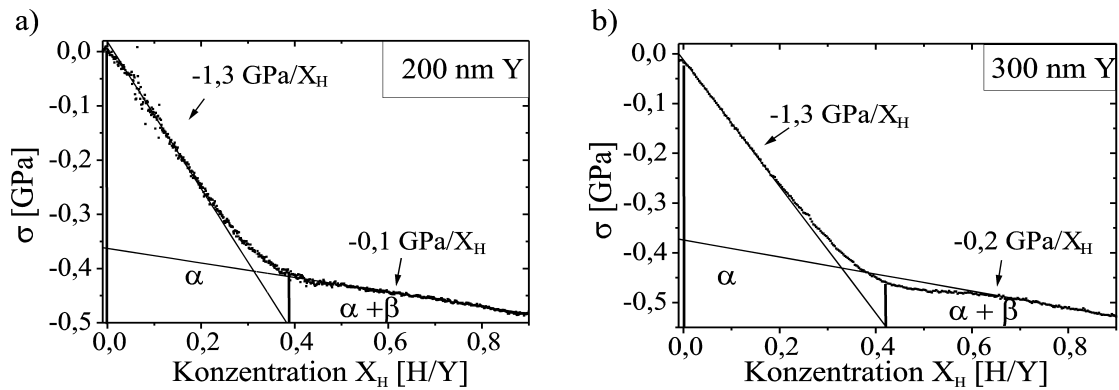


Abbildung 6.4: Entwicklung der intrinsischen Spannungen während der Beladung mit Wasserstoff in einem a) 200 nm und b) 300 nm dünnen Y-Film bis zu der H-Konzentration $X_H = 0,9$ H/Y, entnommen aus Dornheim et al. [32]. Der 200 nm Film wurde in 20 min zu 1 H/Y beladen. Der 300 nm Film wurde in 8 min bis zu 1 H/Y beladen. Bei dem schneller beladenen Film beginnt die Verringerung der Zunahme der Kompressionsspannung bei etwas höherer Konzentration als bei dem in 20 min auf 1 H/Y beladenen Film.

Verringerung der Spannungszunahme erwartet, s. Abb. 4.3. Daher wird dieser deutliche Abknickpunkt mit dem Einsetzen der Bildung der Dihydridphase identifiziert, was durch die am Synchrotron durchgeführten *in situ* Röntgenmessungen, die weiter unten beschrieben werden, im Unterschied zu den oben beschriebenen *ex situ* Röntgenmessungen bestätigt wird. Der Spannungsanstieg im Bereich der α -YH₅-Phase (bis $X_H \approx 0,4$ H/Y) beträgt $\Delta\sigma/X_H = -1,3$ GPa/ X_H und ist damit betragsmäßig nur geringfügig kleiner als nach dem Modell erwartet. Mit $\varepsilon_a = 0,019 \cdot X_H$ [73] (s. Tab. 4.3) ergibt sich der Biaxialmodul $M = 68,4$ GPa. Dieser Wert ist geringer als der aus den elastischen Konstanten von massivem Yttrium in Kapitel 4.3.2 berechnete Wert (83 GPa bzw. 95 GPa, s. Tab. 4.2). Diese Abweichung steht in Übereinstimmung zu Messungen an dünnen Filmen aus anderen Materialien [89, 13, 14]. So weisen auch von Laudahn et al. [13, 14] durchgeführte Spannungsmessungen an Niob-Schichten auf einen kleineren Biaxialmodul in dünnen Nb-Filmen als in massiven Proben hin. Messungen von Huang und Spaepen [89] an freien polykristallinen Cu-, Ag- und Al-Filmen zeigen ebenfalls im Vergleich zu massiven Proben um 20 % kleinere Elastizitätsmoduln.

Bei $X_H \approx 0,4$ H/Y (+ $X_{H,0}$) verringert sich der Anstieg der Druckspannungen, s. Abb. 6.4 a. Im Fall der schneller beladenen 300 nm dicken Y-Schicht in Abb. 6.4 b verschiebt sich der Abknickpunkt der Spannungskurve zu noch höherer Konzentration $X_H > 0,4$ H/Y und die Kurve ist kurz hinter dem Abknickpunkt noch flacher. Dies deutet auf den Abbau der Spannungen durch eine aufgrund der Übersättigung verstärkte Umwandlung bzw. Hydridbildung hin. Erst ab $X_H \approx 0,6$ H/Y nehmen die Druckspannungen mit $\Delta\sigma/X_H = -0,2$ GPa/ X_H weiter zu. Dieser Wert liegt jedoch noch immer deutlich unterhalb des nach dem eindimensionalen Modell berechneten Werts von $\Delta\sigma/X_H = -0,6$ GPa/ X_H , s. Abb. 4.3.

Unter Verwendung der in Abschnitt 3.3 beschriebenen elektrochemischen Beladungszelle (s. Abb. 3.1) sind analog zu den *in situ* durchgeführten Spannungsmessungen *in situ* Dehnungsmessungen möglich. Aufgrund der starken In-

tensität des Röntgenstrahls am Synchrotron können die Gitterabstände in den dünnen Y-Schichten durch einen bis zu 2 mm dicken Elektrolytfilm über der Probe mittels Röntgenbeugung vermessen werden. Dadurch ist es möglich wie bei den Spannungsmessungen gleichzeitig die Probe mit Wasserstoff zu beladen und Röntgenmessungen durchzuführen. Die Probe kann bei größerer Anzahl von Messdaten in kürzerer Zeit auf die gleiche Konzentration beladen werden. Diffraktogramme einer 300 nm dicken Y-Schicht, die auf diese Weise am Synchrotron aufgenommen worden sind, sind in Abb. 6.5 wiedergegeben.

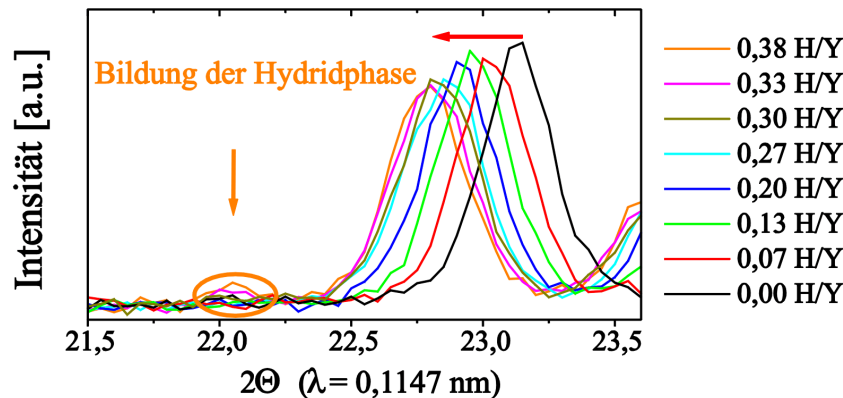


Abbildung 6.5: *In situ* - Röntgenmessungen an einer 300 nm dicken Y-Schicht bei kontinuierlicher elektrochemischer Beladung mit Wasserstoff bis zur Phasengrenze der α -YH $_5$ -Phase. Die Gesamtzeitdauer vom Beginn der Messung an der unbeladenen Probe bis zur Beobachtung der Bildung von Dihydridausscheidungen beträgt acht Minuten. Die Messungen wurden am Hasylab durchgeführt.

Die Beladungsgeschwindigkeit ist in diesem Fall vergleichbar zu der Beladungsgeschwindigkeit, die für die Spannungsmessungen gewählt worden ist. Die Beladungszeit bis zur Beobachtung der Bildung von β -YH $_2$ -Phase anhand des für das YH $_2$ charakteristischen (111)-Reflexes beträgt acht Minuten. Auffallend ist, dass β -YH $_2$ -Phasenausscheidungen im Unterschied zu den *ex situ* durchgeführten Röntgenmessungen aber in sehr guter Übereinstimmung mit den Spannungsmessungen erst bei einer Konzentration von $X_H \approx 0,4$ H/Y ($+X_{H,0}$) gebildet werden. Während an massiven Proben nur eine geringe Übersättigung von wenigen Prozent H/Y in der Zeitskala von einem Tag bis zu 180 Tagen beobachtet worden ist, lässt sich bei schnellerer Beladung, wie sie mit der elektrochemischen Methode möglich ist, eine Übersättigung von 20 Prozentpunkte erreichen. Die relativen Dehnungen sind in Abb. 6.6 dargestellt.

Wiederum ist die Dehnung in vertikaler Richtung zur Schichtebene verglichen mit der Dehnung der durch Wasserstoff verursachten Dehnung der c-Achse von massiven Y-Proben kaum erhöht. Bei Konzentrationen $X_H > 0,15$ H/Y liegen die Dehnungen sogar unterhalb der aus Messungen an massiven Y-Proben gefundenen Werte [73]. Wie oben bereits geschrieben, ist dies auch bei Nb-Schichten [88, 14] bei der ersten Beladung gefunden worden. In den von Yang et al. [88] veröffentlichten Daten von Pd/Nb-Multilagen mit $\Lambda = 28,3$ nm erfolgt eine Dehnung, wie sie von dem eindimensionalen Modell beschrieben wird, erst bei der dritten Beladung mit

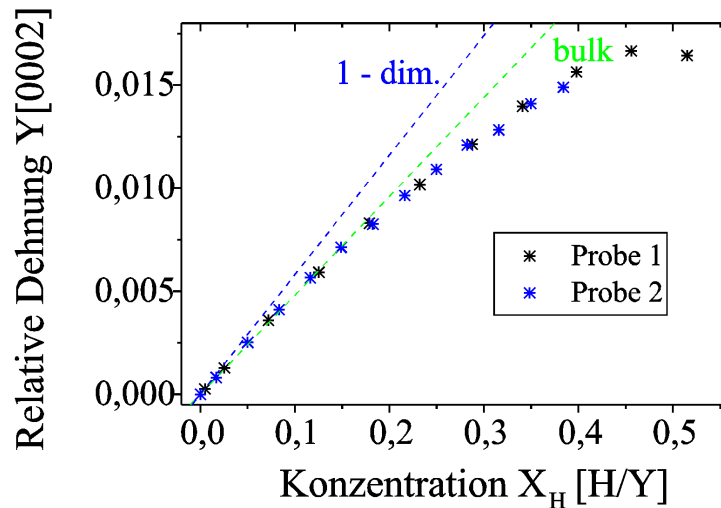


Abbildung 6.6: Relative Dehnung zweier *in situ* mittels Röntgenbeugung gemessener 300 nm dicken Y-Schichten bei kontinuierlicher elektrochemischer Beladung mit Wasserstoff innerhalb der α -Phase. Die Gesamtzeitdauer vom Beginn der Messung an der unbeladenen Probe bis zur Beobachtung der Bildung von Dihydridausscheidungen beträgt acht Minuten. Die Messungen wurden am Hamburger Synchrotronlaboratorium durchgeführt.

Wasserstoff. Die Ursachen hierfür sind noch nicht im Detail verstanden. Yang et al. [88] geben an, dass die Schichten nach dem zweiten Beladungs- und Entladungszyklus zu einem Zustand gekommen sind, wo die Schichten vollständig relaxiert sind, das heißt, wo die anfänglich bei dem Schichtwachstum entstandenen intrinsischen Druckspannungen abgebaut worden sind.

Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen eine Verschiebung des α -Y-Reflexes zu größeren Winkeln und ein Anwachsen des β -YH₂-Reflexes nach dem Stoppen des Beladungsstroms.

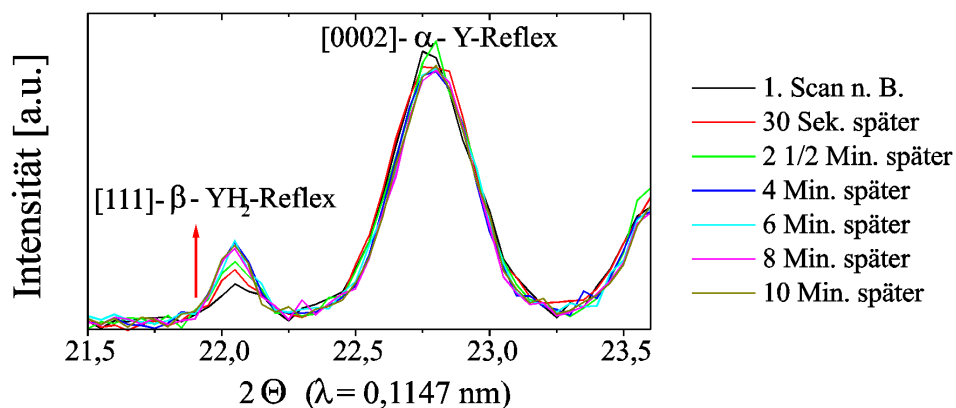


Abbildung 6.7: Nacheinander durchgeführte Synchrotronmessungen zeigen die verzögerte (α,β)-Umwandlung eines 300 nm dicken Y-Films nach der Beladung auf $X_H = 0,4$ H/Y. Die Messungen wurden am Hamburger Synchrotronlaboratorium durchgeführt. Die Zeit zwischen der ersten Messung nach Beladung mit $\Delta X_H/t = 8,3 \cdot 10^{-4}$ (H/Nb)/s und der letzten Messung beträgt acht Minuten.

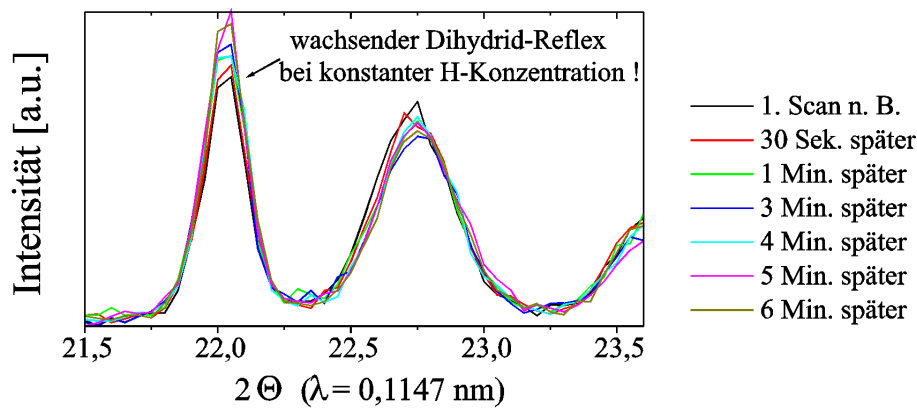


Abbildung 6.8: Synchrotronmessungen eines 300 nm dicken Y-Films nach der Beladung von $X_H = 0,4$ H/Y auf $X_H = 0,75$ H/Y in drei Minuten zeigen wiederum eine verzögerte (α, β) -Phasenumwandlung.

