

Astrid Pundt
Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme

Except where otherwise [noted](#), this work is licensed under a [Creative Commons License](#)



erschienen im Universitätsverlag Göttingen 2005

Astrid Pundt
Nanoskalige Metall-
Wasserstoff-Systeme



Universitätsverlag Göttingen
2005

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Anschrift der Autorin

PD Dr. Astrid Pundt
Institut für Metallphysik
Friedrich-Hund-Platz 1
D-37077 Göttingen
<http://wwwuser.gwdg.de/~upmp/neu/index.html>
apundt@ump.gwdg.de

© 2005 Universitätsverlag Göttingen

Umschlagabbildungen © Astrid Pundt
Umschlaggestaltung: Margo Bargheer und Astrid Pundt

ISBN 3-938616-11-3

Inhaltsverzeichnis

1	Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme	1
2	Wasserstoff in massiven Metallen	7
2.1	H im Bereich der Randphase: Löslichkeit	8
2.2	H-M Systeme bei höheren Konzentrationen: Hydridphasen	10
2.3	Metall-Wasserstoff-Phasendiagramme	11
2.3.1	Pd-H-System	11
2.3.2	Nb-H-System	12
2.3.3	Y-H-System und Gd-H-System	13
2.4	Diffusion von H in Metallen	14
2.5	Verhalten von Wasserstoff in Legierungen	15
3	Grenzflächen und Wasserstofflöslichkeit	17
3.1	Oberflächen	17
3.2	Großwinkel-Korngrenzen	20
3.3	Gitterverzerrungen	22
3.4	Versetzungen	23
4	Methoden zur Bestimmung der Konzentration	29
4.1	Bestimmung der mittleren H-Konzentration	29
4.2	Bestimmung der lokalen H-Verteilung	31
4.2.1	Sekundärionenmassenspektroskopie	31
4.2.2	Tomographische Atomsonde	34
5	Spannungen durch Haftung am Substrat	37
5.1	Stark auf dem Substrat haftendes System	37
5.1.1	H-induzierte Spannungen in Schichten	38
5.1.2	Spannungsabbauende Mechanismen in M-H Schichten	43
5.2	Gering auf dem Substrat haftendes System	48
6	Wasserstoff in dünnen Schichten	57
6.1	Nb-H-Schichten: Mikrostruktur	57
6.1.1	Linear elastisches Verhalten	59
6.1.2	Außerhalb des linear elastischen Bereiches	60
6.1.3	Plastische Verformung von Nb-H-Schichten	62
6.1.4	Inhomogene Struktur während der plastischen Verformung	66
6.1.5	Änderung der Oberflächenmorphologie durch plastische Prozesse	67

6.1.6	Einflussparameter auf verschobene Phasengrenzen	70
6.1.7	Resultate anderer Gruppen aus der Sicht plastischer Prozesse .	75
6.2	Verhalten unterschiedlicher M-H-Schichten	78
6.2.1	Palladium-Schichten	78
6.2.2	Gadolinium-Schichten	79
6.2.3	Yttrium-Schichten	85
7	Wasserstoff in Schichtpaketen	93
7.1	Grenzflächen von Schichtpaketen	94
7.2	Wasserstoffkonzentration an Grenzflächen	96
8	Wasserstoff in Clustern	101
8.1	Metallcluster	101
8.2	Quasi-freie Pd-H-Cluster	104
8.2.1	Pd-H-Cluster Isothermen	105
8.2.2	Existenz eines Zweiphasengebietes	106
8.2.3	Löslichkeit und Breite des Zweiphasengebietes	107
8.2.4	Steigung des chemischen Potentials im Zweiphasengebiet . . .	109
8.2.5	Hystereseeffekte	112
8.3	Gitterdehnung bei H-Aufnahme	115
8.4	Computersimulationen	118
9	Zusammenfassung	123
A	Verformungskurve und Spannungskurve	i
B	Katalytische Aktivität	iii

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema: Nanoskalige Systeme.	1
2.1	Volumenänderung von Metallen bei H-Absorption.	7
2.2	Phasendiagramme von Pd-H und Nb-H.	12
2.3	Phasendiagramme von Y-H und Gd-H.	13
2.4	Diffusivitäten der Wasserstoffisotope in einigen bcc-Metallen.	14
3.1	Energieschema der Pd-Oberfläche.	18
3.2	Schema zur H-Sorption in Korngrenzen.	21
3.3	Schema der Isobaren unterhalb einer Stufenversetzung.	24
3.4	H-Konzentrationsprofil an einer Stufenversetzung.	25
3.5	SANS-Nettostreuquerschnitte von Proben mit unterschiedlicher H-Konzentration.	26
3.6	Auftragung zur Radienbestimmung des Segregationsbereiches.	27
3.7	Zylinderradien als Funktion der mittleren H-Konzentration.	27
4.1	SIMS-Tiefenprofil eines Pd/Nb-Schichtpaketes.	31
4.2	Konzentrationsprofil des Schichtpaketes (H-Oberflächensegregation).	32
4.3	TAP-Atompositionen in einem Fe/V-Schichtpaket (bei 60 K).	34
4.4	Konzentrationsprofil in dem Schichtpaket (D-Oberflächensegregation).	35
5.1	Modell zu Spannungen in einer haftenden Schicht.	38
5.2	Anisotropie lateraler Spannungen am Beispiel von Nb-H.	42
5.3	Schema zur Entstehung einer Fehlpassungsversetzung zwischen Schicht und Substrat.	44
5.4	Versetzungsbehinderung in nanokristallinen Schichten.	45
5.5	Diffusionskriechen in Schichten.	47
5.6	TEM-Aufnahme extrinsischer Versetzungsloops, die von einer Hydridausscheidung emittiert werden.	48
5.7	Ablösen einer Schicht vom Substrat bei geringer Haftung.	49
5.8	Funktionaler Zusammenhang zwischen der H-Konzentration und dem Ablösen einer Schicht.	51
5.9	Bei verschiedenen H-Konzentrationen durch Schichtablösung entstehende Oberflächenmorphologien.	54
5.10	Höhenprofil eines geraden, abgelösten Bereiches.	55
5.11	Ablösemuster bei verschiedenen Schichtdicken.	55
6.1	Strukturen von Nb-Schichten unterschiedlicher Herstellung.	58

6.2	Linear elastische Spannungen und Dehnungen in Nb-Schichten.	60
6.3	Spannungsentwicklung in verschiedenen Nb-H-Schichten.	61
6.4	Spannungsentwicklung in einer 50 nm Nb-H-Schicht.	63
6.5	Funktionale Abhängigkeit der Einsatzkonzentration zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen von der Schichtdicke.	64
6.6	Spannungsentwicklung in nanokristallinen Nb-H-Schichten unterschied- licher Dicke.	64
6.7	Spannungsentwicklung in Nb-H-Schichten unterschiedlicher Verset- zungsdichte.	65
6.8	Spannungen in einer Nb-H-Schicht mit Oxiddeckschicht.	66
6.9	Strukturänderung durch lokale plastische Verformung.	67
6.10	STM-Aufnahmen zur lokalen Morphologieänderung in Nb-Schichten bei H-Absorption.	69
6.11	Verschiebung der Randlöslichkeit durch mikrostrukturelle Defekte. . .	72
6.12	(b) Verschiebung der Randlöslichkeit durch mikrostrukturelle Defekte.	72
6.13	Energiebeitrag zum chemischen Potential durch laterale Spannungen.	74
6.14	Plastische Verformung in Pd-H-Schichten.	79
6.15	Schema zu Oberflächenmorphologien bei plastischer Verformung in Gd-H-Schichten.	80
6.16	STM-Aufnahmen zur H-Adsorption und -Absorption in Gd-Schichten.	81
6.17	Frühstadien: Oberflächenmorphologie nach lokaler plastischer Verfor- mung in Gd-H-Schichten.	82
6.18	Höhenprofile zwei verschiedener Oberflächenmorphologien.	82
6.19	Gleitstufenmuster auf Gd-Schichten nach starker H-Absorption. . . .	84
6.20	Theoretische Spannungsentwicklung in Y-H-Schichten bis 3 H/Y. . . .	85
6.21	Experimentell ermittelte Spannungsentwicklung in Y-H-Schichten. . .	86
6.22	Spannungsentwicklung beim zyklischen Be- und Entladen: Hystere- seeffekte.	88
6.23	Volumenabnahme in YH_{2+x} -Schichten und Hystereseeffekte.	89
7.1	TAP-Atompositionen an einer D-beladenen Nb/W-Grenzfläche.	97
7.2	Konzentrationsprofil über die Nb/W-Grenzfläche.	97
7.3	Konzentrationsprofil über eine D-beladene V/Fe-Grenzfläche.	98
7.4	Konzentrationsprofil über eine D-beladene Pd/V-Grenzfläche.	99
8.1	Kugelmodell eines 561-Atome beinhaltenden Kuboktaeders.	102
8.2	TEM-Aufnahme kuboktaedrischer Pd-Cluster.	103
8.3	HREM-Abbildungen der Gitter-Fringes kubischer Cluster.	103
8.4	Isothermen verschieden stabilisierter 3 nm Cluster.	106
8.5	Isothermen quasi-freier Pd-H-Cluster in Ab- und Desorption.	107
8.6	Beiträge zum chemischen Potential durch Oberflächenkrümmungen. . .	110
8.7	Schema zur Hysteresebildung in der Thermodynamik des offenen, kohärenten Systems.	113
8.8	Strukturen quasi-freier Pd-Cluster vor nach der Oxidentfernung. . . .	115
8.9	Reflexverschiebung durch H-Absorption in quasi-freien Pd-Clustern. .	116
8.10	Strukturänderung in 5 nm quasi-freien Pd-H-Clustern.	116

8.11 Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Strukturen der 5 nm Pd-H-Cluster.	117
8.12 Überblick über Strukturen verschiedener, magischer Pd-Kuboktaeder.	119
8.13 Diffraktogramme des berechneten Kuboktaeders und Ikosaeders (2057 Atome).	121
A.1 Klassische Verformungskurve und Spannungsentwicklung der Schicht im Vergleich.	i
B.1 Verschiebung des d-Bandes bei Gitterdehnung.	iii

Tabellenverzeichnis

2.1	Lösungsenthalpie und -entropie für Wasserstoff in einigen Metallen . .	10
2.2	Bildungsenthalpien, Bildungsentropien und Plateaudrücke ausgewählter M-H-Systeme.	11
2.3	Aktivierungsenergie und Diffusionskoeffizienten.	14
3.1	Pd-Oberflächen und ihre H-Desorptionsenergien.	19
5.1	H-induzierte Spannungen und Dehnungen polykristalliner Schichten. .	40
5.2	Elastische Konstanten sowie Spannungen und Dehnungen texturierter Schichten.	42
7.1	Löslichkeitsverhältnisse und Fehlpassungen der untersuchten Schichtpakete.	95
7.2	Konzentrationsübergangszonen an Grenzflächen.	96
8.1	Daten magischer Pd-Kuboktaeder.	102
8.2	Größen und Stabilisatoren der quasi-freien Pd-Cluster.	104
8.3	Plateaudrücke und Grenzen der Mischungslücke quasi-freier Pd-H-Cluster.	114

1 Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme

In den letzten Jahren hat die Erforschung des Verhaltens der Eigenschaften von Systemen kleiner Größe einen immer höheren Stellenwert bekommen. Unter Systemen kleiner Größe oder nanoskaligen Systemen werden im Folgenden Systeme zusammengefasst, deren räumliche Ausdehnung in a) einer, b) zwei oder c) drei Raumrichtungen eingeschränkt wird. Dies ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Ausdehnung der eingeschränkten Raumrichtung liegt dabei zwischen etwa 300 nm und wenigen Atomlagen. Hierbei bilden sich die Morphologien der a) dünnen Schicht, b) des Stabes und c) des Clusters.