Die Übersättigung der α -Phase und die kinetische Verzögerung der (α, β) -Umwandlung des Y-H-Systems wird hier direkt nachgewiesen. Nach einer Zeitdauer von zehn Minuten im Fall von Abb. 6.7 bzw. von sechs Minuten im Fall von Abb. 6.8 zeigt sich dann keine weitere Veränderung mehr auf der Zeitskala einer halben Stunde.

6.2.2 Messungen der β -YH₂-Phase bei $X_H \approx 2$ während der ersten Beladung mit Wasserstoff

Nach Khatamian und Manchester [24] ist der Existenzbereich der β -Phase in massivem Y gegeben durch $1,86 \text{ H/Y} \leq X_{H,\beta} \leq 1,94 \text{ H/Y}$. Gemäß neueren Messungen an sehr reinen Y-Proben [77] liegt der Konzentrationsbereich der Dihydridphase in massivem Y jedoch bei $1,99 \text{ H/Y} \leq X_{H,\beta} \leq 2,10 \text{ H/Y}$.

Abb. 6.9 zeigt Diffraktogramme eines 300 nm Y-Films bei der H-Beladung. Nach diesen Messungen ergibt sich bei der Beladungsgeschwindigkeit $\Delta X_H/\text{min} = 0,02$ (H/Y)/min und den vorgegebenen Konzentrationsschritten für die Existenz der β -YH₂-Phase nur ein sehr kleiner Konzentrationsbereich: $1,93 \text{ H/Y} + (X_H)_0 < X_{H,\beta} < 1,98 \text{ H/Y} + (X_H)_0$. Dabei ist $(X_H)_0$ die schon nach der Deposition in den Y-Schichten angegebene Anfangskonzentration, die nach Huiberts et al. [29] einige Prozent betragen kann.

Aufgrund der an massiven Y-Proben gefundenen Kontraktion [27, 28] in der β -YH₂-Phase bei Beladung mit Wasserstoff werden in diesem Konzentrationsbereich in auf hartem Substrat haftenden Filmen Zugspannungen bei der Beladung erwartet. Nach Glg. (4.61) beschreibt das eindimensionale Modell unter Verwendung der an massiven Y-Proben gefundenen elastischen Konstanten und Dehnungen bei H-Beladung die Entstehung von Zugspannungen mit $\frac{\Delta\sigma_{3,\beta}}{X_H} = +1 \text{ GPa}/X_H$ bzw. einer Gesamtspannungsänderung von $\Delta\sigma_{3,\beta} = 1 \text{ GPa}$. Eine solche Spannungsänderung ist jedoch bei 300 nm Y-Schichten, deren Spannungsverläufe für zwei unterschiedliche Beladungsgeschwindigkeiten in Abb. 6.10 aufgetragen sind, nicht in dem erwarteten Konzentrationsbereich zu beobachten. Auch an einer 500 nm und

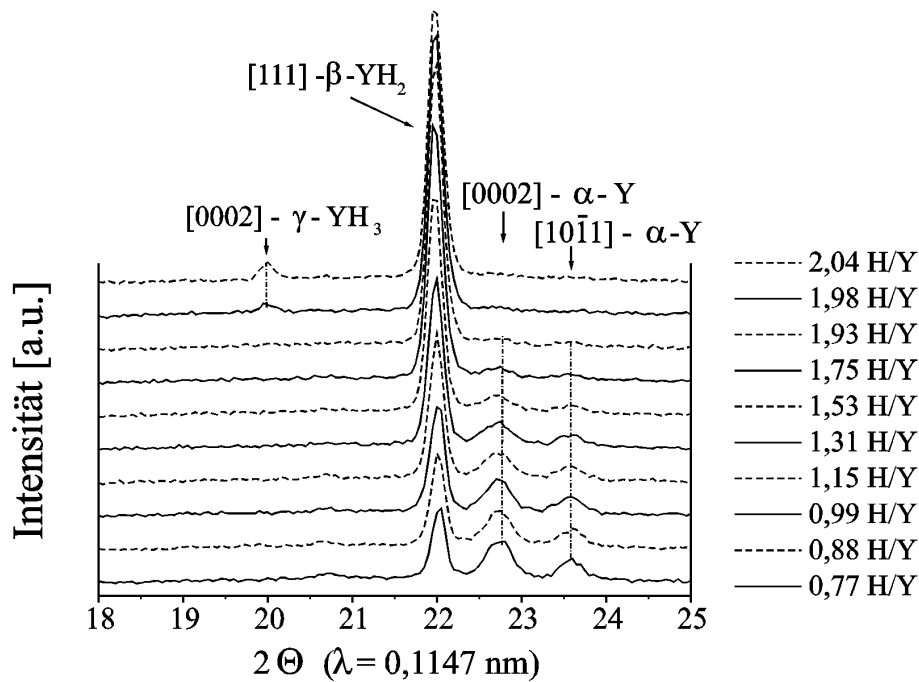


Abbildung 6.9: Synchrotronmessungen im Konzentrationsbereich $X_H \approx 2$ H/Y während des ersten Beladungszyklusses bei der Beladungsgeschwindigkeit 0,23 (H/Y)/min.

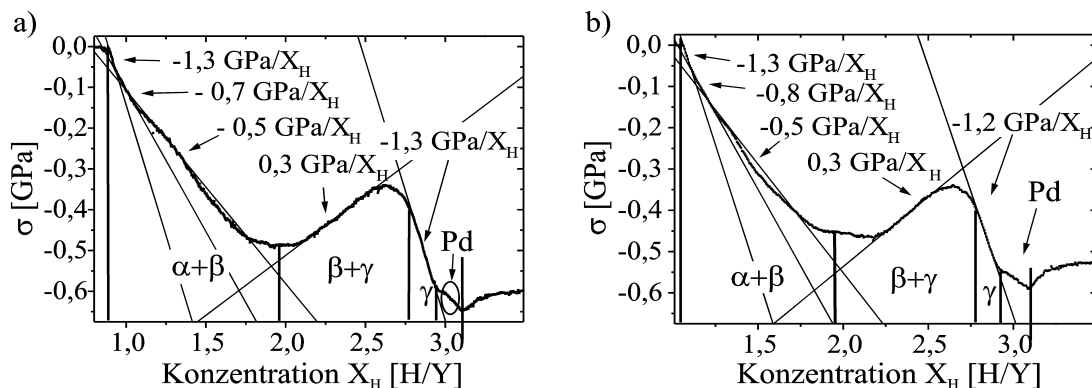


Abbildung 6.10: Spannungen zweier 300 nm dicker Y-Schichten ab einer anfänglichen H-Konzentration von a) 0,9 H/Y und b) 1,1 H/Y als Funktion der H-Konzentration, entnommen aus Dornheim et al. [32]. Die Filme wurden mit ($\frac{1\text{H/Y}}{8\text{min}}$) bzw. ($\frac{1\text{H/Y}}{3\text{min}}$) beladen. Beide Filme besitzen eine 30 nm dicke Pd-Deckschicht. Die Filme konnten bis zu der Konzentration $X_H = 2,9$ H/Y beladen werden. Danach wird der H von der Pd-Deckschicht absorbiert, in welcher Pd-Hydrid ausgeschieden wird.

einer 200 nm Y-Schicht, deren Spannungsverläufe in Abb. 6.11 wiedergegeben sind, ist eine derartige Spannungsänderung im angegebenen Konzentrationsbereich nicht zu beobachten. Nur in den sehr dünnen Filmen mit den höchsten Ausgangswasserstoffkonzentrationen von $X_H \approx 1,5$ H/Y ist ein Spannungsanstieg zu beobachten, der nicht eindeutig dem (β -YH₂+ γ -YH₃)-Zweiphasengebiet zugeordnet werden kann (s. Abb. 6.11 a, b). Da diese Filme in einem Zeitraum von einem Monat bis zu

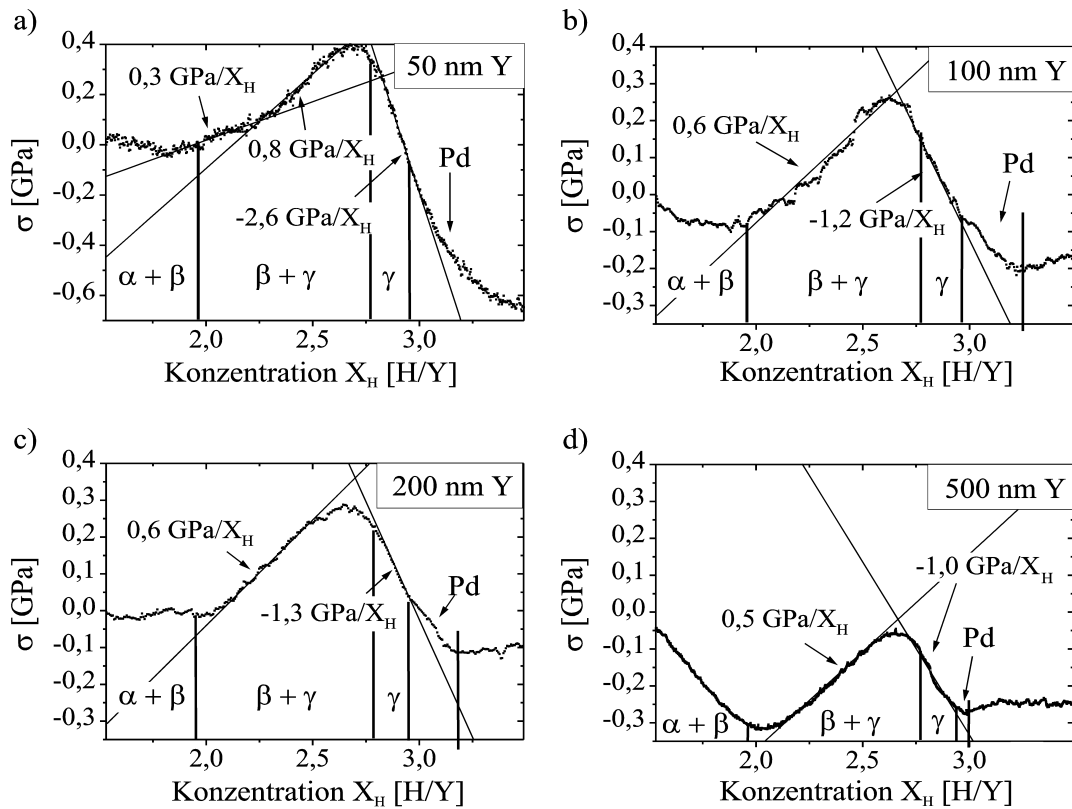


Abbildung 6.11: Vergleich der Spannungsverläufe bei der H-Beladung von Y-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke und Vorbeladung, entnommen aus Dornheim et al. [32]. Der 50 nm dicke Film a) wurde nach der Herstellung innerhalb des Zeitraumes eines Monats bis zu einer Konzentration von $X_H = 1,5$ H/Y beladen. Der 100 nm dicke Film hat die Anfangskonzentration $X_H = 1,4$ H/Y. Der 200 nm Film und der 500 nm Film haben jeweils die Anfangskonzentration $X_H = 1,0$ H/Y. Der 500 nm Film ist während der Messungen mit $(\frac{1\text{H/Y}}{15\text{min}})$ beladen worden, während die anderen drei Filme jeweils mit $(\frac{1\text{H/Y}}{3\text{min}})$ beladen worden sind.

der H-Ausgangskonzentration beladen worden sind, dürfte bei ihnen die bei der H-Beladung auftretende Übersättigung bei der Konzentration $X_H \approx 1,5$ H/Y sehr gering sein, so dass sich der Y-Film bei weiterer Beladung näher am Gleichgewicht befindet und daher Spannungsmessungen innerhalb der β -Phase bei der H-Beladung möglich sind. In diesen beiden Filmen beginnt der Abschnitt in dem Spannungsverlauf mit positivem Spannungsanstieg schon bei Konzentrationen $X_H < 2$ H/Y. Die Ergebnisse der Spannungsmessungen während der ersten Beladung mit Wasserstoff sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

6.2.3 Messungen bei $X_H \geq 2$ H/Y während der ersten Beladung mit Wasserstoff

Wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, ist der Spannungsanstieg im $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet in allen gemessenen Schichten in den Abb. 6.10 und 6.11 aufgrund des großen c/a -Achsenverhältnisses des Y-Trihydrids und aufgrund der $[0001]$ -

Tabelle 6.1: Spannungsentwicklung in Y-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke bei der ersten Beladung mit Wasserstoff.

Schichtdicke	σ_{α}^a/X_H	$\sigma_{(\alpha+\beta)}^a/X_H$	σ_{β}^a/X_H	$\sigma_{(\beta+\gamma)}^a/X_H$	σ_{γ}^a/X_H
50 [nm]			0,3	0,8	-2,6 ^b
100 [nm]			—	0,6	-1,2
200 [nm]	-1,3		—	0,6	-1,3
300 [nm]	-1,3	-0,5 – -0,6	—	0,3	-1,2 – -1,3
500 [nm]			—	0,5	-1,0
1-dim. Mod. ^c	-1,6 ^d	-0,6 ^e	+1,0 ^f	> 0 ^g	—

^a Spannungen in [GPa].

^b Spannungen im YH_3 bei Wasserstoffbeladung nicht unterscheidbar von der durch die Hydrierung des Palladiums verursachten Biegung des Substrates.

^c Verwendung von Literaturdaten von massivem Y.

^d Verwendung der Daten von Juckum [73] und von Smith und Gjevre [71], s. Tab. 4.2 und Tab. 4.3.

^e Elastische Konstanten von Messungen an massivem YH_2 von Beattie [75], Gitterparameter von Juckum [73], s. auch Tab. 4.4 und Tab. 4.3.

^f Elastische Konstanten wiederum von Beattie [75],

Daten der Kontraktion bei H-Beladung von massivem Y in der β - $YH_{2+\kappa}$ -Phase von Daou und Vajda [27, 28], s. auch Tab. 4.4.

^g Annahme vergleichbarer elastischer Konstanten und größerer lateraler Nächstenachbarabstände in massivem YH_3 als in YH_2 , s. auch Tab. 4.5.

Texturierung der Filme positiv. Erst ab einer Konzentration von $X_H \approx 2,6$ H/Y kehrt sich das Vorzeichen des Spannungsanstiegs wieder um, was eine Zunahme der Druckspannungen in den Filmen bedeutet.

Ab $X_H \geq 2,75$ H/Y bis $X_H = 2,9$ H/Y erreicht dieser Anstieg der Kompressionsspannungen mit $\frac{\Delta\sigma_{3,\gamma}}{X_H} = -1,2$ bis $-1,3$ GPa/ X_H ein Maximum. Dieser Spannungsanstieg hat denselben Betrag wie der an 200 nm und 300 nm dicken Y-Filmen bei der H-Beladung innerhalb der α -Phase gemessene, s. Abb. 6.4. Nur der 50 nm Film verhält sich mit einem "scheinbaren" Spannungsanstieg von $\frac{\Delta\sigma_{3,\gamma}}{X_H} = -2,6$ GPa/ X_H anders.

Wie weiter unten aus den Synchrotrondaten geschlossen wird, tritt auch bei der Beladung im $(\beta+\gamma)$ -Zweiphasengebiet Übersättigung auf. Dadurch ist verständlich, warum die Kompressionsspannungen schon ab der Konzentration $X_H \approx 2,6$ H/Y wieder ansteigen. Bei $X_H \approx 2,75$ H/Y wird die γ - $YH_{3-\delta}$ -Phase erreicht.

Während in allen Filmen bei der Konzentration $X_H \approx 2,9$ H/Y eine Stufe im Spannungsverlauf zu erkennen ist, deren Höhe umgekehrt proportional zur Y-Schichtdicke ist, ist eine solche Stufe im Fall des 50 nm dicken Films in Abb. 6.11a nicht zu erkennen. Diese Stufe ist bedingt durch die Beladung der Pd-Deckschicht. Bei der Bildung des Pd-Hydrids werden im Pd-Film ebenfalls Spannungen aufgebaut, die

zu einer zusätzlichen Biegung des Saphirsubstrats führen. Da bei der Berechnung der Spannungen aus der Probenbiegung gemäß Stoneys Formel [67], s. Glg. (3.15), von der Y-Schicht ausgegangen wird, ist dieser Effekt bei der Berechnung der Spannungen in der Y-Schicht, bei der durch die Y-Schichtdicke dividiert werden muss, umso größer, je kleiner die Y-Schichtdicke ist.

Im Fall des 50 nm dicken Y-Films ist der Fehler, der durch die Hydrierung der Pd-Deckschicht bei der Berechnung der Spannungen in der Y-Schicht aus der Probenkrümmung auftritt, am größten. Durch Überlagerung der Spannungszunahme in der Y-Schicht mit dem Fehler, der durch die Beladung der Pd-Deckschicht verursacht wird, ergibt sich die große "Spannungszunahme" von 1 GPa.

In Abschnitt 4.3.3 ist eine obere Grenze für die Spannungszunahme in der Pd-Deckschicht bei der H-Beladung im Pd-(α, α')-Zweiphasengebiet bestimmt worden. Dabei wurde von der Annahme, dass der Pd-Film geschlossen ist und bei der Hydrierung des Palladiums keine plastischen Prozesse auftreten, die zu einer Relaxation der Spannungen führen würden, ausgegangen. Nach dieser Abschätzung gilt $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 \leq -8,71 \text{ exGPa}$. Aufgrund plastischer Prozesse im Zweiphasengebiet ist der tatsächliche Anstieg der Kompressionsspannungen jedoch deutlich kleiner. Messungen an Nb-Filmen mit Pd-Deckschicht, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, zeigen in Übereinstimmung mit Messungen an reinem Pd auf Si-Substrat [14], dass die Gesamtspannungsänderungen im Pd bei der Hydrierung der Pd-Schicht $\Delta\sigma \approx -0,5 \text{ GPa}$ bis -1 GPa betragen.

Messungen an zwei jeweils 300 nm dicken Y-Schichten zeigen, dass die durch die Hydrierung des Palladiums entstehenden Spannungen in der Pd-Deckschicht nur $-0,278 \text{ GPa}$ bzw. $-0,232 \text{ GPa}$ betragen, wovon $0,046 \text{ "GPa"}$ bzw. $0,038 \text{ "GPa"}$ auf die untere Stufe entfallen, s. Stufen in Abb. 6.10 bei $X_H > 2,9 \text{ H/Y}$. Diese ist anders als im Fall der 50 nm Schicht in Abb. 6.11 a deutlich von der durch die Beladung des Yttriums verursachten Zunahme der Druckspannungen getrennt und wird der Beladung der Pd-Deckschicht zugeordnet.

Um die Spannungen in der Pd-Deckschicht abzuschätzen, wird angenommen, dass die Gesamtspannungszunahme in der Y-Schicht jeweils $\Delta\sigma^a = -(0,278 - 0,046) \text{ GPa}$ bzw. $\Delta\sigma^b = -(0,232 - 0,038) \text{ GPa}$ beträgt, s. Tab. 6.2. Die Pd-Spannungen werden aus dem Spannungsverlauf für die Y-Schichten durch Multiplikation mit der Y-Schichtdicke und Division mit der Dicke der Pd-Deckschicht gemäß Glg. (3.15) gewonnen. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Y-Schichtdicken sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Die Spannungen, die sich in diesen Messungen in der Pd-Schicht bei der Beladung mit Wasserstoff ergeben, betragen $\sigma_{Pd} = -0,6 \text{ GPa}$ bis $\sigma_{Pd} = -1 \text{ GPa}$ und stimmen mit den an Nb-Schichten mit Pd-Deckschicht gemessenen Spannungen der Pd-Deckschicht überein. Es zeigt sich, dass die in der Pd-Deckschicht bei der Pd-Beladung entstehenden Spannungen in den dünneren Y-Schichten offenbar größer sind. Dafür gibt es zwei Erklärungen. Zum einen ist die Annahme, dass die bei der Beladung im Y-Trihydrid entstehenden Spannungen in den Y-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke gleich groß sind, nicht notwendiger Weise richtig, da die Spannungsrelaxation, wie in Abschnitt 2.2.2.1 beschrieben, abhängig von der Schichtdicke ist. Zum anderen ist anzunehmen, dass die Pd-Deckschicht einer dickeren Y-Schicht aufgrund einer größeren Oberflächenrauigkeit der Y-Oberfläche ungleichmäßiger ist. In diesem Fall ist der Pd-Film nicht ideal planar haftend und

Tabelle 6.2: Spannungen in der Pd-Deckschicht bei Beladung des Palladiums ab einer auf Y bezogenen Konzentration von $X_H \approx 2,9$ H/Y.

Y-Schichtdicke	50 nm	100 nm	200 nm	300 nm	500 nm
$\frac{\Delta\sigma_{ges, X_H > 2,6}}{\text{GPa}}$	1,05	0,47	0,32	0,28 ^a /0,23 ^b	0,22
$\frac{\Delta\sigma_{Pd}}{\text{GPa}}$	1,28 ^a /2,14 ^b	1,18 ^a /1,37 ^b	0,87 ^a /1,25 ^b	0,69 ^a /0,57 ^b	-/0,62 ^b

^a bezogen auf den an der einen 300 nm Y-Probe gemessenen Spannungsanstieg

$\Delta\sigma = -0,232$ GPa im Yttriumtrihydrid.

^b bezogen auf den an der anderen 300 nm Y-Probe gemessenen Spannungsanstieg

$\Delta\sigma = -0,194$ GPa im Yttriumtrihydrid.

muss sich nicht notwendigerweise gänzlich eindimensional ausdehnen. Die durch die Beladung der Pd-Deckschicht verursachten Spannungen sollten daher bei größerer Schichtdicke des Y-Filmes kleiner sein, was in unserem Fall auch gemessen wird.

In Abb. 6.12 sind die am Synchrotron (HASYLAB) bei der ersten Beladung gemessenen Diffraktogramme für $X_H \geq 2$ H/Y wiedergegeben. Die Phasengrenze des

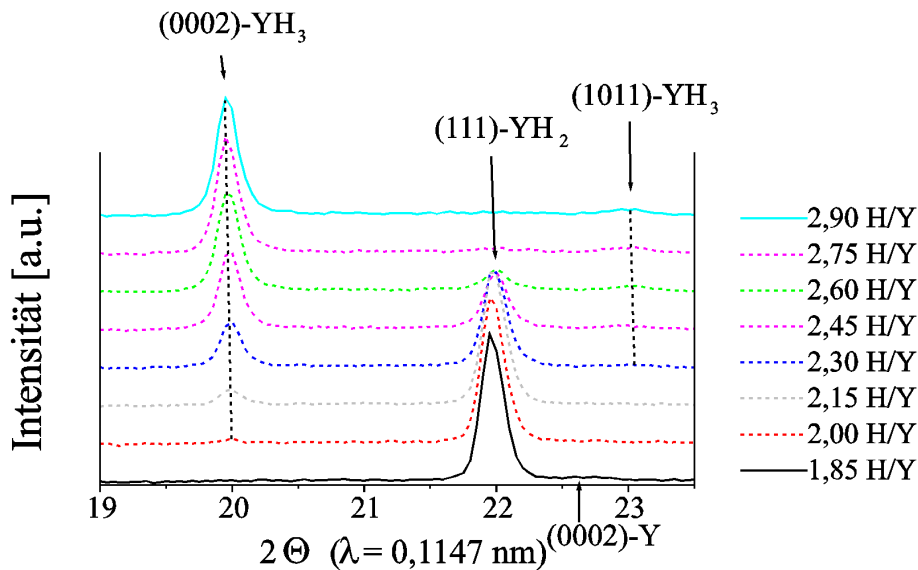


Abbildung 6.12: Synchrotronmessungen (HASYLAB) im Konzentrationsbereich $X_H \geq 2$ H/Y während des ersten Beladungszyklusses bei einer Beladungsstromdichte $0,1$ mA/cm², was der Beladungsgeschwindigkeit $0,04$ (H/Y)/min entspricht.

Trihydrids liegt bei $X_H = 2,75$ H/Y. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die anfängliche schon nach der Schichtherstellung in den Proben vorhandene Wasserstoffkonzentration, die nach Huiberts et al. [29] mehrere Prozent betragen soll, hier noch nicht inbegriffen ist. Im Unterschied zu Kooij et al. [18] und van Gogh et al. [17], die im Vergleich zu massivem Y bei der H-Beladung stark verschobene Phasengrenzen mit $X_{H,(fcc-\beta+hex-\gamma)} \leq 2,1$ H/Y $\leq X_{H,(hex-\gamma)}$ gefunden haben, zeigen

diese Messungen zusammen mit den Spannungsmessungen, die sich mit den am Synchrotron gefundenen Phasengrenzen sehr gut erklären lassen, dass das (fcc- β - $\text{YH}_{2+\kappa}$ +hcp- γ - $\text{YH}_{3-\zeta}$)- Zweiphasengebiet ähnlich zu massivem Y sehr ausgedehnt ist und sich bei der ersten Beladung von $X_{\text{H}} = 1,95 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0$ bis zu $X_{\text{H}} = 2,75 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0$ erstreckt. $(X_{\text{H}})_0$ ist dabei die noch nicht berücksichtigte schon nach der Filmherstellung in der Probe vorhandene Wasserstoffkonzentration. Dabei tritt schon ab $X_{\text{H}} = 2,6 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0$ eine deutliche Verschiebung des γ - $\text{YH}_{3-\zeta}$ -Reflexes auf, was auf eine Übersättigung des Trihydrides mit Wasserstoff im (β + γ)-Zweiphasengebiet hindeutet.

6.2.4 Zyklische H-Beladung und H-Entladung im H-Konzentrationsbereich $X_{\text{H}} \geq 2 \text{ H/Y}$

Kooij et al. [18] und van Gogh et al. [17] haben in Transmissions- und Widerstandsmessungen bei der Wechselbeladung von $\text{YH}_{2\leftrightarrow 3}$ eine deutlich ausgeprägte Hysterese gefunden, s. Abb. 6.13 und 6.14. Um ein besseres Verständnis für die Hys-

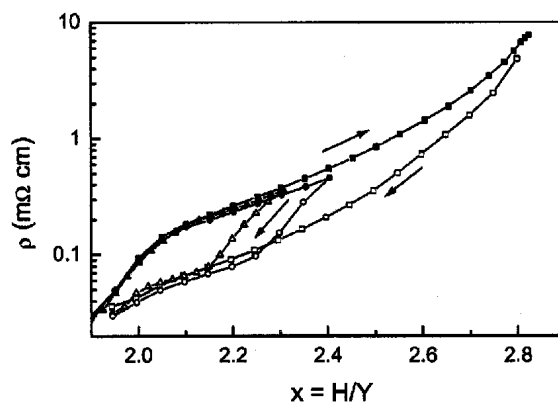


Abbildung 6.13: Widerstandsmessungen in 300 nm dicken $\text{YH}_{2\leftrightarrow 3}$ -Schichten bei Wechselbeladung, entnommen aus Kooij et al. [18].

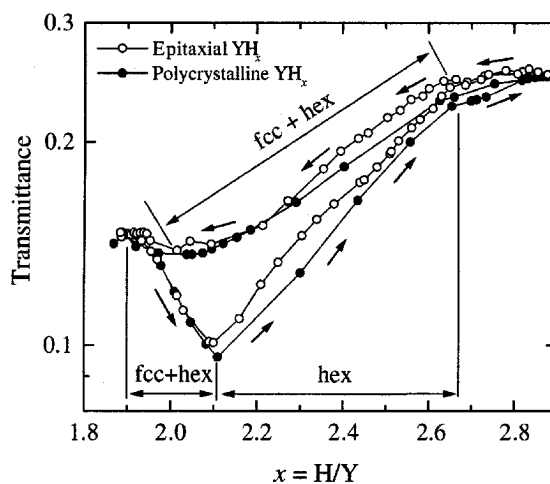


Abbildung 6.14: Transmissionmessungen bei $\hbar\omega = 1,78 \text{ eV}$ in 60 nm epitaktischen und 50 nm polykristallinen $\text{YH}_{2\leftrightarrow 3}$ -Schichten bei Wechselbeladung, entnommen aus van Gogh et al. [17].

terese zu erhalten, wurden *in situ* Spannungs- und Dehnungsmessungen bei elektrochemischer Wechselbeladung durchgeführt. Diese Messungen haben im Vergleich zu

den Messungen von Kooij et al. [18] den Vorteil, dass die in den Röntgenmessungen bestimmten Phasengrenzen unter Verwendung des Faraday-Gesetzes (3.10) direkt den jeweiligen H-Konzentrationen zugeordnet werden können. Darüberhinaus können die Ergebnisse der Röntgenmessungen mit den Spannungsmessungen, die ebenfalls *in situ* bei der elektrochemischen Beladung durchgeführt worden sind, verglichen werden.