Metallene Systeme dieser Morphologien werden in der Mikroelektronik (in integrierten Schaltkreisen), bei der Datenspeicherung (z.B. CD-ROMs, Hard-Discs, DVDs, Magnetspeicher hoher Dichte) oder Datenabtastung (u.a. Schreib-Lese-Köpfe in Festplatten) eingesetzt. Die Bestrebungen gehen dahin, die räumliche Ausdehnung noch weiter zu reduzieren, um möglichst viele Bauelemente auf engem Raum unterbringen zu können. Auftretende Probleme, wie der Abtransport der entstehenden Wärme bei vergleichsweise hohen Stromdichten, die Veränderung der Leiterbahnen unter Stromtransport (Elektromigration) oder die Interdiffusion an Kontakten limitieren zur Zeit den Gestaltungsraum der Ingenieure. Neben diesen Anwendungen aus

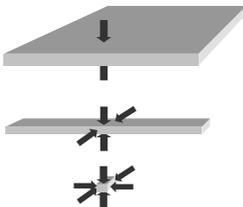


Abbildung 1.1: Systeme kleiner Größe (low-dimensional systems) durch Begrenzung in a) eine, b) zwei oder c) drei Raumrichtungen.

der Informationstechnologie werden metallene Systeme kleiner Größe zur heterogenen Katalyse benötigt. Hier ist die hohe Zahl an für die Reaktion zur Verfügung gestellten Oberflächen wesentlich. Auch bei jüngsten Entwicklungen der Brennstoffzelle wird der Einsatz von metallenen Clustern in Erwägung gezogen.

Bei Systemen kleiner Größe werden Abweichungen von den vom massiven System bekannten physikalischen Eigenschaften gefunden. So werden für nanoskalige Systeme z.B. veränderte elastische Konstanten gefunden.[WON79, PON99, MIL99] Kritische Größen, unterhalb derer entsprechende Effekte auftreten, liegen z.B. in Aluminium bei 5 nm.[MIL99] Andererseits kann sich durch die räumliche Begrenzung auch die elektronische Zustandsdichte des Systems ändern, die, bei sehr kleinen Systemen, sogar zur Entstehung von atomähnlichen Energieeigenwerten im Potential des Quantentropes führt.

Nahezu alle bisherigen Untersuchungen nanoskaliger Systeme sind an reinen Elementen oder definierten Verbindungen durchgeführt worden. Homogene oder heterogene Legierungen wurden jedoch kaum untersucht. Zur Erforschung der physikalischen Eigenschaften nanoskaliger Legierungssysteme eignen sich M-H-Systeme als Modellsysteme. Aufgrund der hohen Diffusivität des Wasserstoffes können M-H-Legierungen bei Zimmertemperatur hergestellt werden und untersucht werden. Gleichgewichte stellen sich relativ schnell ein und thermodynamische Daten können vergleichsweise einfach gewonnen werden. M-H-Systeme eignen sich daher besonders gut zur Untersuchung physikalischer Theorien. Bereits in der Vergangenheit wurden M-H Systeme als Modellsysteme eingesetzt, so z.B. zur Erforschung der Eigenschaften des Gittergases oder auch der spinodalen Entmischung. Da die Wechselwirkungsenergie zwischen H-Atomen elastischer Natur ist, entstehen probengeometrie-abhängige Konzentrationsdichteschwankungen,[WAG74] die von Völkl und Alefeld [VOL76] sowie Zabel und Peisl [ZAB80] experimentell nachgewiesen wurden.

Die Untersuchung nanoskaliger M-H-Systeme ist aber nicht nur aus grundlagenphysikalischer Sicht interessant, sondern solche Systeme finden auch direkt ihre Anwendung. So entdeckten Huiberts et al. [HUI96] an H-beladenen Y- und La-Schichten optisch schaltbare Eigenschaften: Diese Schichten führen unter H-Aufnahme einen Übergang vom metallisch reflektierenden Zustand in den transparenten Zustand eines Isolators durch. Da dieser Übergang in kurzer Zeit stattfindet, besitzen solche Schichten direkte Anwendungsmöglichkeiten. Auch die von Klose et al. [KLO97] gefundene Veränderung der magnetischen Kopplung in Schichtpaketen aus ferromagnetischen Materialien und H-sorbierenden Zwischenschichten eignet sich direkt für die Anwendung.

In den letzten Jahren werden vermehrt Studien an nanoskaligen M-H-Systemen durchgeführt. Vor allem an M-H-Schichten und -Schichtpaketen sind bereits viele interessante physikalische Effekte publiziert worden. Eine kurze Übersicht über die Effekte gibt der folgende Abschnitt.

Dünne Metallschichten zeigen bei Wasserstoffbeladung ein *anderes Ausdehnungsverhalten* als massives Metall. Dies zeigten Miceli et al. [MIC91] im Jahre 1991 durch Röntgendiffraktometrie an Ta/Nb-Schichtpaketen und Nb-Schichten. Sie fanden, dass die Expansion, die im freien Schichtpaket in alle drei Raumrichtungen erwartet wird, im haftenden Schichtpaket bei geringen H-Zugaben nur in Schichtnormalenrichtung erfolgt. Bei höheren H-Zugaben finden die Autoren eine Expansion auch in der Schichtebene und eine Kontraktion senkrecht hierzu. Miceli und Koautoren haben die Proben aus der Gasphase beladen und geben H-Konzentrationen an, indem sie annehmen, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen Ausdehnung und H-Konzentration in der Schicht bestünde. 1993 publizierte Untersuchungen von Reimer et al. [REI93a] an 300 bzw. 250 nm epitaktischen Nb-Schichten zeigen bis 0,02 H/Nb eine *extrem starke Gitterexpansion* von $0,56 c_H$, die weit oberhalb der Werte liegt, die für dünne Schichten theoretisch erwartet werden können. Eine solch hohe Gitterexpansion ist bislang nicht wieder publiziert worden. Im Gegensatz hierzu fanden Yang et al. [YAN96], dass die Ausdehnung von Nb/Pd-Schichtpaketen unter

H-Beladung mit der theoretischen Ausdehnung im Einklang steht.¹

Reimer et al. [REI92, REI93] berichten 1992 von einem weiteren interessanten Verhalten dünner epitaktischer Nb-Schichten unter H-Beladung: Sie entdecken eine *Vershmälerung* der Rocking-Kurve des (110)-Peaks nach H-Beladung, das *'hydrogen annealing'*. 1996 findet dieselbe Arbeitsgruppe (Song et al. [SON96]) aber auch eine starke *Verbreiterung* der Rocking-Kurve epitaktischer Nb-Schichten nach H-Beladung.

Auch die thermodynamischen Wechselwirkungen sind von der Nanostrukturierung beeinflusst, wobei die Ergebnisse der einzelnen Gruppen voneinander abweichen: So finden sowohl Feenstra et al. [FEE83, FEE86] als auch Salomons et al. [SAL87] und Munter und Heuser [MUN98] in dünnen Pd-H-Schichten gegenüber dem massiven System *veränderte Isothermen*. Munter und Heuser berichten von einem im Vergleich zu massiven Pd-H erhöhten mittleren Plateaudruck. Munters Schichten zeigen nach mehreren H-Beladungszyklen *schichtdickenunabhängige Isothermen*. Von einer *Abhängigkeit der Isotherme von der Schichtdicke* berichten dagegen Feenstra et al. [FEE86]

Auch an Nb-H-Schichten werden unterschiedliche Resultate gefunden: 1994 von Steiger et al. [STE94] veröffentlichte H-Löslichkeitsisothermen unterschiedlich dünner epitaktischer Nb-Schichten zeigen eine *erniedrigte Löslichkeit* in der α' -Phase, während die α -Phase gegenüber dem massiven System unverändert ist. Messungen von Reisfeld et al. [REI96] an auf Glas gesputterten Nb-H-Schichten (1996) zeigen eine *erhöhte Löslichkeit*.

Reisfeld et al. [REI96] finden *keine Änderungen der Isothermen mit der Schichtdicke*, was die Autoren auf das feine Korngefüge ihrer Schichten zurückführen. Song et al. [SON96, SON97, SON99] haben den Einfluss der Schichtdicke insbesondere an epitaktischen Nb-H-Schichten untersucht. Song et al. [SON96] veröffentlichten 1996 'Löslichkeitsisothermen'² von 32 bis 527 nm epitaktischen Nb-Schichten, aus denen sie Aussagen über die kritische Temperatur der $\alpha - \alpha'$ -Entmischung gewinnen. Sie finden eine deutliche Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Schichtdicke in Form eines *Skalen-Gesetzes*. Die kritische Temperatur zur Entmischung in α - und α' -Phase sinkt demnach bei einer Nb-Schichtdicke von 4 nm auf 0 K. Der kritische Exponent des Verhaltens ($\nu=1,37$) liegt allerdings entfernt von dem des dreidimensionalen Ising-Modells ($\nu=0,64$) oder der Molekularfeldnäherung ($\nu=0,5$). Jüngere Messungen an epitaktischen 80 nm Nb-Schichten auf Mica zeigen eine gleiche kritische Temperatur wie vergleichbare dünne Schichten auf Saphir. Song et al. [SON99] weisen auf die unterschiedliche Haftung (Adhäsion) zwischen Schicht und Saphir- bzw. Mica-Substrat hin und deuten dies als Beweis für den reinen Dickeneinfluss. Bei 300 nm und 80 nm Nb-Schichten auf Mica finden Song et al. nach der H-Beladung *interessante Ablösemuster*.

¹Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen von Laudahn et al. [LAU99] und Pundt et al. [PUN01a] an Nb-Schichten bestätigen das *linear elastische Verhalten* von Schichten bei geringen H-Konzentrationen.

²Es handelt sich hier um 'Isothermen', bei denen der H_2 -Partialdruck als Funktion der Gitterausdehnung dargestellt sind. Die H-Konzentration in der Schicht ist nicht bekannt. Da die Gitterausdehnung und die H-Konzentration nicht-linear voneinander abhängen (wie in dieser Arbeit gezeigt wird), kann der Verlauf dieser 'Isothermen' von dem klassischer Isothermen ($p(c_H)$) abweichen.