Der Beladungsstrom ist dabei in der Regel nicht sofort bei Erreichen der in den Spannungsmessungen bestimmten H-Maximalkonzentration im Y von $X_{\text{H}} \approx 2,9$ H/Y ausgeschaltet worden, sondern in der Regel erst bei Einsetzen der H_2 -Bläschenbildung. Die Anfangskonzentration für die Entladung wurde den Spannungsmessungen gemäß dann auf $X_{\text{H,anf.}} = 2,9$ H/Y gesetzt. Nach der H-Entladung wurde als Ausgangskonzentration für eine erneute Beladung die niedrigste Konzentration gewählt, bei der während der Entladung keine weiteren Veränderungen in den Diffraktogrammen mehr auftraten. Dies war dann der Fall, wenn sich die Probe wieder vollständig in der Dihydridphase befand.

Die Spannungsverläufe zweier jeweils 300 nm dicker Y-Schichten bei derartigen Wechselbeladungen sind in Abb. 6.15 a und b wiedergegeben. In den Abbildungen treten im Vergleich von erster zu zweiter Beladung deutliche Verschiebungen der absoluten Spannungen zu niedrigeren Kompressions- bzw. höheren Zugspannungen auf, welche sich von der zweiten zur dritten Beladung nicht wiederholt. Offenbar finden während und nach der ersten Beladung irreversible plastische Prozesse statt, die die Kompressionsspannungen in der Y-Schicht abbauen. Desweiteren ist am Beginn der zweiten und nachfolgender Beladungen ein zusätzlicher Abschnitt mit ebenfalls positivem Spannungsanstieg zu erkennen. In Abb. 6.16 ist der Spannungsverlauf bei der zweiten Beladung noch einmal genauer wiedergegeben.

Der Spannungsanstieg beträgt in diesem Bereich $\Delta\sigma_{\text{gemessen}}/X_{\text{H}} = 0,65 \text{ GPa}/X_{\text{H}}$ im Vergleich zu $\Delta\sigma_{1\text{-dim. Modell},\beta}/X_{\text{H}} = 1 \text{ GPa}/X_{\text{H}}$, dem nach dem eindimensional elastizitätstheoretischen Modell für die bei der Beladung der β - YH_2 -Phase bestimmten Wert, s. Glg. (4.61). Die Messungen weisen daraufhin, dass der Spannungsanstieg in der β -Phase und die β -Phase überhaupt während der ersten Beladung aufgrund hoher Druckspannungen in der Schicht oder aufgrund einer aus kinetischen Gründen bei schneller Beladung auftauchenden Übersättigung der α - und der β -Phasenanteile im (α, β) -Zweiphasengebiet nicht beobachtet werden kann. Nach der ersten Entladung, ist dann die Messung in der β -Phase möglich, da zum einen die Kompressionsspannungen abgebaut worden sind und zum anderen keine übersättigten α -Ausscheidungen auftreten können, da die Entladung nur bis in die β -Phase des Y-H - Systems möglich ist. Der Konzentrationsbereich dieses Bereiches, der mit der β -Phase identifiziert wird, ist jedoch im Vergleich zu massiven Proben [77] von $\Delta X_{\text{H},\beta} = 0,1$ H/Y auf $\Delta X_{\text{H},\beta} = 0,2$ H/Y ausgedehnt.

Darüberhinaus ist aus Abb. 6.15 ersichtlich, dass sich nicht nur Transmissions- und Widerstandsmessungen der ersten und zweiten Beladung deutlich unterscheiden, sondern ein solcher Unterschied auch in Spannungsmessungen aufzufinden ist. Dieser Unterschied ist in Abb. 6.17 deutlich erkennbar.

Während, verglichen mit der entladenen Probe in der β - YH_2 -Phase, die Zugspannungen bei der H-Beladung des fcc- YH_2 ins hcp- YH_3 nur auf $\Delta\sigma_{X_{\text{H},2\rightarrow3}} = 0,25$

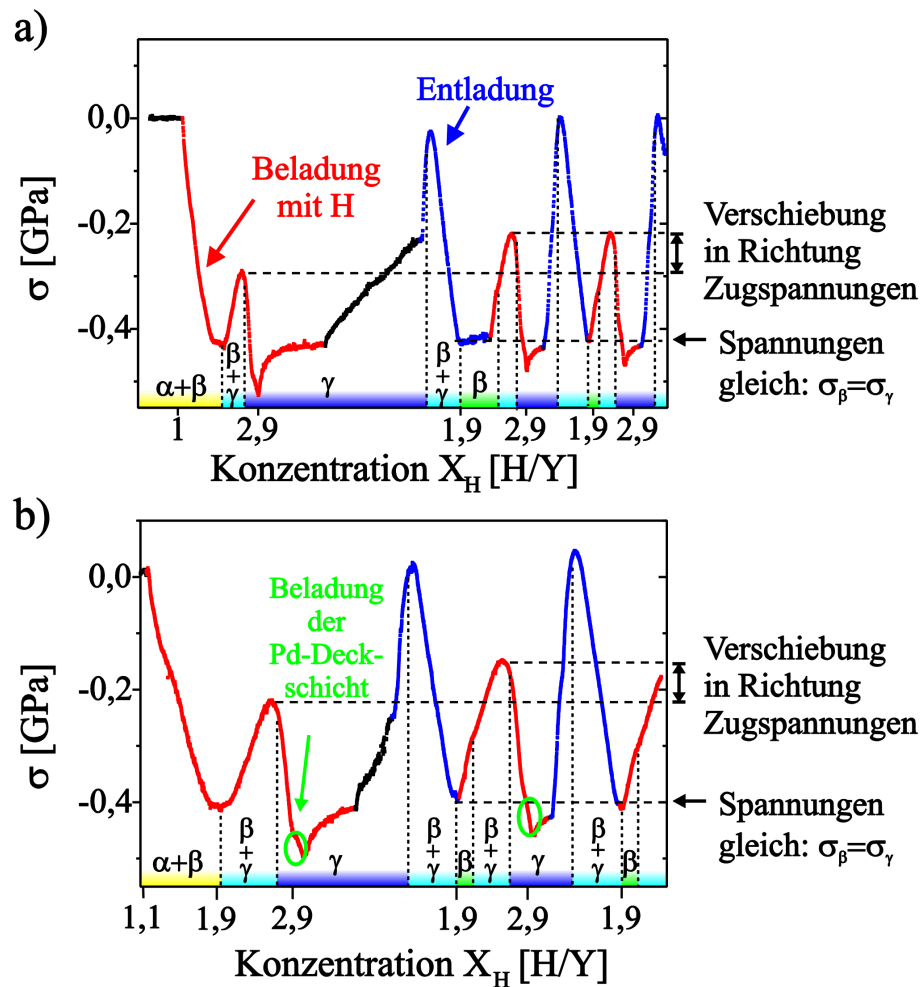


Abbildung 6.15: Spannungsverläufe zweier 300 nm dicker Y-Schichten bei Wechselbeladung: H-Beladung bei roten Kurvenabschnitten, H-Entladung bei blauen Kurvenabschnitten. Phasenzuordnung gemäß den Ergebnissen aus Synchrotronmessungen.

GPa im (α, β) -Zweiphasengebiet ansteigen, steigen sie während der Entladung des hcp-YH₃ ins fcc-YH₂ auf $\Delta\sigma_{X_H,3 \rightarrow 2} \approx 0,45$ GPa an. Darüberhinaus sind bei der H-Beladung von $X_H = 1,9$ H/Y auf $X_H \approx 2,6$ H/Y im Verlauf der Spannungskurve in Abb. 6.17 deutlich zwei Abschnitte mit unterschiedlichen Spannungsanstiegen zu erkennen. Hingegen ist der Spannungsabfall bei der H-Entladung über den gesamten genannten Konzentrationsbereich konstant. Der erste Abschnitt bei der H-Beladung überstreicht den Konzentrationsbereich $X_H = 1,9$ H/Y bis $X_H = 2,1$ H/Y und deckt sich mit dem von Kooij et al. [18] und van Gogh et al. [17] gefundenen Konzentrationsbereich, bei dem sich die optische Transmission während der Beladung stark verringert, s. Abb. 6.14 und 6.19.

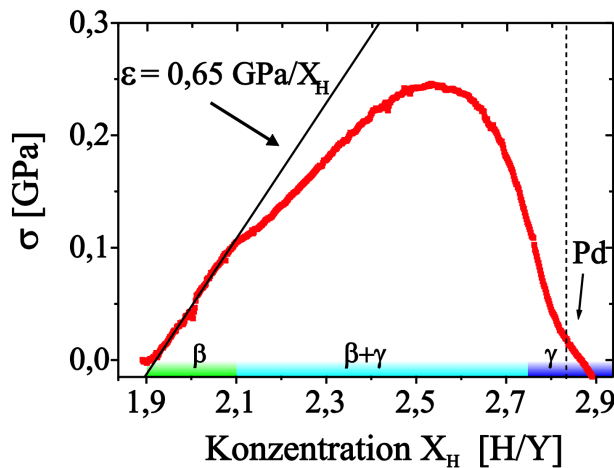


Abbildung 6.16: Spannungsverlauf bei der zweiten H-Beladung in einem 300 nm dicken Y-Film. Die Anfangswerte der Spannungen wurden auf 0 GPa gesetzt.

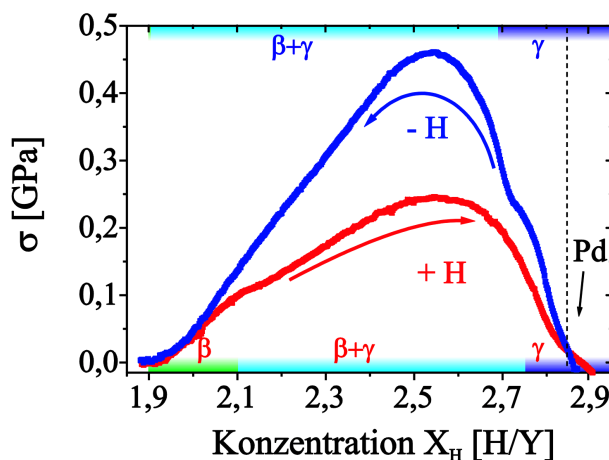


Abbildung 6.17: Hysterese in den Spannungen bei H-Beladung ins Yttriumtrihydrid und -Entladung in das Yttriumdihydrid. In rot ist der Spannungsverlauf bei der H-Beladung und in blau der Spannungsverlauf bei der H-Entladung dargestellt.

Bei teilweiser Entladung und Beladung mit Wasserstoff, s. Abb. 6.18, zeigt sich ebenfalls ein Hystereseverhalten analog zu Messungen von Kooij et al. [18], s. dazu Abb. 6.19. Bei H-Beladung von $X_H = 1,9$ H/Y auf $X_H = 2,65$ H/Y und anschließender Entladung zeigt sich wiederum, dass sich die Spannungskurve bei der Entladung von der Spannungskurve bei der Beladung unterscheidet sobald das Zweiphasengebiet erreicht wird. Im Gegensatz dazu ist bei Entladung der Y-Schicht innerhalb der γ - $\text{YH}_{3-\zeta}$ -Phase von $X_H = 2,9$ H/Y auf $X_H = 2,7$ H/Y und bei anschließender Beladung kein Unterschied zwischen Be- und Entladung festzustellen. Wird die Probe jedoch bis $X_H = 2,4$ H/Y im (β, γ) -Zweiphasengebiet entladen und anschließend wieder beladen, so ist der Spannungsverlauf bei Beladung und Entladung wiederum sehr unterschiedlich. Ein solcher Spannungsverlauf kann unter der Annahme, dass für die $(\beta \leftrightarrow \gamma)$ -Umwandlungen eine Übersättigung der Phasen bei H-Beladung und H-Entladung erforderlich ist, erklärt werden.

Auch in den Synchrotrondaten lässt sich wie bei den Spannungsmessungen die in massiven Proben gefundene Kontraktion der β -Phase [27, 28] bei der 2. Beladung mit Wasserstoff wiederfinden. In Abb. 6.20 ist die relative Expansion bzw. in diesem Fall die relative Kontraktion dargestellt. Die Dehnungen sind aus der Verschiebung der (111)-Bragg-Reflexe der kubisch flächenzentrierten β - YH_2 -Phase bei der 2. Beladung bestimmt worden. Dargestellt sind die Ergebnisse der Messung an

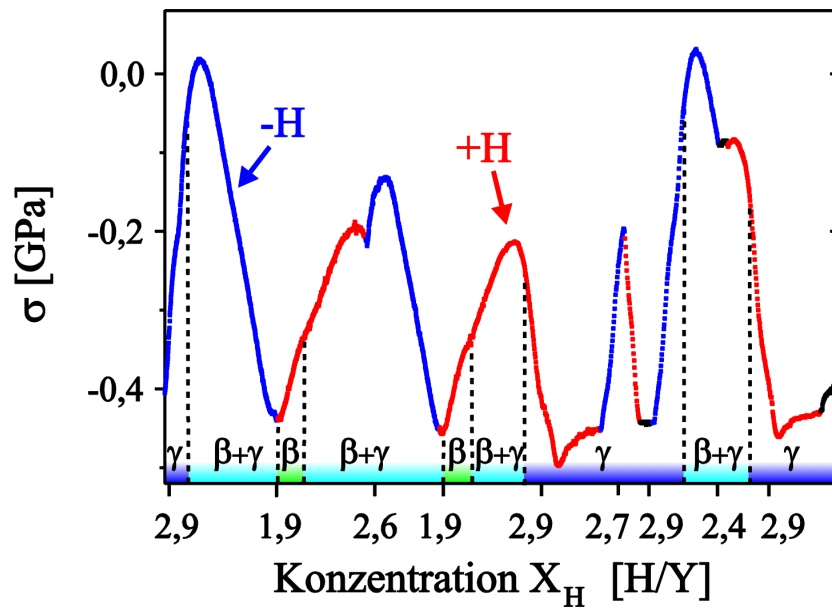


Abbildung 6.18: Spannungsmessungen bei teilweiser H-Be- und Entladung in einer 300 nm dicken Y-Schicht. In rot ist der Spannungsverlauf bei H-Beladung, in blau der Spannungsverlauf bei Wasserstoffentladung dargestellt.