Song et al. [SON96] finden zudem eine starke *Abhängigkeit der maximalen vertikalen Gitterdehnung $\epsilon_{H,max}$ von der Schichtdicke*: Während 20 nm Nb sich bei einem maximalen Druck von 200 mbar um 0,065 dehnt, zeigt die 520 nm Nb-Schicht nur 0,045 Gitterdehnung.

Auch an Schichtpaketen, denen ein besonderes Interesse aufgrund ihrer sich nach H-Aufnahme veränderten *magnetischen Eigenschaften* zukommt, [KLO97, HJO97, REM99, LOH00, HEM00] wurden gegenüber dem massiven System ebenfalls veränderte Löslichkeiten gefunden. Untersuchungen von Yang et al [YAN96] an Pd/Nb-Schichtpaketen zeigen eine erhöhte Löslichkeit im Niedrigkonzentrationsbereich. Für Mo/V- und Fe/V-Schichtpakete berichten Hjörvarsson et al. [HJO91, AND97] von sogenannten 'Dead layers' im Bereich von Grenzflächen zwischen Metallen hoher bzw. niedriger H-Löslichkeit. An der Grenzfläche ist die H-Löslichkeit über einen Bereich von 2-3 Atomlagen lokal reduziert. Hjörvarsson et al. führen dies auf einen Elektronenübertrag an der Grenzfläche zurück.

Miceli et al. [MIC91] berichten des Weiteren von *neuen Phasen*: So haben sie in einer H-beladenen Ta/Nb-Probe bei Temperaturen von 450 °C neue Reflexe gesehen, 'at a temperature well above any features in the bulk phase diagrams for H in Nb or Ta'.

Das Verhalten Seltenener Erden unter H-Beladung wird seit einigen Jahren von diversen Gruppen untersucht. Hierbei sind Schichten von besonderem Interesse, bei denen sich die *optischen Eigenschaften* durch H-Aufnahme ändern. [HUI96, HUI96a, NOT96, GRI97, GRI97a, SLU97, SLU98, ROT99, NAG99a, KRE98, OUW98]³ Von gegenüber dem massiven System veränderten Löslichkeiten in Y-H-Schichten berichten van Gogh et al. [GOG00], insbesondere im Bereich des Zweiphasengebietes zwischen der Dihydrid- und der Trihydrid-Phase. Dornheim et al. [DOR01] finden eine solche veränderte Löslichkeit in diesem Konzentrationsbereich hingegen nicht.

Die vielfältigen, sich zum Teil jedoch auch widersprechenden Ergebnisse auf dem Gebiet der dünnen Schichten geben Anlass zu weiteren Studien, die sich mit Einflussgrößen beschäftigen, die das Verhalten von nanoskaligen M-H-Systemen bestimmen können. Durch die Bestimmung und Untersuchung wesentlicher Parameter soll versucht werden, in Zukunft ein möglichst geschlossenes Bild zu entwickeln und auf diese Weise die Interpretation von Effekten nanoskaliger M-H-Systeme zu erleichtern. In der vorliegenden Arbeit soll ein Schritt in diese Richtung unternommen werden.

Das Verhalten nanoskaliger M-H-Systeme wird von vielen Einflussparametern bestimmt, die in dieser Arbeit zunächst in zwei Bereiche zerlegt werden sollen. Zu nennen sind Effekte, die

- auf die besondere Mikrostruktur nanoskaliger Systeme zurückzuführen sind. Diese Systeme besitzen in hoher räumlicher Dichte Oberflächen, Korngrenzen und andere innere Grenzflächen, die das Verhalten beeinflussen können,

³An solchen Systemen haben den Broeder et al. und Huisman et al. [BRO98, HUI99] durch Eindiffusion über Pd-Kontakte auch laterale Diffusionsfronten optisch sichtbar gemacht und untersucht. Hierbei wurden neben glatten Fronten auch *rauhe Diffusionsfronten* ausgemacht.

-
- durch die Halterung an (in) mechanisch harten Substraten (Matrizes) bedingt sind.

Diese zwei Bereiche lassen sich im Experiment am nanoskaligen System schwer trennen, da es in der Regel bei solchen Systemen nötig ist, diese zu haltern. Durch den Vergleich verschiedener Systeme gelingt es trotzdem, die Einflussgrößen voneinander zu trennen.

Es wird sich zeigen, dass gerade bei nanoskaligen H-M-Systemen extreme Spannungen auftreten können, die einen starken Einfluss auf das Verhalten des Systems ausüben. Diese H-induzierten Spannungen sind bislang noch nicht systematisch untersucht und quantifiziert worden.

Des Weiteren soll die Untersuchung auf eine zweite Gruppe nanoskaliger Legierungssysteme ausgeweitet werden, die der Metall-Wasserstoff-Cluster. Auch hier liegen bereits einige Untersuchungen vor [ABE68, SAL88], die sich jedoch auf Cluster beschränken, die auf einem Substrat haften oder in eine Matrix eingepresst sind. Um den Einfluss von Spannungen gering zu halten, werden in dieser Arbeit Untersuchungen an quasi-frei stabilisierten Clustern vorgestellt. Durch neue Präparationsverfahren ist es erstmals möglich, nanoskalige Cluster einheitlicher Größe auch in großer Menge herzustellen, quasi-frei zu stabilisieren und so der Untersuchung zugänglich zu machen.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Einflüsse der besonderen Mikrostruktur nanoskaliger M-H-Systeme betrachtet, indem Untersuchungen bzw. Ergebnisse an freien Modellsystemen vorgestellt werden (Kap. 3). So wird in Abschnitt 3.1 insbesondere auf den Einfluss von Oberflächen eingegangen, die ein deutlich verändertes Sorptionsverhalten für Wasserstoff aufweisen. Gerade im Fall sehr dünner Schichten oder Cluster wird Oberflächen eine wesentliche Bedeutung zukommen. Im zweiten Abschnitt (3.2) folgt eine Zusammenfassung des Einflusses von Großwinkelkorngrenzen auf das Lösungsverhalten von Wasserstoff, welches am Beispiel des Nanokristalls sichtbar wird. Im dritten Teil des Kapitels (3.3) wird auf den Einfluss von Gitterverzerrungen eingegangen und in Kap. 3.4 wird die Wechselwirkung von Versetzungen mit Wasserstoff untersucht (Versetzungen sind in nanoskaligen Systemen häufig zum Ausgleich von Gitterfehlpassungen präsent). Hierzu werden Messungen an plastisch verformtem Metall vorgestellt. Auch hier wird sich eine deutliche Veränderung der lokalen H-Löslichkeit zeigen.

Auf die Bestimmung der lokalen und der mittleren Wasserstoffkonzentration in nanoskaligen Systemen wird in Kapitel 4 eingegangen - einem Parameter, dem gerade bei der Interpretation der Effekte eine zentrale Rolle zukommt.

Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit Einflüssen der Halterung auf das Verhalten nanoskaliger M-H-Systeme. Hierzu wird in 5.1 zunächst eine Beschreibung des stark haftenden Systems auf einem Substrat im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie vorgestellt. Es wird sich zeigen, dass durch die Haftung hohe H-induzierte Spannungen im GPa-Bereich auftreten können. Ferner wird auf die Möglichkeiten nanoskaliger Systeme eingegangen, solch hohen Spannungen zu begegnen. Hierzu werden Modelle, die für das Schichtwachstum von Schichten und deren mechanischen Verhalten entwickelt wurden, auf M-H-Systeme übertragen. Im zweiten Teil des Kapitels (5.2) wird der Fall geringer Haftung am Substrat untersucht. Hierbei wird insbesondere auf die H-induzierte lokale Schichtablösung eingegangen.

In Kapitel 6 werden Untersuchungen an der ersten Gruppe nanoskaliger Systeme vorgestellt, den M-H-Schichten. Hierbei wird, durch Vergleich unterschiedlich hergestellter und nachbehandelter Schichten, insbesondere der Einfluss der Mikrostruktur auf das Spannungs- und Dehnungsverhalten der Schichten vorgestellt. Des Weiteren werden H-induzierte Änderungen der Schichtmorphologie betrachtet. Während sich der erste Teil dieses Kapitels auf Messungen an Nb-H-Schichten konzentriert, werden im zweiten Teil (6.2) Ergebnisse an anderen M-H-Systemen wie Pd-H, Gd-H und Y-H zusammengefasst. Durch Vergleich der Ergebnisse wird versucht, ein möglichst einheitliches Bild des Schichtverhaltens zu gewinnen. Hierzu werden die in Kapitel 3 und 5 vorgestellten Einflüsse auf das Schichtverhalten herangezogen und diskutiert.

In Kapitel 7 wird auf Besonderheiten einer weiteren nanoskaligen M-H-Gruppe eingegangen: In M-H Schichtpaketen wird das Augenmerk auf den Einfluss von Grenzflächen gelenkt. Hier steht die Untersuchung der lokalen Chemie des Metallgitters (7.1) und die lokale Verteilung des Wasserstoffes (7.2) im Mittelpunkt.

Im anschließenden Kapitel 8 werden Untersuchungen an der in drei Raumrichtungen eingeschränkten Gruppe nanoskaliger M-H-Systeme vorgestellt: die M-H-Cluster, am Beispiel von Palladium-Wasserstoff. Dabei beschäftigt sich der erste Abschnitt (8.1) mit der Vorstellung der Struktur von Pd-Clustern nach deren Herstellung. Im zweiten Abschnitt wird dann auf die Thermodynamik von Pd-H-Clustern eingegangen, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf die Erklärung der Besonderheiten im Bereich des Zweiphasengebietes gelegt wird. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels (8.3) werden Strukturuntersuchungen an 5 nm großen M-H-Clustern vorgestellt. Anhand dieser M-H-Cluster gelingt es schließlich, neue, nicht aus dem Verhalten massiver Systeme zu extrapolierende Effekte zu finden.

Eine Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse findet sich in Kapitel 9 am Ende der Arbeit.

Bevor nun die zu nanoskaligen M-H-Systemen gehörenden Effekte betrachtet werden, soll im folgenden Kapitel 2 zunächst das Verhalten massiver M-H-Systeme vorgestellt werden, damit die Besonderheiten der nanoskaligen M-H-Systeme in Relation hierzu gesetzt werden können.

2 Wasserstoff in massiven Metallen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über einige Eigenschaften von Wasserstoff (H) in massiven Metallen gegeben werden. Dabei wird zunächst das Lösungsverhalten in verschiedenen Konzentrationsbereichen vorgestellt. Daraufhin werden Phasendiagramme der wichtigsten in dieser Arbeit untersuchten M-H Systeme betrachtet. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird kurz auf die Diffusivität des Wasserstoffes eingegangen.¹

Wasserstoff als das kleinste aller Atome löst sich interstitiell in Metallgittern. Dabei besetzt es Tetraeder- oder Oktaederlücken des Gitters. Die Größe der Lücke ist dabei geometrisch an die Größe der Atome im Metallgitter und die jeweilige Gitterstruktur gekoppelt.² Bei der interstitiellen H-Legierung expandiert das Volumen des

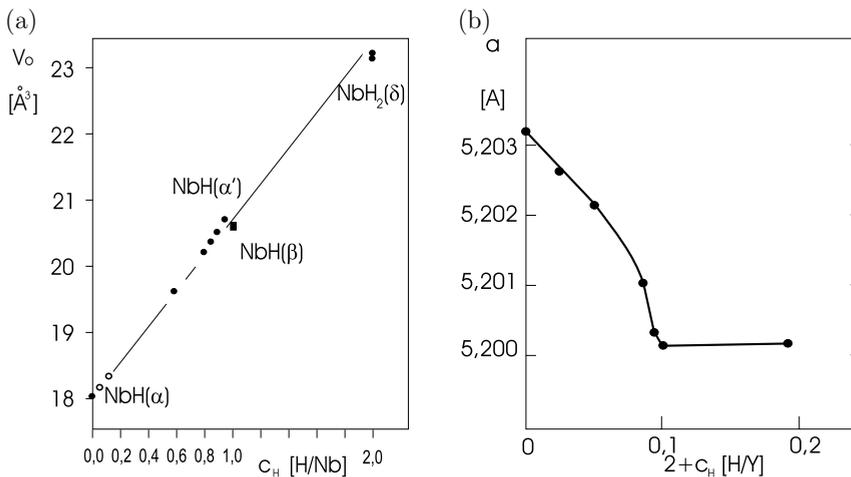


Abbildung 2.1: (a) Das Volumen pro Metallatom V_0 nimmt bei H-Absorption linear mit der H-Konzentration zu, hier gezeigt am Beispiel von Nb-H. (b) Bei den Seltenen Erden-H-Systemen bildet die kubisch flächenzentrierte β -Phase eine Ausnahme: sie schrumpft bei H-Aufnahme. Dies ist gezeigt am Beispiel der Gitterkonstante a von Y-H. (nach [PEI78] bzw. [SCO78])

Wirtsmetalls proportional mit der Wasserstoffkonzentration c_H , wie Abb. 2.1 (a) am

¹Ausführliche Darstellungen über das Verhalten von H in Metallen können in den Zusammenfassungen von Vökl und Alefeld [ALE78, ALE78a], Schlapbach [SCH88, SCH88a] oder Fukai [FUK93] entnommen werden.

²Die Oktaederlücke O nimmt im Modell harter Kugeln einen Radius r von $r_{O,\text{fcc/hcp}} = 0,414 \cdot r_M$ bzw. $r_{O,\text{bcc}} = 0,155 \cdot r_M$, die Tetraederlücke T dagegen $r_{T,\text{fcc/hcp}} = 0,225 \cdot r_M$ bzw. $r_{T,\text{bcc}} = 0,291 \cdot r_M$ ein. [FUK93]

Beispiel des Niobs zeigt.[PEI78] Baranowski et al. [BAR78] haben durch Vergleich vieler kubisch flächenzentrierter (fcc) Metall-Wasserstoff-Systeme eine fast universelle Beziehung zwischen der Volumenänderung ΔV und der Wasserstoffkonzentration c_H mit $\Delta V/c_H = 11.5 \text{ \AA}^3$ gefunden. Damit erhöht ein H-Atom das Volumen des Wirtsgitters um 2.9 \AA^3 . Bei den kubisch flächenzentrierten Dihydriden der Seltenen Erden treten Abweichungen von dieser Beziehung auf. Hier nimmt das Volumen bei H-Aufnahme zunächst ab und bleibt dann konstant. Dies ist in Abb. 2.1 (b) am Beispiel von YH_{2+x} gezeigt.[SCO78]

Aus den Volumendehnungen können die Änderungen der Gitterkonstanten³ über $\Delta a/a = 1/3(\Delta v/\Omega)c_H$ berechnet werden, sofern das Gitter kubisch ist. (Δv ist die Volumenänderung je H-Atom, Ω das Volumen des Wirtsgitteratoms). Hieraus ergibt sich

$$\Delta a/a = \alpha_H c_H \quad (2.1)$$

eine lineare Beziehung zwischen der Gitterdehnung und der H-Konzentration. Für nicht kubische Gitter können diese Dehnungen richtungsabhängig sein.

2.1 H im Bereich der Randphase: Löslichkeit

Für kleine H-Konzentrationen hat Sieverts 1929 [SIE29] eine direkte Abhängigkeit zwischen dem außen angelegten Gasdruck p_{H_2} und der H-Konzentration $c_{H,M}$ im Metall nachgewiesen. Allgemein gilt bei niedrigen Konzentrationen für Gase, die zweikomponentige Moleküle bilden, das nach ihm benannte Sieverts'sche Gesetz

$$c_{H,M} = K \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (2.2)$$

Die Proportionalität K wird als Löslichkeit bezeichnet. Gl. 2.2 ergibt sich aus der Konstanz der chemischen Potentiale im Gasraum μ_{H_2} und in der Probe $\mu_{H,M}$

$$\frac{1}{2} \cdot \mu_{H_2} = \mu_{H,M} \quad (2.3)$$

Der Faktor $1/2$ berücksichtigt die atomare Lösung von H im Metall. Im Gasraum ist das chemische Potential [RIE94]

$$\mu_{H_2} = RT \ln \frac{p_{H_2}}{p_o} + \mu_{H_2}^o \quad (2.4)$$

Der Referenzdruck p_o beträgt 1,013 bar, R ist die Gaskonstante und T die Temperatur. In der Probe ergibt sich das chemische Potential des Wasserstoffs nach Wagner [WAG44], sowie Wicke und Brodowsky [WIC78] zu

$$\mu_{H,M} = \mu_{H,M}^o + RT \ln \frac{\check{c}_H}{1 - \check{c}_H} + \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_e \quad (2.5)$$

$0 < \check{c} < 1$ ist die Molzahl der gelösten H-Atome je Mol interstitieller Gitterplätze. Üblicherweise werden H-Konzentrationen in H/M , d.h. Zahl der H-Atome pro Zahl

³Dies gilt im Bereich kleiner relativer Dehnungen, da dann $\Delta V/V = 3\Delta L/L + O(\Delta L/L)^2 + \dots$

der Metallatome, angegeben. Dieser Wert kann größer als 1 werden. Der logarithmische Term in Gl. 2.5 ist die Mischungsentropie, die sich aus einer statistischen Besetzung der Zwischengitterplätze ergibt. $\Delta\mu_{H^+}$ ist der Beitrag der elastischen Wechselwirkung der im Metallgitter aufgenommenen H-Atome, $\Delta\mu_e$ ist der elektronische Beitrag.⁴

Bei niedrigen H-Konzentrationen kann die H-Aufnahme im Starren-Band-Modell [MOT36] beschrieben werden: dabei wird das Elektron des Wasserstoffatoms in der elektronischen Zustandsdichte des Wirtsgitters aufgenommen, was zu einer Erhöhung des Ferminiveaus führt. Metalle mit hohen Zustandsdichten direkt oberhalb des Ferminiveaus sind daher für die H-Aufnahme besonders geeignet, hier ist $\Delta\mu_e$ gering. Unter Berücksichtigung der geometrischen Größe des Gitterplatzes ($\Delta\mu_{H^+}$ gering) erklärt dies Modell bereits, dass sich Wasserstoff besonders gut in den festen Phasen der Elemente der ersten Hauptgruppen des Periodensystems löst. Bei höheren Konzentrationen modifiziert der Wasserstoff die Zustandsdichte selber, wobei es zu tieferliegenden Hybridbändern kommt.[SWI78, ELS90]

Für kleine H-Konzentrationen können elektronische und elastische Beiträge zunächst vernachlässigt werden. In diesem Fall⁵ ergibt sich aus Gl. 2.3, 2.4 und 2.5 das Sieverts'sche Gesetz (Gl. 2.2). Löst sich das zweiatomige Gasmolekül dagegen als Molekül, was z.B. in Polymeren die Regel ist, gilt $\mu_{H_2} = \mu_{H,M}$ und eine Proportionalität zwischen der Konzentration und dem Gasdruck tritt auf, $\check{c}_H = K \cdot p_{H_2}$.⁶

Die Proportionalität K beschreibt den Grad der H-Aufnahme im Wirtsmetall und wird daher als Löslichkeit bezeichnet. Sie ist über $\mu_{H,M}^o$ materialabhängig, $K = \exp[(\mu_{H,M}^o - 1/2\mu_{H_2}^o)/RT]$. Die Löslichkeit lässt sich aus der Freien Lösungsenthalpie $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ für H in Metallen über

$$K = \exp \left[-\frac{\Delta H^o - \Delta T S^o}{RT} \right] \quad (2.6)$$

berechnen.[WIC78] Die Lösungsenthalpie ΔH^o und -entropie ΔS^o ist für H in zahlreichen Metalle experimentell ermittelt worden. Zusammenstellungen der Daten können in Ref. [FRO76, GRI88, FUK93] gefunden werden. Tabelle 2.1 fasst die Daten der hier untersuchten Metalle zusammen. Die Löslichkeiten in den Randphasen einzelner Metalle sind sehr unterschiedlich, je nach Größe der elastischen ($\Delta\mu_e$) und elektronischen ($\Delta\mu_{H^+}$) Beiträge im Wirtsmetall. ⁷ So löst sich z.B. in Nb bei gleichem äußerem Druck $K_{Nb-H}/K_{Pd-H} = 3 \cdot 10^4$ mal mehr Wasserstoff als Pd.

⁴Die elastische Wechselwirkung ist attraktiv, der elektronische Beitrag kann auch repulsiv sein.

⁵Für $\check{c} \ll 1$ gilt $\ln[\check{c}/(1-\check{c})] \approx -\ln \check{c}$.

⁶In doppelt-logarithmischer Auftragung liefert das Sieverts'sche Gesetz bei konstanter Temperatur eine Isotherme mit der Steigung von 2, bei Lösung von Molekülen wird die Steigung der Isotherme zu 1. Höhere Steigungen von Isothermen im Niedrigkonzentrationsbereich weisen auf zusätzliche Prozesse.

⁷Die Löslichkeit K verschiebt die Lage der Isothermen (Sieverts'schen Geraden) in der doppelt-logarithmischen Auftragung.

M-H-System	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [J/(mol K)]	ΔG°_{300K} [kJ/mol]	K [1]	Ref.
Y-H	-79	-48	-64,8	$1,7 \cdot 10^{11}$	[FRO76]
Gd-H	(-62 ... -76)			$(3,2 \cdot 10^9)$	[GRI88]
Nb-H	-40	-65	-20,5	$3,7 \cdot 10^3$	[FRO76]
V-H	-32	-61	-13,7	$2,5 \cdot 10^2$	[FRO76]
Pd-H	-10	-51	+5,3	$1,2 \cdot 10^{-1}$	[FRO76]
Fe-H	+24	-54	+40	$1,0 \cdot 10^{-7}$	[FRO76]
Mo-H	+52	-45	+66	$4,0 \cdot 10^{-12}$	[FRO76]
W-H	+100	-39	+112	$3,6 \cdot 10^{-20}$	[FRO76]

Tabelle 2.1: Lösungsenthalpie und -entropie für Wasserstoff in einigen Metallen und die sich hieraus ergebende Freie Lösungsenthalpie bei 300 K.