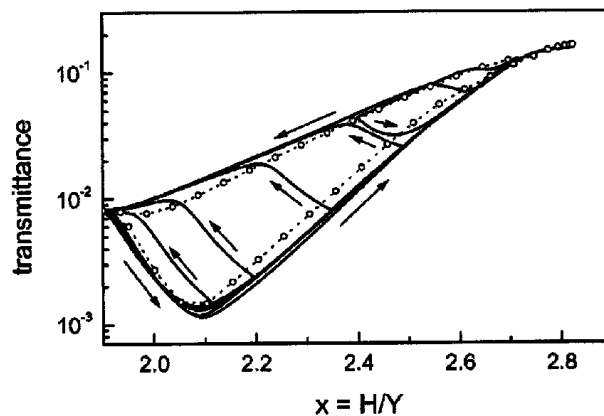


Abbildung 6.19: Optische Transmissionsmessungen bei $E = 1,96$ eV als Funktion der Wasserstoffkonzentration für einen 300 nm Y- / 15 nm Pd-Film, entnommen aus Kooij et al. [18].

zwei jeweils 300 nm dicken Y-Schichten mit einer 20 nm dicken Pd-Deckschicht. Die Messungen wurden unter Verwendung der in Abschnitt 3.3 beschriebenen elektrochemischen Beladungszelle am Synchrotron durchgeführt. Dabei wurden die Proben mit $0,03 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $0,01 \text{ (H/Y)/min}$ beladen. Die relative Dehnung beträgt bei der H-Beladung in der kubisch flächenzentrierten β - YH_2 -Phase $\varepsilon_\beta/X_H = -0,009/X_H$ bzw. $-0,010/X_H$ und entspricht daher genau dem mit dem eindimensionalen linearelastischen Modell vorhergesagten Wert von $\varepsilon_\beta/X_H = -0,0094/X_H$, s. Glg. (4.62). Aus den Synchrotrondaten ist in Übereinstimmung mit den Spannungsmessungen ersichtlich, dass die γ - $\text{YH}_{3-\zeta}$ -Phase erst ab der Konzentration $X_H \geq X_{H,\beta}^0 + 0,2 \text{ H/Y}$, verglichen mit $X_H = X_{H,\beta(\text{massives Y})}^0 + 0,1 \text{ H/Y}$ in massiven Proben [77], wobei $X_{H,\beta}^0$ der Rand des Existenzbereichs der β -Phase zu geringerer H-Konzentration ist, ausgeschieden wird. Damit ist erwiesen, dass in Übereinstimmung mit neueren simultan

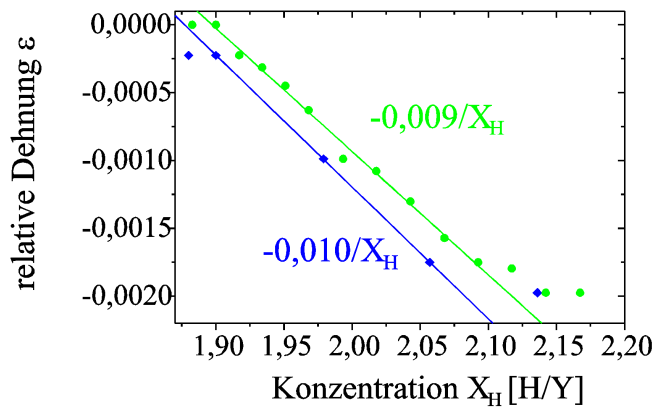


Abbildung 6.20: Relative Dehnung des YH_2 -Gitters zweier jeweils 300 nm dicker Y-Schichten mit jeweils 20 nm dicker Pd-Deckschicht in Normalenrichtung zur Schichtebene bei der zweiten Beladung.

durchgeführten Messungen des elektrischen Widerstands, der optischen Transmission und Röntgenmessungen bei H-Beladung aus der Gasphase [90] die Zuordnung der verschiedenen Phasen zu den Messergebnissen und der H-Konzentration in den Y-Schichten, wie sie von Kooij et al. [18] getroffen worden ist, falsch ist. Kooij et al. haben bei den Wechselbeladungen den Konzentrationsbereich $1,9 \text{ H/Y} \leq X_H \leq 2,1 \text{ H/Y}$ dem (β, γ) -Zweiphasengebiet zugeordnet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zeigen dagegen, dass die gemessenen Phasengrenzen in den Schichten zwar nicht identisch jedoch die Lage der Phasengrenzen in den dünnen Schichten der Lage in massiven Proben verglichen mit der Zuordnung, die Kooij et al. gefunden haben, sehr ähnlich ist.

Der β -(111)-Netzebenenabstand in Normalenrichtung zu der Schichtebene ist während der H-Beladung ab dem Erreichen des (β, γ) -Zweiphasengebiets bei $X_H \approx 2,1 \text{ H/Y}$ konstant, s. Abb. 6.21. Bei der Konzentration $X_H = 2,75 \text{ H/Y}$ wird die

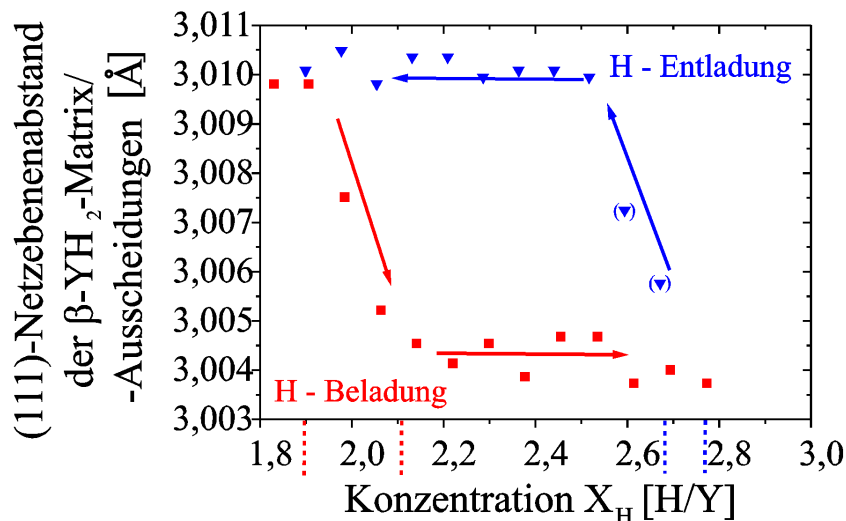


Abbildung 6.21: Gitterebenenabstände der β -Phase bzw. der β -Phasenausscheidungen bei der zyklischen H-Beladung eines 300 nm dicken Y-Films. Aufgetragen sind die Messdaten der ersten H-Entladung und der zweiten H-Beladung.

γ - YH_3 -Phase erreicht. Bei Entladung der Probe entstehen dagegen erst bei einer Konzentration $X_H < 2,7 \text{ H/Y}$ erste Ausscheidungen der β -Phase. Ab Konzentra-

tionen $X_H < 2,6$ H/Y sind diese Ausscheidungen deutlich sichtbar. Wiederum ist ihr Netzebenenabstand in Normalenrichtung zur Schichtebene konstant. Allerdings hat der (111)-Netzebenenabstand bei der H-Entladung bereits ab $X_H > 2,5$ H/Y die gleiche Größe wie vor Beginn der Beladung. Es ist auch kein ausgedehnter Konzentrationsbereich der β -Phase bei Entladung zu erkennen. Die Messungen weisen in Übereinstimmung mit den Spannungsmessungen auf Übersättigung bei der Be- und Entladung hin. Insgesamt beschreiben die Messdaten in Abb. 6.21 eine Hysteresekurve. Während bei der H-Beladung ausgehend von der kubisch flächenzentrierten β -YH₂-Phase das Gitter der β -Phase sich in Normalenrichtung zur Schichtebene eindimensional linearelastisch zusammenzieht und dann im (β, γ) -Zweiphasengebiet bei dem (111)-Netzebenenabstand $d_{\beta, \perp} = 3,004$ Å konstant bleibt, werden bei der H-Entladung aus der hexagonalen γ -YH₃-Phase β -YH₂-Ausscheidungen mit dem Gitternetzebenenabstand von YH_{1,9} $d_{\beta, \perp} = 3,010$ Å in Normalenrichtung zur Schichtebene gebildet. Die Befunde, dass die Ausscheidungen den *out-of-plane* Netzebenenabstand der entladenen β -Phase haben und dass die β -Reinphase nicht schon bei $X_H = 2,1$ H/Y oder $X_H = 2,0$ H/Y, sondern erst bei $X_H \approx 1,9$ H/Y, erreicht ist, weisen zusammen daraufhin, dass die β -Ausscheidungen bei der H-Entladung die Wasserstoffkonzentration $X_H \approx 1,9$ H/Y der vollständig entladenen YH_{1,9}-Filme haben. Dies ist wiederum ein Nachweis der in diesem System bei H-Beladung und H-Entladung auftretenden Übersättigung.

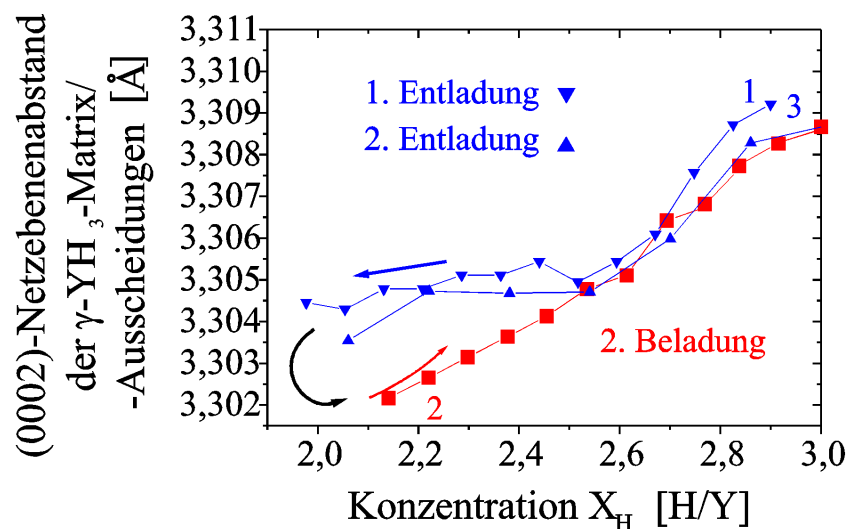


Abbildung 6.22: Gitterebenenabstände der γ -Phase bzw. der γ -Phasenausscheidungen bei der zyklischen H-Beladung eines 300 nm dicken Y-Films. Aufgetragen sind die Messdaten der ersten und zweiten H-Entladung und der zweiten H-Beladung.

Abb. 6.22 zeigt die Entwicklung der Gitterebenenabstände der γ -Phase bzw. der γ -Phasenausscheidungen bei der zyklischen Be- und Entladung eines 300 nm Y-Films mit 20 nm Pd-Deckschicht. Auch hier sind wiederum Unterschiede zwischen der Be- und Entladung der Filme feststellbar. Während der Netzebenenabstand bei der H-Beladung kontinuierlich zunimmt, nimmt er bei der H-Entladung nur bis zum Gitterebenenabstand $d_{\gamma, \perp} = 3,305$ Å bei der H-Konzentration $X_H \approx 2,5$ H/Y ab. Das Verhältnis der Netzebenenabstände der γ -Matrix und der β -Ausscheidungen

ist dabei rational und beträgt $\frac{d_{\gamma, \text{Entladung}}}{d_{\beta, \text{Entladung}}} = \frac{11}{10}$.

Kerssemakers et al. [91] berichten, dass bei der H-Be- oder -Entladung epitaktischer Y-Filme auf CaF_2 -Substraten jeweils in ganzen durch "ridges" gegeneinander abgegrenzten mikrometergroßen Domänen die fcc-hcp - Phasenumwandlung homogen stattfindet. Die hier dargestellten Messungen an polykristallinen Schichten ließen sich im Fall der Entladung mit einem solchen Prozess in Einklang bringen, wobei die Domänengröße jedoch durch die Korngröße in der Y-Schicht beschränkt wäre.

Desweiteren wurden die H-Beladungs- und Entladungsströme in den Konzentrationsbereichen der β -Phase, des (β, γ) -Zweiphasengebiets und der γ -Phase bei weiterer Durchführung der Röntgenmessungen ausgeschaltet. Dabei konnte im Bereich der β -Phase als auch im Bereich des (β, γ) -Zweiphasengebiets und der γ -Phase im Zeitintervall $\Delta t = 1/2$ h im Unterschied zu den Messungen im (α, β) -Zweiphasengebiet keine Veränderung der Diffraktogramme nachgewiesen werden. Dies zeigt einerseits, dass bei den Experimenten auch bei hohen H-Konzentrationen kein signifikanter Wasserstoffverlust der Schichten in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Beladungszelle auftritt, und andererseits, dass, sollte die Ursache für den Unterschied in der Lage der Phasengrenzen bei der Be- und der Entladung sowie die dabei auftretende Übersättigung eine zu schnelle Beladung bzw. Entladung sein, die Zeitskala Δt für die Relaxation ins Gleichgewicht größer als eine Stunde sein muss.

Die in diesen Messungen bestimmten Phasengrenzen sind in Tab. 6.3 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Lage der Phasengrenzen des Y-H - Systems bei der H-Be- und -Entladung dünner Schichten.

Phasengrenze	1. Beladung	nachfolgende Bel.	Entladungen
$(\alpha, \alpha+\beta)$	0,2 H/Y - 0,4 H/Y ^a	—	—
$(\alpha+\beta, \beta)$	1,93 H/Y < X_{H} < 1,98 H/Y	1,9 H/Y ^b	1,9 H/Y ^b
$(\beta, \beta+\gamma)$	1,93 H/Y < X_{H} < 1,98 H/Y	2,1	1,9 H/Y
$(\beta+\gamma, \gamma)$	2,75 H/Y	2,75 H/Y	2,65 H/Y

^a Phasengrenze stark abhängig von der Beladungsgeschwindigkeit.

^b Dies ist die geringste H-Konzentration bis zu der entladen werden konnte. Die Bildung von α -Phasenscheidungen bei Entladung wurde nicht beobachtet.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an Yttrium-Schichten bei der Be- und Entladung mit Wasserstoff

Die Messungen haben gezeigt, dass die Spannungen und Dehnungen der Y-Schicht bei der H-Be- und -Entladung weitgehend durch das in Kapitel 4 vorgestellte eindimensionale linearelastizitätstheoretische Modell beschrieben werden, soweit die elastischen Konstanten und Ausdehnungskoeffizienten für die Beladung mit Wasserstoff von massiven Proben bekannt sind. Die von Beaudry und Spedding [74] gefundene kinetische Verzögerung der ($\alpha \rightarrow \beta$)-Umwandlung und somit das Phänomen der Übersättigung lässt sich bei der elektrochemischen Beladung der dünnen Y-Schichten noch sehr viel ausgeprägter beobachten. Übersättigung wird zudem nicht nur bei der ($\alpha \rightarrow \beta$)-Umwandlung, sondern auch bei den Phasenumwandlungen mit $X_{\text{H}} > 2 \text{ H/Y}$ gefunden. Die in Abschnitt 6.2 beschriebenen Messungen zeigen auch, dass eine aufgrund verzögerter Phasenumwandlungen verursachte Übersättigung (bzw. Untersättigung) mit Wasserstoff zu der mit verschiedensten Messmethoden zu beobachtenden großen Hysterese im $\text{YH}_{2 \rightarrow 3}$ -System führt.