2.2 H-M Systeme bei höheren Konzentrationen: Hydridphasen

Bei höheren Konzentrationen kann die H-H-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden und es kommt oberhalb der Randlöslichkeit zur Ausbildung intermediärer Phasen. Diese weisen nach der Regel von Hägg für $r_H/r_M < 0,59$ einfache Stöchiometrien auf (r_H Radius des H-Atoms im Wirtsgitter, r_M Radius des Wirtsgitteratoms). [HAA94] Im Falle von Nb-H oder Pd-H bleibt die Struktur des Wirtsgitters erhalten und es kommt zur Bildung einer Mischungslücke innerhalb der kubischen Phase ($\alpha - \alpha'$). Üblicherweise werden solche Hochkonzentrationsphasen gleicher Gitterstruktur bereits als Hydride bezeichnet, sofern eine Mischungslücke auftritt. Bei der Hydridbildung kann sich die Gitterstruktur aber auch ändern.

Die Tendenz eines Systems zur Hydridbildung steht mit der Freien Lösungsenthalpie für H in dem System im Zusammenhang: Systeme, die bereits eine stark positive Freie Lösungsenthalpie für Wasserstoff aufweisen (z.B. Fe, Mo, W), bilden unter Normalbedingungen keine Hydride. Systeme, die eine negative (bzw. schwach positive) Freie Lösungsenthalpie für H besitzen, zeigen dagegen Hydridbildung.⁸

Die Entmischung in die höherkonzentrierte Phase findet bei einem festen äußeren Gasdruck bzw. chemischem Potential statt (Gibbssche Phasenregel). Isothermen zeigen in diesem Bereich ein Plateau. Die Temperaturabhängigkeit dieses Plateaudruckes beschreibt die van't Hoff Gleichung:

$$p_{M-MH_x} = p_o \cdot \exp \left[-\frac{n\Delta H}{RT} + \frac{n\Delta S}{R} \right] \quad (2.7)$$

wobei n die Zahl der Mole ist. [WIC78] Enthalpieänderungen $\Delta H^{(M-MH_x)}$ (Bildungsenthalpie) und Entropieänderungen $\Delta S^{(M-MH_x)}$ (Bildungsentropie) bei der Hydridbildung sind z.B. von Fukai [FUK93] zusammengefasst. Eine Übersicht über die Daten der in dieser Arbeit behandelten, hydridbildenden M-H-Systeme gibt Tabelle 2.2. Die sich hieraus ergebenden Plateaudrucke p_{M-MH_x} sind in der Tabelle ebenfalls angegeben. Tab. 2.2 zeigt starke Unterschiede in den Bildungsenthalpien für

⁸Dies gilt insbesondere für den Tieftemperaturbereich.

System	$\Delta H^{(M-MH_x)}$ [kJ/mol-H]	$\Delta S^{(M-MH_x)}$ [kJ/(K mol-H)]	$\Delta G_{300K}^{(M-MH_x)}$ [kJ/mol-H]	$P^{(M-MH_x)}$ [bar]	Ref.
Y-YH ₂	-111	-72,3	-36,0	$1 \cdot 10^{-47}$	[FUK93]
Gd-GdH ₂	-98				[GRI88]
Nb-NbH _{0,5}	-96	-65,7	-30,7	$1 \cdot 10^{-40}$	[FUK93]
	-38				[GRI88]
V-VH _{0,5}	-45	-67	-10,2	$5 \cdot 10^{-8}$	[FUK93]
	-35				[GRI88]
Pd-PdH _{0,6}	-35	-54	-7,5	$1 \cdot 10^{-5}$	[FUK93]
	-20				[GRI88]
	-19	-46	-2,3	$3 \cdot 10^{-2}$	[FRO76]

Tabelle 2.2: Bildungsenthalpien $\Delta H^{(M-MH_x)}$, Bildungsentropien $\Delta S^{(M-MH_x)}$ und Freie Bildungsenthalpien $\Delta G^{(M-MH_x)}$ für die Hydridbildung in ausgewählten M-H-Systemen.

die verschiedenen Metallhydride. So liegen die Plateaudrucke für die Hydridbildung bei Y-H und Gd-H mit 10^{-47} bar und 10^{-40} bar extrem niedrig, für Pd-H liegt der Plateaudruck dagegen bei etwa $3 \cdot 10^{-2}$ bar. Diese Unterschiede spiegeln sich auch in den Phasendiagrammen wider. Die im folgenden behandelten M-H Phasendiagramme beschränken sich wieder nur auf die Systeme, die unter Normalbedingungen Hydride bilden.

2.3 Metall-Wasserstoff-Phasendiagramme

Die Pd-H-, Nb-H-, Gd-H- und Y-H-Systeme zeichnen sich nach Tab. 2.1 durch unterschiedlich hohe Freie Lösungsenthalpien für Wasserstoff bzw. nach Tab. 2.2 unterschiedlich große Bildungsenthalpien aus. Dabei ist die Freie Lösungsenthalpie von H in Pd dem Betrag nach am geringsten; die Freie Lösungsenthalpie ΔG^o wird bei 300 K bereits schwach positiv. Dem folgt das Nb-H-System mit einer höheren Freien Lösungsenthalpie. Die Freien Lösungsenthalpien für H in den Seltenen Erden sind vergleichsweise hoch. Aus dem Schnittpunkt der Sieverts'schen Geraden (Gl. 2.2) und dem Plateauwert zur Bildung des Hydrides (Gl. 2.7) ergibt sich die Randlöslichkeit der Randphase, die als Phasengrenze im Phasendiagramm erscheint. Im Folgenden werden die Phasendiagramme der M-H-Systeme einzeln vorgestellt.

2.3.1 Pd-H-System

Das Palladium-Wasserstoff (Pd-H)-System besitzt eine breite Mischungslücke unterhalb von 298 °C, wie in Abb. 2.2 gezeigt. Die Kristallstruktur des Pd-Gitters, der Randphase α und des Hydrides α' ist kubisch flächenzentriert (fcc). Die Entmischung findet in die höherkonzentrierte Phase α' statt. Die H-Atome sitzen dabei statistisch auf Oktaederlücken des Palladiumgitters verteilt. [WOR57] Die Randlöslichkeit der α -Phase liegt bei 20 °C bei 0,008 H/Pd, die α' -Phase beginnt bei 0,607 H/Pd. [WIC78] Höhere Löslichkeiten als 0,6 H/Pd sind experimentell schwerer zu

erreichen, da nach Wicke und Brodowsky [WIC78] hier die elektronischen Zustände der 4d-Bänder aufgefüllt sind und das 5s-Band mit seiner niedrigen Zustandsdichte aufgefüllt wird. Dies bedingt große elektronische Beiträge $\Delta\mu_e$ zum chemischen Potential. Bei hohen Drücken lässt sich aber eine maximale Konzentration von 1 H/Pd erzeugen, bei der alle Oktaederlücken gefüllt sind.[SWI78]⁹

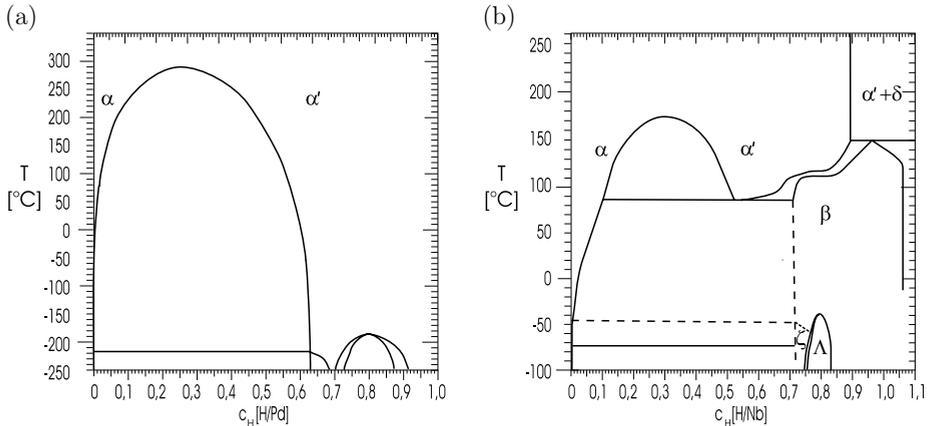


Abbildung 2.2: Phasendiagramme von (a) Palladium-Wasserstoff und (b) Niob-Wasserstoff (nach [FUK93, SCH78]).

2.3.2 Nb-H-System

Das Niob-Wasserstoff (Nb-H)-System zeigt ebenfalls eine Mischungslücke zwischen der niedrigkonzentrierten Randphase (α) und deren Hochkonzentrationsphase (α'), wie in Abb. 2.2 zu sehen ist. Ihr Scheitel liegt bei 173°C. Beide Phasen besitzen kubisch raumzentrierte (bcc) Gitterstruktur, und H-Atome sind statistisch auf den Tetraederlücken des Niobgitters verteilt. Bei 20 °C liegt die Randlöslichkeit der α -Phase bei 0,06 H/Nb. Eine Entmischung findet hier in die β -Phase statt, eine orthorhombische geordnete Phase, bei der H nur auf bestimmten Tetraederlücken sitzt.[SCH78] Die Randlöslichkeit der β -Phase liegt bei 0,68 H/Nb. Die β -Phase besitzt ein breites Existenzgebiet, wobei stöchiometrische interstitielle Leerstellen die Ordnung in der β -Phase aufrecht erhalten. Bei tiefen Temperaturen entstehen weitere Ordnungsphasen. Im Nb-H System können Konzentrationen von über 1 H/Nb erreicht werden.

⁹An Pd-H wurde die Löslichkeit von Wasserstoff in einem Metall entdeckt,[GRA66] es diente als Modellsystem für Gittergase und sollte in den 70er Jahren als Wasserstoffspeicher eingesetzt werden. Heutzutage findet Palladium vielfältige Anwendung in der heterogenen Katalyse. Palladium wird von vielen Gruppen (z.B. [HUI96a, SON99, YAN96]) als Schutzschicht für leicht oxidierende Schichten eingesetzt, da das wenig stabile Pd-Oxid die H-Permeation zulässt und an der Oberfläche die H₂-Dissoziation möglich ist.[FRO76]

2.3.3 Y-H-System und Gd-H-System

Die Phasendiagramme des Yttrium-Wasserstoff (Y-H)-Systems und des Gadolinium-Wasserstoff (Gd-H)-Systems zeigen extrem hohe maximale Löslichkeiten bis etwa 3 H/M. Dies ist in den in Abb. 2.3 dargestellten Phasendiagrammen in Form der Trihydride zu sehen. Die Phasendiagramme der beiden Systeme sind einander sehr ähnlich [FUK93]: der hexagonalen metallenen Randphase (α) folgt eine breite Mischungslücke zum kubisch flächenzentrierten Dihydrid (β). In der Randphase sitzen die H-Atome auf Tetraederlücken des Wirtsgitters. Im Dihydrid sind beide möglichen Tetraederplätze besetzt. [VAJ95] Dem schließt sich eine weitere Mischungslücke zum halbleitenden bzw. isolierenden hexagonalen Trihydrid (γ) an. Im Trihydrid ist neben den zwei Tetraederplätzen noch eine Oktaederlücke mit H besetzt. Im Bereich zwischen $H/M = 2$ und $H/M = 3$ findet der Metall-Halbleiterübergang statt.¹⁰ Bei jeder Entmischung kommt es bei diesen Systemen somit auch zu einer Strukturänderung. [MAS90] Diese Phasendiagramme sind nur in bestimmten Bereichen ausgemessen. Hochtemperaturdaten fehlen für die Di- und Trihydride. Das Gd-H Phasendiagramm ist kaum untersucht, Tieftemperaturdaten sind nicht bekannt.¹¹ Im Y-H-System findet bei tieferen Temperaturen eine Ordnung in der α -Phase statt, indem sich H-H-Paare entlang der (0001)-Achse in Ketten anordnen (α').

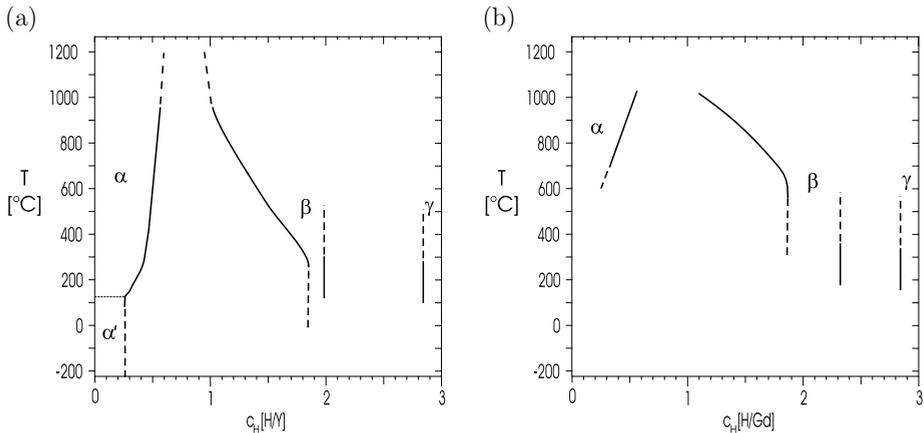


Abbildung 2.3: Phasendiagramme von (a) Yttrium-Wasserstoff, und (b) Gadolinium-Wasserstoff (nach [SCO78] bzw. [MAS90]).

¹⁰Theoretische Modellierungen der Y-H-Systeme versuchen, die elektronischen Dispersionsrelationen zu berechnen. [KEL88, NG97, EDE97, GEL00] Vor allem jüngste GW-Rechnungen von van Gelderen [GEL00] beschreiben die experimentellen Befunde erstaunlich gut.

¹¹Die große Affinität der seltenen Erden zu Wasserstoff ist von einer ebensolchen Affinität zu Sauerstoff begleitet. [FRO76] Damit ist es schwierig, Seltene Erden zu untersuchen, zumal sie sich bei der H-Aufnahme so stark ausdehnen können, dass die spröden Metalle pulverisieren. [FRO76]

2.4 Diffusion von H in Metallen

Die interstitielle Lösung des Wasserstoffatoms ist mit einer hohen Mobilität verbunden. Im Vergleich zu interstitiell gelösten C-Atomen liegen die Diffusivitäten von H in Metallen bei 300 K um etwa 15 Größenordnungen höher, der Unterschied zu substitutionell gelösten Atomen ist noch weitaus größer.[FUK93] Zusätzlich zu klassischen Platzwechselformen sind dem Wasserstoff Tunnelprozesse möglich. Dies gilt insbesondere zwischen den Tetraederlücken der kubisch-raumzentrierten Gitter.[TEI86] Bei tiefen Temperaturen überwiegen Tunnelprozesse, so dass die H-Diffusivität dort

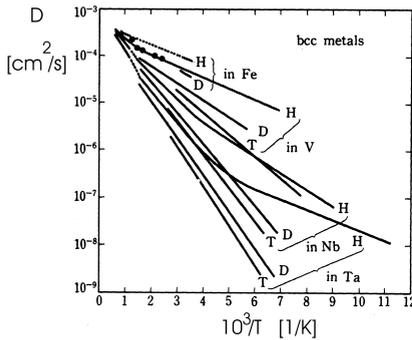


Abbildung 2.4: Diffusivitäten für Wasserstoffisotope in einigen bcc-Metalle. Durch Tunnelprozesse ist die Diffusivität von H selbst bei 90 K noch hoch.[FUK93]

weit weniger abnimmt als bei klassischen Systemen, wie in Abb. 2.4 für Wasserstoff in Eisen (Fe), Vanadium (V), Tantal (Ta) und Niob (Nb) gezeigt ist.[FUK93] Phononen-unterstützte Tunnelprozesse oder auch Null-Phononen-Prozesse [FUK93] führen selbst bei tiefsten Temperaturen von 90 K, z.B. in Nb, noch zu Diffusionskoeffizienten von $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Für die Wasserstoffisotope Deuterium oder Tritium gilt dies nicht mehr. Abb. 2.4 zeigt die Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten in einigen bcc-Metallen bis hinunter in den Temperaturbereich von 90 K in Abhängigkeit von seinen Isotopen. Tabelle 2.3 fasst die Aktivierungsenergien und H-Diffusivitäten ausgewählter Metalle bei 300 K zusammen. Die H-Diffusivität ist bei Pd mit $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ am geringsten, bei Fe am höchsten.

	D_0 [cm^2/s]	Q [kJ/mol]		$D = D_0 \cdot \exp -Q/RT$ bei 300 K [cm^2/s]
Pd	$5,25 \cdot 10^{-3}$	24,1	[FRO76]	$3,3 \cdot 10^{-7}$
V	$3,5 \cdot 10^{-4}$	4,8	[FRO76]	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Nb	$5,0 \cdot 10^{-4}$	10,2	[FRO76]	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$9,3 \cdot 10^{-4}$	11,3	[FRO76]	$1 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2.3: Vorfaktor D_0 , Aktivierungsenergie Q und daraus berechnete H-Diffusionskoeffizienten bei 300 K.

Diffusivitäten von Wasserstoff in Korngrenzen sind nicht generell höher als Volumendiffusivitäten. Vielmehr weichen sie nicht stark vom Volumenwert ab und sind konzentrationsabhängig.[MUE87a] Bei niedrigen Konzentrationen ist die Korngrenzendiffusion sogar langsamer als im Korn. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass

in Korngrenzen viele energetisch tiefliegende Plätze für die H-Lösung angeboten werden.[MUE87a]

2.5 Verhalten von Wasserstoff in Legierungen

In substitutionellen Legierungen gibt es eine Vielzahl energetisch unterschiedlicher interstitieller Gitterplätze - einerseits aufgrund der veränderten chemischen Umgebung und andererseits aufgrund der variierenden geometrischen Konfiguration der lokalen Umgebung.

Dies führt zu unterschiedlichen Effekten. So zeigen z.B. Messungen an IV-VI-Übergangsmetall-Legierungen eine direkte Abhängigkeit der Lösungsenthalpie von dem Verhältnis der mittleren Elektronenzahl im Leitungsband pro Atom (e/a), wobei ein Anstieg von $e/a=4$ nach $e/a=6$ um 1 eV/Atom (bzw. 97 kJ/mol) gefunden wird.[FUK93] Für diese Legierungen liefert der elektronische Anteil einen wichtigeren Beitrag als der der Volumendehnung. In Palladium-Legierungen dagegen wird eine systematische Abhängigkeit vom e/a -Verhältnis nicht gefunden. Wenzl [WEN82] konnte hier aber zeigen, dass bei Auftragung der Lösungsenthalpien über der Gitterkonstantenänderung (relativ zu der reinen Palladiums) ein funktionaler Zusammenhang zu sehen ist. Gitterkompressionen führen zu erhöhten Lösungsenthalpien. Die Lösungsentropien für H in Pd-Legierungen nimmt mit der substitutionellen Zulegierung ab, sofern die Legierungspartner eine geringe H-Affinität besitzen.[FUK93] Bei stark repulsiver Wechselwirkung zwischen H und dem Legierungselement kann es zum Ausschluss von interstitiellen Gitterplätzen (blocking) kommen. Für $Pb_{0,1}Pd_{0,9}$ Legierungen wurde eine Abnahme der Lösungsentropie um 50 % gemessen.[FUK93] H-affine Elemente dagegen können die Lösungsentropie erhöhen. Fukia [FUK93] schließt hieraus, dass lokale konfigurable Effekte eine wesentliche Rolle spielen. Bei stark attraktiver Wechselwirkung zwischen dem Fremdatom und H kann es zu energetisch tiefliegenden Zuständen (trapping) kommen.

Die Randlöslichkeit ändert sich ebenfalls bei substitutioneller Zulegierung. So wurde für Nb-Ti-Legierungen eine Verschiebung von 0,06 H/M (Nb-H) auf 0,22 H/M ($Nb_{0,71}Ti_{0,29}$ -H) gefunden.[MIL80] In Nb-V-Legierungen und Nb-Ta-Legierungen wird die Randlöslichkeit in der Mitte des binären Phasendiagrammes maximal.[FUK93]

Griessen und Riesterer [GRI88] haben aus einer Vielzahl von experimentellen Daten semi-empirische Formeln für die Entwicklung der Lösungs- und Bildungsenthalpien für H in den verschiedensten Legierungen aufgestellt.

In dieser Zusammenstellung des Verhaltens massiver M-H-Systeme sind mikrostrukturelle Einflüsse nicht beinhaltet. Die Einflüsse auf (lokale) H-Löslichkeiten werden im folgenden Kapitel näher behandelt.

3 Grenzflächen und Wasserstofflöslichkeit

Bei der Einschränkung der Größe des Systems werden vor allem zweidimensionale strukturelle Defekte geschaffen, die das thermodynamische Verhalten beeinflussen können. In nanoskaligen Systemen werden Einflüsse von

- a) Oberflächen,
- b) Korngrenzen sowie
- c) heteroepitaktischen Grenzflächen wichtig.