6.3.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Messungen an dünnen Y-Schichten während der ersten Beladung mit Wasserstoff

Die Spannungs- und Dehnungsmessungen an dünnen Y-Schichten zeigen, dass die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung stark kinetisch verzögert ist. In Abhängigkeit von der Beladungsgeschwindigkeit wurden Randlöslichkeiten der α -Y - Phase von $0,2 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0 < 0,4 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0$ gefunden. Mit Hilfe der bei der elektrochemischen Beladung *in situ* durchgeführten Röntgenmessungen konnte nach Abschalten des Beladungsstroms die verzögerte Bildung von β - YH_2 -Phasenausscheidungen nachgewiesen werden. Die Röntgenmessungen zeigen weiterhin, dass die β - YH_2 -Phase bei der ersten Beladung mit Wasserstoff bei der verwendeten Beladungsgeschwindigkeit nur einen sehr schmalen Existenzbereich von $1,93 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0 < 1,98 \text{ H/Y} + (X_{\text{H}})_0$ hat. Auch die Spannungsmessungen geben keine Hinweise auf eine ausgedehnte β - YH_2 -Phase bei der ersten H-Beladung. Zwar zeigt sich bei Konzentrationen $X_{\text{H}} > 2 \text{ H/Y}$ im Spannungsverlauf eine Verminderung der Kompressionsspannungen, wie sie auch aufgrund der von Vajda und Daou [27] an massivem Y im Bereich der β -Phase bei H-Beladung gefundenen Kontraktion erwartet wird, diese ist jedoch auf den, im Vergleich zur kubisch flächenzentrierten β -Phase, geringeren lateralen Nächstennachbarabstand der hexagonalen γ -Phase zurückzuführen, s. Abschnitt 4.3.2. Das Zweiphasengebiet reicht bis zu der Konzentration $X_{\text{H}} = 2,75 \text{ H/Y}$. Die Spannungskurve knickt jedoch bereits bei $X_{\text{H}} = 2,6 \text{ H/Y}$ ab, so dass die Zugspannungen nicht wie nach dem eindimensionalen Modell erwartet bis zum Ende des Zweiphasengebiets ansteigen. Dieses Verhalten lässt sich jedoch bei Berücksichtigung der am Synchrotron durchgeführten Dehnungsexperimenten verstehen. Wie in Abb. 6.22 dargestellt, vergrößert sich der [0002]-Gitterebenenabstand der γ -Phase bzw. -Ausscheidungen im Unterschied zum Net-

zebenenabstand der β -Phase innerhalb des gesamten $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiets. Dies deutet daraufhin, dass die H-Konzentration in den γ -Ausscheidungen innerhalb des Zweiphasengebiets bei der H-Beladung nicht konstant ist, sondern kontinuierlich zunimmt. Die Entwicklung der Spannungen in der Schicht wird daher innerhalb des Zweiphasengebiets durch zwei Prozesse bestimmt. Einerseits führt die Umwandlung der kubisch flächenzentrierten β -Phase in die hexagonale γ -Phase zu einer Zunahme der Zugspannungen bzw. Abnahme der Kompressionsspannungen in der Schicht. Andererseits führt eine Zunahme der H-Konzentration in den γ -Ausscheidungen (Übersättigung) zu einer Ausdehnung des Gitters letzterer, was wiederum eine Abnahme der in dem Film vorhandenen Zugspannungen führt. Mit Zunahme des Anteils der γ -Ausscheidungen kommt es daher ab einer bestimmten Konzentration, die hier bei $X_H = 2,6$ H/Y liegt, zum Überwiegen des zweiten Prozesses und somit noch im (β, γ) -Zweiphasengebiet zu einer Zunahme der Kompressionsspannungen.

Insgesamt bilden sich bei der H-Beladung von Y-Filmen in der α -Phase bis in die Trihydridphase mit $\Delta\sigma < 1$ GPa im Vergleich zu Niob nur sehr geringe Gesamtspannungen. Das Verhalten lässt sich bis auf den eingeschränkten Existenzbereich der β -Phase durch das eindimensionale Modell beschreiben. Das $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet erstreckt sich den in diesem Kapitel vorgestellten Messungen zufolge im Unterschied zu den Angaben von Kooij et al. [18] bis zu der Konzentration $X_H = 2,75$ H/Y.

6.3.2 Diskussion der Ergebnisse der Messungen an dünnen Y-Schichten bei Durchführung zyklischer Beladung und Entladung mit Wasserstoff im H-Konzentrationsbereich $X_H \geq 1,9$ H/Y

Kooij et al. [18] haben elektrochemische Beladungenexperimente durchgeführt, in denen sie die optische Transmission und den elektrischen Widerstand als Funktion der Wasserstoffkonzentration gemessen haben. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden jedoch zusammen mit weiteren Widerstandsmessungen separat bei Wasserstoffbeladung aus der Gasphase, welche für sich genommen keine Rückschlüsse auf die Konzentration in den Schichten zulässt, durchgeführt. Folglich wurden die Phasengrenzen von Kooij et al. indirekt bestimmt. Die von ihnen angegebenen Positionen der Phasengrenzen bei Raumtemperatur bei der Wasserstoffbeladung weichen stark von den Phasengrenzen in massivem Y, s. Abb. 2.4, ab. Sie erhielten für die H-Beladung nur ein sehr schmales (β, γ) -Zweiphasengebiet : $1,9 \text{ H/Y} \leq X_H \leq 2,1 \text{ H/Y}$. Ab einer H-Konzentration von $X_H = 2,1$ H/Y ist der YH_{X_H} -Film ihren Angaben zufolge vollständig in der hexagonalen Trihydridphase. Bei der H-Entladung erstreckt sich das (β, γ) -Zweiphasengebiet nach Kooij et al. [18] auf: $2,7 \text{ H/Y} \geq X_H \geq 1,9 \text{ H/Y}$. Wie oben beschrieben weicht die Lage der Phasengrenzen, wie sie Kooij et al. erhalten haben, bei der H-Beladung wesentlich von der Lage der Phasengrenzen ab, wie sie sich aus den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten ergeben. Der wesentliche Unterschied und zugleich Vorteil der hier durchgeführten *in situ* Röntgenmessungen bei elektrochemischer Beladung ist, dass in diesen Messungen die Phasengrenzen bei Raumtemperatur direkt bestimmt werden können. Die Diskrepanz der Ergebnisse von Kooij et al. [18] und der in dieser

Arbeit vorgestellten Phasengrenzen hat mit dazugeführt, dass Remhof et al. [90] die Gasphasenexperimente von Kooij et al. zusammen mit gleichzeitig durchgeführten Messungen der optischen Transmission durchgeführt haben. Remhof et al. können dabei, in Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit vorgestellten Lage der Phasengrenzen, das von Kooij et al. vorgeschlagene enge $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet bei der H-Beladung nicht bestätigen.

Sowohl die Spannungsmessungen als auch die Dehnungsmessungen zeigen eine deutliche Hysterese bei der zyklischen Be- und Entladung im Bereich des $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiets. Die Spannungsmessungen lassen sich mittels des eindimensionalen linearelastizitätstheoretischen Modells unter Berücksichtigung der in den Röntgenbeugungsexperimenten bestimmten Phasengrenzen verstehen. Beide Messmethoden ergänzen sich derartig, dass das komplexe Verhalten der Y-Schichten auf der Basis der Spannungen in den Schichten und der verzögerten Phasenumwandlungen im Y-H - System verstanden werden kann. Der erste Abschnitt in der Spannungskurve (Abb. 6.16) bei der H-Beladung mit der Steigung $\sigma_\beta = 0,65 \text{ GPa}/X_H$ bei der Konzentration $1,9 \text{ H/Y} \leq X_H \leq 2,1 \text{ H/Y}$, der in Abschnitt 6.2 bereits mit dem von Kooij et al. [18] und van Gogh et al. [17] dem $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet zugeordneten Absinken in der optischen Transmission verglichen worden ist, ist nach den in dieser Arbeit vorgestellten Röntgenbeugungsexperimenten nicht dem $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet, sondern der reinen β -YH₂-Phase zuzuordnen. Die Dehnungsmessungen zeigen ein ideales eindimensionales Dehnungsverhalten, das in voller Übereinstimmung mit dem eindimensionalen elastizitätstheoretischen Modell, s. Abb. 6.20 und 6.21, steht. Dabei ist der Konzentrationsbereich der β -Reinphase im Vergleich zu massivem Y jedoch doppelt so groß. Ab $X_H = 2,1 \text{ H/Y}$ bis $X_H = 2,75 \text{ H/Y}$ ist das System bei der H-Beladung im $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet. In diesem Bereich kommt es wie schon bei der ersten Beladung bis zu $X_H \approx 2,6 \text{ H/Y}$ zu einem Anstieg der Zugspannungen, was nach dem eindimensionalen Modell, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, aufgrund des großen c/a-Achsenverhältnisses im Trihydrid und dem damit verbundenen geringeren Nächstennachbarabstand in der (0002)-Ebene verglichen mit dem Nächstennachbarabstand im kubisch flächenzentrierten Dihydrid in der (111)-Ebene erwartet wird. Bei der Entladung wiederum wird, wie in Abschnitt 6.2.4 beschrieben, die β -Phase erst ab der H-Konzentration $X_H < 2,7 \text{ H/Y}$ ausgeschieden. Die β -Reinphase wird erst bei $X_H = 1,9 \text{ H/Y}$ erreicht. Dass ab $X_H = 2,6 \text{ H/Y}$ die [111]-Netzebenenabstände der β -Phasenausscheidungen in Normalenrichtung der Schichtebene konstant bleiben und dass dies bei der H-Entladung ebenso für die [0002]-Netzebenenabstände der hexagonalen Matrix zutrifft, s. Abschnitt 6.2.4, zeigt, dass das Verhalten der Schicht bei der Entladung sich grundlegend von dem der H-Beladung unterscheidet. Durch die Entladung der γ -Phase kommt es zu einer Kontraktion des hexagonalen Gitters. Dadurch, dass das $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet bei der Entladung verglichen mit der Beladung erst bei niedrigerer H-Konzentration erreicht wird, werden bei der Entladung höhere Zugspannungen (Abbau der Kompressionsspannungen) erreicht. Die Konzentration in den β -Ausscheidungen ist durch das chemische Potential des Wasserstoffs in der γ -Phase vorgegeben. Die starke Übersättigung der γ -Phase bei der H-Entladung führt nach der Tangentenregel zur Bildung von β -Phasenausscheidungen geringerer Konzentration, s. Abb. 6.23. Die um 0,45 GPa geringeren Kompressionsspan-

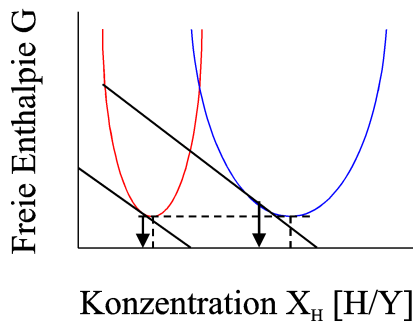


Abbildung 6.23: Ausscheidung von an Wasserstoff untersättigtem β -YH₂ bei der Entladung aus der γ -YH₃-Phase nach der Tangentenregel

nungen der entladenen γ -YH₃-Phase und das damit nochmals gemäß Glg. (2.3) verringerte chemischen Potential für die Lösung des Wasserstoffs in der Trihydridphase führt ebenfalls dazu, dass die gebildeten β -YH₂-Phasenausscheidungen eine geringere H-Konzentration haben, die den vorgestellten Messungen zufolge $X_H = 1,9$ H/Y beträgt.

Die Spannungs- und Dehnungsmessungen zeigen, dass die in diesem System gefundene Hysterese eine auf Übersättigung bei der H-Beladung und H-Entladung zurückzuführen ist. Die unterschiedlichen Gitterparameter der β -Phase im $(\alpha + \beta)$ -Zweiphasengebiet sind auf unterschiedliche H-Konzentrationen in diesen Ausscheidungen bei Be- und Entladung zurückzuführen. Die Spannungsmessungen, bei denen ein 300 nm dicker Y-Film teilweise be- und entladen wurden, s. Abb. 6.18, zeigen, dass die $(\beta \leftrightarrow \gamma)$ -Phasenumwandlung verhindert ist, so dass bei Umkehr des Beladungsstroms sich zunächst die Konzentration in den beiden Ausscheidungen ändert, bis die für die Phasenumwandlung notwendige Übersättigung erreicht ist.

Der Umstand, dass sich der [0002]-Netzebenenabstand der γ -Phase bei der H-Entladung ab $d_\gamma = 3,305$ Å kaum noch verringert, weist daraufhin, dass das Verhältnis der Netzebenenabstände $d_\gamma/d_\beta = \frac{3,305}{3,010} = \frac{11}{10}$, das rational ist, besonders günstig ist. Die vertikalen¹ Spannungen zwischen dem Dihydrid und dem Trihydrid können in diesem Fall vollständig durch den Einbau von Misfitversetzungen abgebaut werden.

¹im Unterschied zu den lateralen Spannungen, die in den Spannungsmessungen gemessen werden

Chapter 7

Zusammenfassung

Spannungen können zu einer Verschiebung der freien Energiekurven von Phasen und somit zu Veränderungen in Phasendiagrammen führen. Dünne Schichten auf hartem Substrat sind in der Regel aufgrund der Haftung auf dem Substrat verspannt. Bei H-Be- oder -Entladung wird die Dehnung bzw. die Kontraktion der Schicht in den lateralen Richtungen bei guter Haftung und der Abwesenheit plastischer Prozesse verhindert, so dass sich entsprechend große Druck- bzw. Zugspannungen einstellen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an dünnen epitaktischen Nb-Schichten der Schichtdicken 100 nm, 35 nm und 25 nm auf Saphir zeigen eine schichtdickenabhängige Verschiebung der Phasengrenzen bei Raumtemperatur gegenüber dem Nb-H-Phasendiagramm des massiven Niobs. Während die H-Randlöslichkeit der α -Phase des Nb-H-Systems im Falle der 100 nm dicken Schicht nicht messbar verschoben ist, zeigen die Messungen eine Verschiebung der H-Randlöslichkeit im Falle der 35 nm dicken Schicht von $c_{\alpha, Rand} = 0,06$ H/Nb auf $c_{\alpha, Rand} = 0,26$ H/Nb und im Falle der nur 25 nm dicken Schicht eine Verschiebung auf $c_{\alpha, Rand} = 0,37$ H/Nb. Das Ende des $(\alpha + \beta)$ -Zweiphasengebiets ist ebenfalls in den dünnen Schichten verschoben. Im Falle der 25 nm dicken Schicht ist diese wiederum am größten und beträgt $\Delta X_H \approx -0,06$ H/Nb. Die große Verschiebung der H-Randlöslichkeit der α -Phase des Nb-H-Systems sowie die geringere Verschiebung des Endes des Zweiphasengebiets in diesen dünnen epitaktischen Schichten kann nicht allein durch H-Segregation in den Dilatationsfeldern des bei Schichtherstellung gebildeten Misfitversetzungsnetzwerks zwischen Nb-Schicht und Saphir-Substrat und durch eine erhöhte Löslichkeit von H an der Oberfläche der Schichten erklärt werden.

An auf dünnen Polycarbonatfolien deponierten Nb-Schichten wird hingegen nur eine kleine Verschiebung der H-Randlöslichkeit der α -Phase festgestellt. Diese Verschiebung kann im Unterschied zu den Verschiebungen der Phasengrenzen im Falle der epitaktischen Schichten allein als Segregation des Wasserstoffs an der Oberfläche und in oberflächennahen “subsurface”-Plätzen sowie in Korngrenzen gedeutet werden.

Aufgrund dieser Beobachtungen wird geschlossen, dass die in dünnen Nb-Schichten gefundenen Verschiebungen von Phasengrenzen nicht auf “finite size”-

Effekte, sondern auf den Einfluss von Spannungen zurückzuführen sind. Der Unterschied in der Lage der Phasengrenzen in unterschiedlich dicken epitaktischen Nb-Schichten auf Saphir wird darauf zurückgeführt, dass die Spannungsrelaxation durch Bildung von Misfitversetzungen in dünnen Filmen erschwert bzw. bei Unterschreitung der kritischen Schichtdicke von Misfitversetzungen sogar nicht möglich ist.

Messungen an Nb-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke und Herstellungsmethode zeigen, dass die durch die Haftung der Nb-Schichten auf harten Substraten bei der H-Beladung bzw. -Entladung entstehenden Spannungen nicht nur eine Verschiebung der Phasengrenzen verursacht, sondern darüberhinaus die in massivem Nb bei Temperaturen unterhalb von $T = 88^\circ\text{C}$ nicht stabile α' -Phase bei Raumtemperatur stabilisiert.

Als zweites System wurden in dieser Arbeit Y-H-Schichten untersucht, die Messungen von Kooij et al. [18] zufolge bei Konzentration $X_{\text{H}} > 1,9$ H/Y im Vergleich zu Messungen an massivem Y stark verschobene Phasengrenzen bei der H-Beladung aufweisen sollen. Das $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet liegt danach im Konzentrationsbereich $1,9 \text{ H/Y} < X_{\text{H}} < 2,1 \text{ H/Y}$. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zeigen jedoch, dass dieser Konzentrationsbereich nicht dem $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet, sondern der β -YH₂-Reinphase zugeordnet werden muss. Die in Transmissionsmessungen und Widerstandsmessungen in Y-Schichten im Konzentrationsbereich $1,9 \text{ H/Y} < X_{\text{H}} < 2,9 \text{ H/Y}$ gefundene Hysterese ist auch in den in dieser Arbeit vorgestellten Spannungsmessungen und Dehnungsmessungen zu finden.

Diese Messungen zeigen ferner, dass die $(\beta \leftrightarrow \gamma)$ -Phasenumwandlungen bei H-Beladung und H-Entladung jeweils erst nach Erreichen einer bestimmten Übersättigung erfolgen. Im Unterschied zu der $(\alpha \rightarrow \beta)$ -Phasenumwandlung, bei der beobachtet werden konnte, dass die Umwandlung nur verzögert ist, konnten jedoch bei entsprechenden Röntgenmessungen bei H-Konzentrationen $X_{\text{H}} > 1,9 \text{ H/Y}$ auf der gleichen Zeitskala keine verzögerten Umwandlungen festgestellt werden.

Die Messungen zeigen darüberhinaus, dass die in diesem System bei H-Beladung und H-Entladung auftretende Übersättigung die Ursache für die mit unterschiedlichsten Messmethoden gefundene Hysterese ist.

Die an massiven Yttrium-Proben gefundene Kontraktion des Y-Gitters in der β -YH₂-Phase bei H-Beladung [28] wird auch in den untersuchten dünnen polykristallinen Y-Schichten in Dehnungsmessungen und Spannungsmessungen gefunden und kann mit Hilfe des in dieser Arbeit vorgestellten elastizitätstheoretischen Modells beschrieben werden. Im Unterschied zu Messungen an massivem Yttrium überstreicht die β -YH₂-Phase in den dünnen Schichten bei der H-Beladung einen Konzentrationsbereich von $\Delta X_{\text{H}} = 0,2 \text{ H/Y}$ verglichen mit $\Delta X_{\text{H}} = 0,1 \text{ H/Y}$ in massiven Proben. Im Vergleich zur H-Beladung tritt ebenso eine Übersättigung der γ -YH₃-Phase auf. Diese führt dazu, dass die bei der Beladung von der α -Phase in die β -YH₂-Phase aufgebauten Kompressionsspannungen bei der Entladung um 0,45 GPa absinken. Die Übersättigung der γ -Phase bei der Entladung führt zusammen mit den im Vergleich zur β -YH₂-Phase geringeren Kompressionsspannungen dazu, dass bei weiterer Entladung β -YH₂-Phasenausscheidungen mit erniedrigter Konzentration gebildet werden. Die Röntgenmessungen zeigen in Übereinstimmung mit den Spannungsmessungen, dass bei der Entladung kein ausgedehnter Existenzbere-

ich der β -Phase vorliegt und die Ausscheidungen die Konzentration $X_H = 1,9$ H/Y haben.

Die in den Röntgenmessungen bestimmten Netzebenenabstände der β -Phase in Normalenrichtung zur Schichtebene sind sowohl bei der H-Beladung als auch der H-Entladung im $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet konstant. Während der *out-of-plane*-Gitterparameter der β -Phasenausscheidungen bei der H-Beladung jedoch durch den Gitterparameter der β -Phase bei der Konzentration $X_H = 2,1$ H/Y gegeben ist, haben die β -YH₂-Ausscheidungen bei der H-Entladung den Gitterparameter der entladenen β -Phase bei $X_H = 1,9$ H/Y. Dies ist eine Folge der bei H-Be- und -Entladung auftretenden Übersättigung und verantwortlich für die auch in Widerstandsmessungen und Transmissionsmessungen von Kooij et al. [18] und van Gogh et al. [17] gefundene Hysterese in diesem System.

Aufgrund der Kontraktion der β -YH₂-Phase bei H-Beladung und des im Vergleich zur β -Phase geringeren Nächstennachbarabstandes der γ -Phase in den lateralen Richtungen sind die bei der H-Beladung auf $X_H \approx 3$ H/Y auftretenden Gesamtspannungen mit $\Delta\sigma < 1$ GPa verglichen mit Niob-Schichten gering. Darüberhinaus zeigen die Spannungsmessungen, dass die Y-Filme in der β -Phase bei der Konzentration $X_H = 1,9$ H/Y dieselben Spannungen haben wie in der γ -Phase bei $X_H = 2,9$ H/Y, was sicherlich ein Grund für die erstaunliche Stabilität der Y-Schichten bezüglich der Be- und Entladung mit Wasserstoff ist.

Die in dieser Arbeit untersuchten Nb-H- und Y-H-Schichtsysteme zeigen, dass insbesondere große Spannungen in dünnen Filmen, wie sie z. B. durch die H-Beladung von Nb-Schichten gegeben sind, zu großen Veränderungen im Phasendiagramm führen. Im Fall der untersuchten Y-Schichten, in denen die durch die H-Beladung induzierten Spannungsänderungen kleiner sind, wird gezeigt, dass die von Kooij et al. [18] im Vergleich zu massivem Y gefundene Verschiebung der Lage der Phasengrenzen nicht korrekt ist. Der Einfluss der Spannungen ist demnach gering, führt aber zu einer Stabilisierung der durch Übersättigung verursachten in dem System gefundenen Hysterese.

Hinweise für "finite-size"-Effekte wurden nicht gefunden.

U.I.O.G.D.
(1. Petr. 4, 11)

Bibliography

- [1] T. GRAHAM. : Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 156:399, 1866.
- [2] P. COTTERILL: *The hydrogen embrittlement of metals*. Prog. Mat. Science, 9:207, 1961.
- [3] R. A. ORIANI: *A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels*. Ber. der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 76(8):848–857, 1972.
- [4] V. GÜTHER, A. OTTO: *Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides*. Journal of Alloys and Compounds, 293-295:889–892, 1999.
- [5] L.SCHLAPBACH UND A. ZÜTTEL: *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature, 414:353–358, Nov. 2001.
- [6] G. G. LIBOWITZ: *Electronic Properties of the Rare Earth Hydrides*. Ber. der Bunsen-Gesellschaft, 76(8):837–845, 1972.
- [7] T. MÜTSCHLE, R. KIRCHHEIM: *Segregation and Diffusion of Hydrogen in Grain Boundaries of Palladium*. Scripta Metallurgica, 21(2):135–140, 1987.
- [8] R. KIRCHHEIM: *Hydrogen Solubility and Diffusivity in Defective and Amorphous Metals*. Prog. Mat. Sci., 32(4):261–325, 1988.
- [9] C. SACHS, A. PUNDT, R. KIRCHHEIM, M. WINTER, M. T. REETZUND D. FRITSCH: *Solubility of hydrogen in single-sized palladium clusters*. Phys. Rev. B, 64(7):75408/1–10, August 2001.
- [10] G. SONG, M. GEITZ, A. ABROMEIT, H. ZABEL: *Solubility isotherms of hydrogen in epitaxial Nb(110) films*. Phys. Rev. B, 54(19):14093–14101, 1996.
- [11] G. SONG, A. REMHOF, D. LABERGERIE, C. SUTTER, H. ZABEL: *Hydrogen in Thin Epitaxial Nb Films*. Phys. Rev. Lett., 79(25):5062, 1997.
- [12] A. ABROMEIT, R. SIEBRECHT, G. SONG, H. ZABEL, F. KLOSE, D. NAGENGAST UND A. WEIDINGER: *Thickness dependence of the hydrogen solubility in epitaxial Nb(110) films grown on Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) substrates*. Journal of Alloys and Compounds, 253-254:58–61, 1997.

- [13] U. LAUDAHN, A. PUNDT, M. BICKER, U. v. HÜLSEN, U. GEYER, T. WAGNER, R. KIRCHHEIM: *Hydrogen induced stress in Nb single layers*. Journal of Alloys and Compounds, 293-295:490–494, 1999.
- [14] U. LAUDAHN: *Spannungen und Dehnungen von mit H beladenen Nb-Einfach- und Pd-Nb-Vielfachschichten*. , Universität Göttingen, 1998. Dissertation.
- [15] WILLIAM C. JOHNSON UND C. S. CHIANG: *Phase equilibrium and stability of elastically stressed heteroepitaxial thin films*. J. Appl. Phys., 64(3):1155–1165, August 1997.
- [16] R. GRIESSEN, J.N. HUIBERTS, M. KREMERS, A. T. M. VAN GOGH, N. J. KOEMAN, J. P. DEKKER, P. H. L. NOTTEN: *Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 253-254:44–50, 1997.
- [17] A. T. M. VAN GOGH, D. G. NAGENGAST, E. S. KOUIJ, N. J. KOEMAN, R. GRIESSEN: *Quenching of Giant Hysteresis Effects in La_{1-z}Y_zH_x Switchable Mirrors*. Phys. Rev. Lett., 85(10):2156–2159, 2000.
- [18] E. S. KOUIJ, A. T. M. VAN GOGH, D. G. NAGENGAST, N. J. KOEMAN, R. GRIESSEN: *Hysteresis and the single-phase metal-insulator transition in switchable YH_x films*. Phys. Rev. B, 62(15):10088–10100, 2000.
- [19] A. PUNDT, P. PEKARSKI, R. KIRCHHEIM: *Hydrogen Loading of Thin Films for Measuring Adhesion Energies*. to be published.
- [20] YUH FUKAI: *The Metal-Hydrogen System*. Springer Series in Materials Science 21. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [21] T. SCHOBBER, H. WENZL in: *Hydrogen in Metals II*. Topics in Applied Physics Vol. 29. Herausgegeben von G. Alefeld und J. Völkl, Springer-Verlag, Berlin, 1978. p. 12.
- [22] R. H. WISWALL, JR. J. J. REILLY UND: *The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium*. Inorganic Chemistry, 9(7):1678–1682, 1970.
- [23] H. PEISL in: *Hydrogen in Metals I*. Topics in Applied Physics Vol. 28. Herausgegeben von G. Alefeld und J. Völkl, Springer-Verlag, Berlin, 1978. p. 53.
- [24] D. KHATAMIAN UND F. D. MANCHESTER. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 9(3):252, Juni 1988.
- [25] D. KHATAMIAN UND F. D. MANCHESTER: in *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2, 1990.
- [26] P. VAJDA UND J. N. DAOU in: *Hydrogen Metal Systems I, Solid State Phenomena*, 49-50, Kap. 4: Rare Earths - Hydrogen. Elsevier Verlag, Amsterdam, 1996.