Der Einfluss von Oberflächen massiver Metalle auf das H-Lösungsverhalten wurde von mehreren Gruppen detailliert untersucht. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen an massiven Metallen (insbesondere Palladium) sollen in Abschnitt 3.1 zusammengefasst werden, um sie später auf das Verhalten nanoskaliger Systeme übertragen zu können. Entsteht bei der Herstellung des Systems kleiner Größe ein nanokristallines Korngefüge, bieten auch die inneren Korngrenzen veränderte Platzenergien für die Wasserstoffaufnahme an. Dabei verändern Großwinkel-Korngrenzen das H-Lösungsverhalten stark. Zwillingsgrenzen bieten keine zusätzlichen Plätze für die H-Lösung. Der Einfluss von Großwinkel-Korngrenzen auf das H-Lösungsverhalten wird in Abschnitt 3.2 zusammengefasst. In geschichteten Systemen muss zudem der Einfluss von Heterogrenzflächen zwischen unterschiedlichen Metallen berücksichtigt werden. In vielen Fällen treten heteroepitaktische Grenzflächen auf, d.h. die Metalle wachsen mit einer festen Orientierungsbeziehung aufeinander auf. Bei Heteroepitaxie bilden sich (oberhalb einer minimalen Schichtdicke) zwischen den Metallschichten Versetzungen zur Fehlpassungsakkommodation. In diesem Fall lässt sich der strukturelle Einfluss auf das eindimensionale System der Versetzung reduzieren. Zum Einfluss von Versetzungen auf die H-Löslichkeit werden unter anderem eigene Messungen herangezogen.[MAX01, MAX01a] Der Einfluss von an Heterogrenzflächen auftretenden Gitterverzerrungen auf die H-Löslichkeit wird im letzten Abschnitt behandelt. An Heterogrenzflächen ist lokal die chemische Zusammensetzung bzw. die elektronische Zustandsdichte verändert, was ebenfalls einen Einfluss auf die H-Löslichkeit haben kann.[HJO91] Entsprechende Untersuchungen hierzu werden in Kap. 7 vorgestellt.

Der Einfluss von Oberflächen, Korngrenzen, Versetzungen und Gitterverzerrungen auf die H-Löslichkeit wird im Folgenden getrennt betrachtet.

3.1 Oberflächen

Über die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Palladium, Nickel, Platin und anderen Oberflächen verschiedener kristallographischer Orientierungen wird in der Literatur

zahlreich berichtet.¹ Die folgende Zusammenfassung beschränkt sich auf die Ergebnisse an unterschiedlichen Palladiumoberflächen, da diese für die nachfolgenden Untersuchungen von entscheidender Relevanz sind.

Messungen an (110)- und (111)-Pd-Oberflächen von Conrad et al. [CON74] zeigen, dass Wasserstoff an diesen Oberflächen dissoziativ chemisorbiert, d.h. atomar adsorbiert, wobei die Bindung des Gasmoleküls H_2 aufgebrochen wird. Behm et al. [BEH80] wiesen eine dissoziative Sorption für (100)-Pd-Oberflächen nach.² Adsorbierte Wasserstoffatome können sich an der Oberfläche ordnen, so dass Oberflächenphasen mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden gefunden werden.[CHR88] Der maximale Bedeckungsgrad liegt bei $\Theta = 1$ Monolage (1 ML), d.h. 1 H/Pd. Im Falle von (110)-Oberflächen ordnen sich auch die Pd-Atome an der Oberfläche: diese rekonstruierte Phase tritt aber nur bei tiefen Temperaturen auf. Es werden dann Oberflächenbedeckungsgrade $\Theta > 1$ gefunden, d.h. mehr als 1 Wasserstoffatom pro Pd-Atom ist in solchen Oberflächenphasen stabil.

Auch unterhalb der obersten Pd-Atomlage werden gegenüber inneren Gitterplätzen veränderte Sorptionsplätze für Wasserstoff gefunden. Conrad et al. deuteten eine Gitterexpansion der oberen Atomlagen von (110)-Oberflächen erstmals als Resultat einer erhöhten Wasserstoffkonzentration in diesem Bereich.[CON74] Die Existenz solcher sogenannter 'subsurface' - Plätze (im folgenden Subsurface-Plätze) wurde 1983 von Behm et al. [BEH83] sowie Rieder et al. [RIE83] durch Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) an (110)-Pd-Oberflächen nachgewiesen. Rieder gibt als Bereich der Subsurface-Plätze für die (110)-Pd-Oberfläche 1-2 atomare Lagen an.[RIE83] Nach dem Energiediagramm von Behm et al. [BEH83] sind sowohl (110)-Oberflächen- als auch (110)-Subsurface-Plätze energetisch tieferliegend als die inneren Gitterplätze. Dies ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Die angegebenen

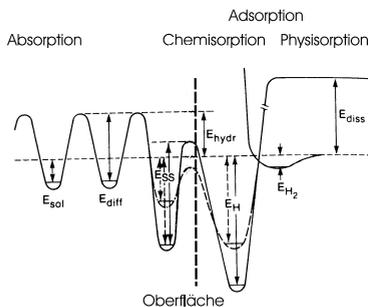


Abbildung 3.1: Schematisches Potentielle-Energie-Diagramm der (110)-Pd/H Oberfläche bei Physi-, Chemi- sowie Absorption von Wasserstoff auf inneren Gitterplätzen. Gestrichelt markiert ist der Energieverlauf für die rekonstruierte Oberfläche. (nach [BEH83])

Oberflächen-Energien sind durch TDS-Untersuchungen ermittelt worden.[BEH83] Dabei ist E_{sol} die Lösungsenergie³ von H auf inneren Gitterplätzen mit $E_{sol} = 9,6$ kJ/mol.[WIC78] Dieser Wert ergibt sich relativ zur Energie des Wasserstoffmoleküls

¹Einen guten Überblick über die Ergebnisse zur Sorption von Wasserstoff an verschiedensten Metalloberflächen geben z.B. der Artikel von Christmann [CHR88] oder Schlapbach [SCH88b].

²Kürzlich haben Schmidt et al. [SCH01] erstmals auch physisorbierten Wasserstoff nachgewiesen, der an (210)-Oberflächen bei höheren Bedeckungen auftritt. Dieser physisorbierte Wasserstoff besitzt eine sehr geringe Bindungsenergie.

³Alle Werte sind hier in kJ/mol-H gegeben.

Fläche	T_{des} (Rate) [K]	$E_{S,Des}$ [kJ/mol-H]	Θ_{max}	$E_{SS,Des}$ [kJ/mol-H]	Ref.
Pd(100)	355 (4 K/s)	51 50,2	1	14,2 17,4	[OKU98]
	360 (14 K/s)				[BEH80]
					[DON98]
Pd(110)	360 (20 K/s)	51	1	31 19,3	[CON74]
	300 (-)	42			[BEH83]
		48,2			[DON98]
Pd(111)	- (20 K/s)	44	1	18,3	[CON74]
		49,2			[DON98]
Pd(210)	300 (5 K/s)	40			[MUS97]

Tabelle 3.1: Verschiedene Pd-H Oberflächen mit maximalen Bedeckungsgraden Θ_{max} nahe 300 K. Die Desorptionstemperaturen $T_{des,max}$ (bei der angegebenen Heizrate) und -energien $E_{S,Des}$ für H in Surface-Plätzen sowie $E_{SS,Des}$ für H in Subsurface-Plätzen sind angegeben.

weit weg von der Oberfläche, welche als Nullpotential angesetzt wird (im Abb. 3.1 rechts). E_{diff} bezeichnet die Aktivierungsenergie zur Diffusion (12 kJ/mol [WIC78]), E_{hydr} die Aktivierungsenergie für Wasserstoffaufnahme (14 kJ/mol [AUE74]), E_{ss} die Aktivierungsenergie für Desorption aus einem Subsurface-Platz (31 kJ/mol, bzw. 15 kJ/mol für die rekonstruierte Oberfläche [BEH83]), E_H die für Desorption aus einem chemisorbierten Zustand (42 kJ/mol, bzw. 25 kJ/mol für die rekonstruierte Oberfläche [BEH83]). Eingezeichnet ist ebenfalls die Bindungsenergie E_{H_2} eines physisorbierten Moleküls sowie die Dissoziationswärme eines Wasserstoffmoleküls ($E_{diss} = 217$ kJ/mol [BEH83]).

Oberflächenphasen und Subsurface-Plätze sind mittlerweile an weiteren Pd-Oberflächen experimentell nachgewiesen bzw. theoretisch berechnet worden. Für (210)-Oberflächen finden Muschiol et al. [MUS97] einen weitreichenden Subsurface-Bereich von 5-10 Atomlagen. In solch offenen Strukturen besitzen die zweite und zum Teil dritte Atomlage noch H-Adsorptionsplätze. Wilke et al. [WIL94] fanden 1994 durch ab-initio-Rechnungen Hinweise auf die Existenz von Subsurface-Plätzen an (100)-Oberflächen, die Okuyama et al. [OKU98, OKU99] jüngst auch experimentell nachweisen konnten. Für (111)-Oberflächen berechneten Daw und Foiles energetisch fast gleichwertige Oberflächen- und Subsurface-Plätze, bei denen letztere energetisch sogar etwas tiefer liegen. [DAW86] Jüngere Rechnungen von Dong et al. [DON98] ergeben dagegen, verglichen mit Oberflächenplatzenergien, für (100)-, (110) und (111)-Oberflächen höhere Subsurface-Platzenergien.⁴ Einen Überblick über die Desorptionsenergien aus Oberflächenplätzen $E_{S,Des}$ und Subsurfaceplätzen $E_{SS,Des}$ (berechnet), sowie den maximalen H-Bedeckungsgrad verschiedener Pd-Oberflächen gibt Tabelle 3.1.

Sobald Oberflächen eine Fehlorientierung besitzen, d.h. eine geringe Abweichung von der niedrigindizierten kristallographischen Oberfläche aufweisen, treten Oberflächenstufen auf. Solche Stufen stellen höherkoordinierte Plätze für Wasserstoff

⁴Subsurface-Plätze existieren nicht nur für Wasserstoffatome. Leisenberger et al. [LEI00] berichten von vergleichbaren Subsurface-Plätzen für Sauerstoff an (111)-Oberflächen des Palladiums.

zur Verfügung. Untersuchungen zu Pd-Oberflächen liegen bislang nicht vor; Untersuchungen zur H-Sorption an unter geringem Fehl-Winkel (miscut) geschnittenen (111)-Pt Oberflächen von Christmann et al. sowie von Lang et al. zeigen eine stark beschleunigte Kinetik sowie abgesenkte Sorptionsenergien bei geringen H-Bedeckungen.[CHR76, LAN92]

Gekrümmte Oberflächen, wie sie etwa bei kleinen Clustern auftreten können, besitzen extrem viele Stufen- und Eckplätze mit veränderter Koordinationszahl. Die Wasserstoff (H)- bzw. Deuterium (D)-Sorption wurde von Cox et al. [COX90, FAY90] an kleinsten Clustern mit Atomanzahlen von $n = 4 - 21$ untersucht. Sie fanden eine starke Abhängigkeit der Wasserstoffsorption von der Clustergröße. So nimmt ein 5-atomiger Palladiumcluster 3 Deuterium-Atome pro Pd-Atom auf, ein Cluster mit 10 Palladiumatomen noch 2 D/Pd.⁵

Die vorangestellten Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Adsorption an Oberflächen als auch die Absorption von Wasserstoff in oberflächennahen Subsurface-Plätzen in diesen Bereichen zu einer starken Veränderung der lokalen Wasserstoffkonzentration führen. Oberflächenphasen erreichen mit Bedeckungsgraden von 1 H/Pd Werte, die weit oberhalb maximaler Wasserstoffkonzentrationen im Inneren (ca. 0.6 H/Pd bei 1 bar p_{H_2}) liegen.⁶ Pd-H-Oberflächenphasen sind auch oberhalb von 20°C noch stabil, oft jedoch mit reduzierten Bedeckungsgraden. D.h. aber, dass Palladium-Oberflächen bei Messungen um 20°C mit Wasserstoff dekoriert sind. Die energetisch geringfügig höher liegenden Subsurface-Plätze können sich bei niedrigem äußeren H_2 -Partialdruck leeren. Oberflächen werden somit die Wasserstofflöslichkeit der untersuchten Systeme beeinflussen, sobald deren relativer Anteil hoch ist.