- [27] P. VAJDA, J. N. DAOU: *Semiconductor-Metal-Semiconductor Transitions in the Superstoichiometric Dihydride $YH_{2.10}$* . Phys. Rev. Lett., 66(24):3176–3178, 1991.
- [28] J. N. DAOU, P. VAJDA: *Hydrogen ordering and metal-semiconductor transitions in the YH_{2+x}* . Phys. Rev. B, 45(19):10907–10913, 1992.
- [29] J. N. HUIBERTS, J. H. RECTOR, R. J. WIJNGAARDEN, S. JETTEN, D. DE GROOT, B. DAM, N. J. KOEMAN, R. GRIESSEN, B. HJÖRVARSSON, S. OLAFSSON, Y. S. CHO: *Synthesis of yttriumtrihydride films for ex-situ measurements*. Journal of Alloys and Compounds, 239:158–171, 1996.
- [30] P. VAN GELDEREN, P. J. KELLY, G. BROCKS: *Phonon spectrum of YH_3 : Evidence for a broken symmetry structure*. Phys. Rev. B, 63:100301(R), 2001.
- [31] H. KIEREY, M. RODE, A. JACOB, A. BORGSCHULTE, J. SCHÖNES: *Raman effect and structure of YH_3 and YD_3 thin epitaxial films*. Phys. Rev. B, 63:134109, 2001.
- [32] M. DORNHEIM, S. J. V. D. MOLEN, E. S. KOUIJ, J. KERSSEMAKERS, H. HARMS, U. GEYER, R. GRIESSEN, R. KIRCHHEIM, A. PUNDT: *Stress development in thin Y-films on hard substrates during hydrogen loading*. submitted to Phys. Rev. B, Okt. 2001.
- [33] J. C. M. LI, R. A. ORIANI UND L. S. DARKEN: *The Thermodynamics of Stressed Solids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 49:271–290, 1966.
- [34] R. KIRCHHEIM: *Interaction of Hydrogen with external Stress Fields*. Acta metall., 34(1):37–42, 1986.
- [35] B. J. MAKENAS, H. K. BIRNBAUM: *Phase Changes in the Niobium-Hydrogen System I: Accomodation Effects during Hydride Precipitation*. Acta metall., 28:979–988, 1980.
- [36] A. PUNDT, M. GETZLAFF, M. BODE, R. KIRCHHEIM, R. WIESENDANGER: *H-induced plastic deformation of Gd thin films studied by STM*. Phys. Rev. B, 61(15):9964–9967, Apr. 2000.
- [37] S. V. KAMAT UND J. P. HIRTH: *Dislocation injection in strained multilayer structures*. J. Appl. Phys., 67:6844, 1990.
- [38] M. DORNHEIM: *Anharmonisches Bindungsladungsmodell für Si, Ge sowie SiGe-Mischkristalle und -Heterostrukturen*, Universität Göttingen, 1997. Diplomarbeit.
- [39] F. C. FRANK, J. H. VAN DER MERWE. Proc. R. Soc. A, 198:216, 1949.
- [40] F. C. FRANK, J. H. VAN DER MERWE. Proc. R. Soc. A, 198:2205, 1949.

- [41] J. H. VAN DER MERWE: *Crystal Interfaces Part II. Finite Overgrowths*. J. Appl. Phys., 34:123–127, 1963.
- [42] J. W. MATTHEWS, A. E. BLAKESLEE: *Defects in epitaxial multilayers - I. Misfit Dislocations*. J. Cryst. Growth, 27:118–125, 1974.
- [43] J. W. MATTHEWS: *Defects associated with the accommodation of misfit between crystals*. J. Vac. Sci. Technol., 12(1):126–133, Jan./Feb. 1975.
- [44] J. W. MATTHEWS, A. E. BLAKESLEE: *Defects in epitaxial multilayers. III. Preparation of almost perfect multilayers*. J. Cryst. Growth, 32(2):265–273, Februar 1976.
- [45] J. W. MATTHEWS, A. E. BLAKESLEE UND S. MADER: *Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films*. Thin Solid Films, 33(2):253–266, April 1976.
- [46] M. ICHIMURA, J. NARAYAN: *Atomistic study of dislocation nucleation in Ge/(001)Si heterostructures*. Phil. Mag. A, 72(2):281–295, 1995.
- [47] M. ICHIMURA, J. NARAYAN: *Negative surface energy change associated with step formation caused by misfit dislocation nucleation in semiconductor heterostructures*. Phil. Mag. A, 72(2):297–304, 1995.
- [48] P. B. HIRSCH: *Nucleation and Propagation of Misfit Dislocations in Strained Epitaxial Layer Systems* in: Springer Proceedings in Physics, Polycrystalline Semiconductors II, 54, 470–481. J. H. Werner, H. P. Strunk, Editors, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991.
- [49] S. C. JAIN, A. H. HARKER UND R. A. COWLEY: *Misfit strain and misfit dislocations in lattice mismatched epitaxial layers and other systems*. Phil. Mag. A, 75(6):1461–1515, 1997.
- [50] JAN H. VAN DER MERWE: *Misfit Dislocation Generation in Epitaxial Layers*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 17(3):187–209, 1991.
- [51] E. ARZT: *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review*. Acta mater., 46(16):5611–5626, 1998.
- [52] T. MÜTSCHHELE UND R. KIRCHHEIM: *Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary*. Scripta Metallurgica, 21(2):1101–1104, 1987.
- [53] R. KIRCHHEIM: *Interaction of hydrogen with dislocations in Palladium: I. Activity and diffusivity and their phenomenological interpretation*. Acta metall., 29:835–843, 1981.
- [54] J. P. HIRTH UND J. LOTHE: *Theorie of Dislocations*. McGraw-Hill, New York, 1968.

- [55] M. MAXELON, A. PUNDT, W. PYCKHOUT-HINTZEN, J. BARKER UND R. KIRCHHEIM: *Interaction of Hydrogen and Deuterium with Dislocations in Palladium as observed by Small Angle Neutron Scattering*. Acta mater., 49:2625–2634, 2001.
- [56] M. MAXELON, A. PUNDT, W. PYCKHOUT-HINTZEN UND R. KIRCHHEIM: *Small angle neutron scattering of hydrogen segregation at dislocations in palladium*. Scripta mater., 44:817–822, 2001.
- [57] H. CONRAD, G. ERTL UND E. E. LATTA: *Adsorption of Hydrogen on Palladium single crystal surfaces*. Surface Science, 41:435–446, 1974.
- [58] R. J. BEHM, V. PENKA, M.-G. CATTANIA, K. CHRISTMANN UND G. ERTL: *Evidence for subsurface hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species*. J. Chem. Phys., 78(12):7486–7490, Juni 1983.
- [59] H. ZABEL: *Hydrogen in Thin Metal Films and Superlattices*. Comments Cond. Mat. Phys, 17(4):239–262, 1995.
- [60] G. SONG: *Hydrogen in thin Niobium Films*. , Universität Bochum, 2000. Dissertation.
- [61] S. FÄHLER. , Universität Göttingen, 1998. Dissertation.
- [62] R. KIRCHHEIM, REX B. MCLELLAN: *Electrochemical Methods for Measuring Diffusivities of Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys*. J. Electrochem. Soc., 127(11):2419–2425, Nov. 1980.
- [63] E. S. KOOLJ, A. T. M. VAN GOGH, R. GRIESSEN: *In Situ Resistivity Measurements and Optical Transmission and Reflection Spectroscopy of Electrochemically Loaded Switchable YHx Films*. Journal of The Electrochemical Society, 146(8):2990–2994, 1999.
- [64] P. H. L. NOTTEN : *in Interstitial Intermetallic Alloys*, 281, Kap. 7. F. Grandjean, J. T. Long und K. H. J. Buschow, Editors, Kluwer Academic Publ., London, 1995.
- [65] M. BICKER, U. v. HÜLSEN, U. LAUDAHN, A. PUNDT UND U. GEYER: *Optical deflection setup for stress measurements in thin films*. Rev. Sci. Instrum., 69(2):460–462, Febr. 1998.
- [66] D. SANDER: *The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films*. Rep. Prog. Phys., 62:809–858, 1999.
- [67] G. G. STONEY: *The tension of Metallic Films deposited by Electrolysis*. Proc. Royal. Soc. (London), A82:172, 1909.
- [68] P. M. REIMER, H. ZABEL, C. P. FLYNN, A. MATHENY, K. RITLEY: *Elastic Properties of Hydrogen-Loaded Epitaxial Films*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 181:367–373, 1993.

- [69] W. D. NIX: *Mechanical Properties of Thin Films*. Metallurgical Transactions, 20A:2217–2245, 11 1989.
- [70] K. H. HELLWEGE UND O. MADELUNG: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik - group III*, 18 *Landolt-Börnstein, Neue Serie III*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [71] J. F. SMITH, J. A. GJEVRE. J. Appl. Phys., 31:645, 1960.
- [72] S. J. SAVAGE, S. B. PALMER, D. FORT, R. G. JORDAN, D. W. JONES: *The elastic constants of high-purity yttrium*. J. Phys. F: Metal Phys., 10:347–352, 1980.
- [73] C. JUCKUM. , University of Paris VI, 1980. Dissertation.
- [74] B. J. BEAUDRY UND F. H. SPEDDING: *The Solubility of RH₂-X in Gd, Er, Tm, Lu and Y from Ambient to 850C*. Metallurgical Transactions B, 6:419–427, 1975.
- [75] A. G. BEATTIE: *Acoustic Velocity Measurements in the Metal Hydrides, ScH_{1.99}, YH_{1.93}, and ErH_{1.81}*. J. Appl. Phys., 43(7):3219–3221, 1972.
- [76] M. FORKER, U. HÜTTEN, M. LIEDER: *Investigation of the electric-field gradient at the Y site in YH₃*. Phys. Rev. B, 49(13), 1994.
- [77] P. VAJDA in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 20, Kap. 137: Hydrogen in Rare-Earth Metals, including RH₂+X Phases. Elsevier Verlag, Amsterdam, 1995. Tabelle 2.
- [78] RINKE J. WIJNGAARDEN, J. N. HUIBERTS, D. NAGENGAST, J. H. RECTOR, R. GRIESSEN, M. HANFLAND, F. ZONTONE: *Towards a metallic YH₃ phase at high pressure*. J. Alloys Comp., 308:44–48, 2000.
- [79] R. AHUJA, B. JOHANSSON, J. M. WILLS, O. ERIKSSON: *On the semiconducting state and structural properties of YH₃ from first principle theory*. Appl. Phys. Lett., 71(24):3498–3500, 12 1997.
- [80] E. FROMM, E. GEBHARDT (): *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, 26 *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen*. Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [81] A. PUNDT, U. LAUDAHN, U. v. HÜLSEN, U. GEYER, T. WAGNER, M. GETZLAFF, M. BODE, R. WIESENDANGER, R. KIRCHHEIM: *Hydrogen induced plastic deformation of thin films*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 594:75–85, 2000.
- [82] D. I. BOLEF: *Elastic Constants of Single Crystals of the bcc Transition Elements V, Nb, and Ta*. J. Appl. Phys., 32:100–105, 1961.

- [83] E. J. GRIER, M. L. JENKINS, A. K. PETFORD-LONG, R. C. C. WARD, M. R. WELLS: *Misfit dislocations of epitaxial (110) niobium || (11 $\bar{2}$ 0) sapphire interfaces grown by molecular beam epitaxy*. Thin Solid Films, 358:94–98, 2000.
- [84] B. GUTEKUNST, J. MAYER, M. RÜHLE: *Atomic structure of epitaxial Nb-Al₂O₃ interfaces: I. Coherent regions*. Phil. Mag. A, 75(5):1329–1355, 1997.
- [85] A. R. WILDES, J. MAYER, K. THEIS-BRÖHL: *The growth and structure of epitaxial niobium on sapphire*. Thin Solid Films, 401:7–34, 2001.
- [86] A. PUNDT: *Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme*. Habilitationsschrift, 2001.
- [87] K. H. HELLWEGE, O. MADELUNG: *Landolt-Boernstein - group III*, 11 *Landolt-Börnstein*. Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [88] Q. M. YANG, G. SCHMITZ, S. FÄHLER, H. U. KREBS, R. KIRCHHEIM: *Hydrogen in Pd/Nb multilayers*. Phys. Rev. B, 54(13):9131–9140, Oktober 1996.
- [89] HAIBO HUANG, F. SPAEPEN: *Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers*. Acta mater., 48:3261–3269, 2000.
- [90] A. REMHOF, J. W. J. KERSSEMAKERS, S. J. v. D. MOLEN, R. GRIESSEN, E. S. KOOLIJ: *The hysteresis in YH_x films revisited*. submitted.
- [91] J. W. J. KERSSEMAKERS, S. J. VAN DER MOLEN, N. J. KOEMAN, R. GÜNTHER UND R. GRIESSEN: *Pixel switching of epitaxial Pd/YH_x/CaF₂ switchable mirrors*. Nature, 406:489–491, August 2000.

Dank

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Reiner Kirchheim für die Möglichkeit, meine Dissertation am Institut für Materialphysik durchführen zu dürfen, für den Freiraum der Ausgestaltung dieser Arbeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

Frau Dr. Astrid Pundt danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Najeh Jisrawi danke ich für seine Hilfe und Einweisung in die Arbeit am Synchrotron.

Herrn Kai Nörthemann und Herrn Matthias Hahn danke ich für die Hilfe bei der Herstellung der gesputterten Nb-Schichten.

Herrn Dr. U. Geyer und Herrn Henning Harms vom 1. Physikalischen Institut danke ich für die Bereitstellung der Spannungsmessapparatur und die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Herrn Sense Jan van der Molen, Herrn Jakob Kerssemakers sowie Herrn Stefan Kooij von der Universität Amsterdam danke ich für die Herstellung der Yttriumschichten und ihr Interesse an der Durchführung der Spannungsmessungen.

Herrn Dr. Thomas Wagner vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart danke ich für die Präparation epitaktischer Schichten.

Herrn Kai Sturm und Herrn Thorsten Scharf danke ich für die Herstellung laserdeponierter Schichten.

Mein besonderer Dank gilt jedoch meiner Frau Stella und meinen Kindern Marvin, Kilian und Nora, die mich mit ihrer Geduld und Liebe bei dieser Arbeit sehr unterstützt haben.

Ich danke dem HERRN von ganzem Herzen. (Psalm 111,1)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Dornheim
Geburtsdatum: 03.12.1972
Geburtsort: Elmshorn
Familienstand: verheiratet, drei Kinder
Nationalität: deutsch

Ausbildung

Schule	1983 - 1987	Realschule Ramskamp Elmshorn
	1987 - 1992	Bismarck-Gymnasium Elmshorn
	1991	Preisträger der Ernst-Hermann-Kölln-Stiftung
	5/92	Allgemeine Hochschulreife zweitbesten des Jahrgangs; Note: 1,4
Studium	9/92 - 8/94	Physikstudium an der Universität Hamburg
	8/94	Vordiplom in Physik; Note: sehr gut
	9/94 - 4/98	Physikstudium an der Georg-August-Universität zu Göttingen
	4/95 - 4/98	Stipendiat der Friedrich-Naumann-Stiftung
	9/96 - 9/97	Diplomarbeit in Physik am Institut für Metallphysik unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Teichler mit dem Thema: <i>Anharmonisches Bindungsladungsmodell für Silizium, Germanium sowie Silizium-Germanium- Mischkristalle und -Heterorstrukturen</i>
	4/98	Diplom in Physik; Note: sehr gut
	seit 4/98	Promotionsstudiengang am Institut für Material- physik (ehemals Metallphysik) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Kirchheim
Berufstätigkeit	7/95 - 8/95	Werkstudent bei der Siemens AG, Bereich Halbleiter
	seit 4/98	wissenschaftlicher Angestellter an der Georg-August- Universität zu Göttingen