3.2 Großwinkel-Korngrenzen

Zur Bestimmung des Einflusses von Großwinkel-Korngrenzen auf die Wasserstofflöslichkeit eignet sich insbesondere der Nanokristall, in dem Nanometer große Körner einer Metallsorte dicht gepackt sind und eine große Korngrenzdicke vorliegt.[GLE00] Solche Nanokristalle können z.B. durch Kondensation von Metaldämpfen in hochreiner Edelgasatmosphäre mit anschließender Kompaktierung (6-10 GPa) [GRA76] oder durch gepulste Elektrodeposition [NAT96] hergestellt werden. Die erzeugten Nanokristalle unterscheiden sich dabei z.B. im freien Volumen und der Dekoration der inneren Grenzflächen mit Fremdatomen.[WUE97]

Untersuchungen zur Wasserstofflöslichkeit und -diffusion in nanokristallinem Palladium mit einem mittleren Korndurchmesser von 8-12 nm sind von Mütschele und Kirchheim [MUE87, KIR88a] durchgeführt worden. Sie fanden eine gegenüber dem polykristallinen bzw. massiven Metall-Wasserstoff-System erhöhte Randlöslichkeit in der α -Phase auf 0,03 H/Pd. Des Weiteren ist die Löslichkeit in der α' -Hydridphase von 0,58 H/Pd auf 0,44 H/Pd verringert. Beides führt zu einer eingegengten Mischungslücke im nanokristallinen System. Mütschele und Kirchheim können dies

⁵Cox et al. berichten für 1 nm kleine Rhodiumcluster sogar von einem Verhältnis von 8 H/Rh.

⁶Sekundärionenmassenspektrometrische Messungen, die an H-beladenen Nb/Pd-Schichtpaketen durchgeführt wurden, und Analysen mit der tomographischen Atomsonde an verschiedenen Schichtpaketen lassen sich durch Berücksichtigung der hohen Oberflächenkonzentrationen erklären. Dies wird in Kap. 4 gezeigt.

durch Zerlegung des nanokristallinen Gefüges in zwei Bereiche erklären: Das Korninnere, welches sich wie das massive Palladium-Wasserstoff-System verhält und den Korngrenzbereich (vgl. Abb. 3.2). Im Korninneren kann es bei H-Absorption zur

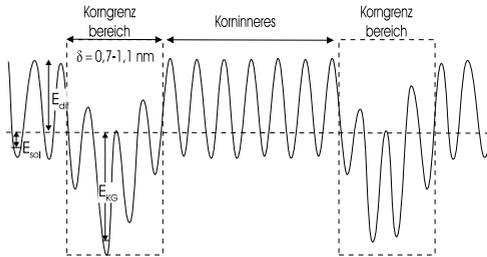


Abbildung 3.2: Schematisches Potentielle-Energie-Diagramm eines Nanokristalls mit Korngrenzen, an denen H niederenergetische Plätze findet. Die Zerlegung in innere Bereiche (Korninneres), die sich wie das massive Pd-H verhalten, und Korngrenzbereiche erklärt die Isothermen des Pd-H-Nanokristalls.

Bildung der Hydridphase kommen. Im Korngrenzbereich gibt es dagegen energetisch veränderte Plätze, die einer 15 kJ/(mol H) breiteren gaußförmigen Platzenergieverteilung zugeordnet werden.[MUE87, KIR88a] Die maximale Wasserstoffkonzentration in diesen Plätzen liegt zwischen der α - und der α' -Phase des massiven Metalls. Mit diesem Modell kann eine Breite für den Korngrenzbereich in dem untersuchten nanokristallinen Palladium, der mit dem Wasserstoffsegregationsbereich gleichgesetzt wird, von etwa 0,7 nm bis 1,1 nm angegeben werden.[MUE87] Diese Breite wird auch von Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen von Striffler et al. bestätigt.[STR00]

Auch die Diffusivität von Wasserstoff (bei 300 K) in der α -Phase nanokristallinen Palladiums kann durch Berücksichtigung der breiten Platzenergieverteilung für Wasserstoff an der Korngrenze beschrieben werden. [KIR88a, MUE87a] Für geringe H-Konzentrationen liegt die Diffusivität unterhalb der des grobkristallinen Palladiums, da zunächst energetisch tief liegende Plätze aufgefüllt werden, die Haftstellen (Traps) für Wasserstoff darstellen. Bei höheren H-Konzentrationen sind diese Plätze gefüllt. Wasserstoff zeigt in Korngrenzen nun eine gegenüber dem massiven Palladium erhöhte Diffusivität. Die Existenz der Traps und der um einen Faktor 100 erhöhten Diffusivität wird durch quasi-elastische Neutronenstreuungsmessungen von Janssen et al. sowie Stühr et al. bestätigt.[JAN97, STU97]

Eastman et al. [EAS93] dagegen interpretieren ihre röntgenographischen Untersuchungen an nanokristallinem Palladium-Wasserstoff mit einer korngößenabhängigen Erhöhung der Löslichkeit im Palladium Wirtsgitter und keiner deutlichen Wasserstoffsegregation in den Korngrenzbereichen. Wie Weissmüller et al. [WEI99] jedoch anmerken, ist Korngrenzensegregation durch röntgenographische Untersuchungen nicht messbar. Weissmüller und Lemier zeigen des Weiteren, dass durch Korngrenzensegregation Zugspannungen von etwa 360 MPa entstehen, die das Gitter im Korninneren leicht aufweiten. Eine geringe Konzentrationserhöhung im Korninneren um einen Faktor 1,3 (d.h. von 0,008 H/Pd auf 0,0104 H/Pd) tritt durch diesen Effekt auch auf.⁷ Die Interpretation von Eastman et al. wird auch von Untersuchungen der inelastischen Neutronenstreuung an nanokristallinem Palladium-Wasserstoff

⁷Dies gilt aber nur im Bereich der α -Phase, im Bereich der α' -Phase sollten dagegen Druckspannungen auftreten, die die Löslichkeit geringfügig erniedrigen.

von Stuhr et al. widerlegt [STU95]: Sie finden deutliche Hinweise für zwei verschiedene Gitterplatztypen für den Wasserstoff; reguläre interstitielle Gitterplätze und Korngrenzplätze, die in ihren Vibrationseigenschaften und ihrer potentiellen Energie verändert sind. Auch Messungen der Kern-Magnetischen Resonanz (NMR) von Sibirtsev et al. [SIB98] weisen auf Wasserstoffsegregation in Korngrenzen. Sie finden einen nur geringen Einfluss der Kristallitgröße auf die Wasserstofflöslichkeit im Korninneren. Bei geringen H-Konzentrationen werden Schwingungsmoden gefunden, die Korngrenzplätzen und inneren Grenzflächen zugeordnet werden können. Die Wasserstoffschwingungsmoden ähneln dabei denen von Wasserstoff an Pd-Oberflächen. Die vibronische lokale Zustandsdichte des Korninneren zeigt die quadratische Debye-Abhängigkeit in der Frequenz ω , wohingegen die der mit Wasserstoff belegten inneren Grenzflächen linear in ω ist. [STU00, KAR98]

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Korngrenzen weisen eine breite Platzenergieverteilung für den Wasserstoff auf und besitzen gegenüber der α -Phase des massiven Metall-Wasserstoffsystems erhöhte lokale Wasserstoffkonzentrationen, die in Palladium zwischen der α -Phase und der α' -Phase liegen. Die Breite des Segregationsgebietes beträgt $0,9(\pm 0,2)$ nm.

3.3 Gitterverzerrungen

In nanoskaligen Systemen kann es durch Haftung am Substrat zu lateralen Spannungen und vertikalen Dehnungen des Gitters kommen. Solche Spannungen verändern das chemische Potential zur Lösung des Wasserstoffes. Im Rahmen der klassischen Thermodynamik berechnen Li et al. [LI66] eine Änderung des chemischen Potentials in einem Spannungsfeld mit

$$\Delta\mu = - \sum_i \sigma_{ii} A_i (\delta l_i / \delta n_H) + w_H \quad , \quad (3.1)$$

wobei σ_{ii} die Hauptachsenkomponenten des Spannungstensors sind und A_i die entsprechenden Probenquerschnitte. $\delta l_i / \delta n_H$ sind die Längenänderungen pro Mol Wasserstoff in Richtung der Hauptachsen. w_H ist vernachlässigbar, solange die Spannungen im Vergleich zum Youngschen Modul klein sind. Hieraus ergibt sich für isotrope bzw. kubische Systeme, in denen H eine kubische oder tetragonale Verzerrung hervorruft,

$$\Delta\mu = -\frac{1}{3}\Omega_H(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad . \quad (3.2)$$

Ω_H ist das partielle Molvolumen des Wasserstoffs. Kompressions- und Zugspannungen rufen eine gleichgroße Änderung des chemischen Potentials hervor. Die Änderung des chemischen Potentials nach Gl. 3.2 ist auch experimentell nachgewiesen: Küstner [KUE66] sowie Wriedt und Oriani [WRI70] konnten durch Messungen an Pd-Ag -Legierungen eine Abhängigkeit des chemischen Potentials von der angelegten äußeren Spannung finden, Kirchheim [KIR86] zeigte durch Zugversuche an Pd, verformten Pd und amorphen Pd-Si, dass die Abhängigkeit genau der theoretisch erwarteten linearen Abhängigkeit nach Gl. 3.2 entspricht. Alefeld [ALE72] zeigte, dass beim Auftreten von Kompressionsspannungen die H-H-Wechselwirkung verringert

und sogar repulsiv werden kann. Diese Wechselwirkung ist im Wesentlichen elastischer Natur und im massiven Pd-System attraktiv. Sie führt, neben elektronischen Beiträgen, zur Bildung des Hydrides. Eine Reduktion der H-H-Wechselwirkung führt zu einer Destabilisierung der α' -Phase und einem veränderten thermodynamischen Verhalten des M-H-Systems.

In nanoskaligen Systemen auftretende Spannungen können somit zu einer Verschiebung des chemischen Potentials und zu veränderten H-Löslichkeiten bzw. H-Konzentrationen führen. Dies gilt über den gesamten Konzentrationsbereich.

3.4 Versetzungen

Zur Akkommodation der Gitterfehlpassung zwischen dem nanoskaligen System und einem Substrat, bzw. auch zwischen verschiedenen Metallen untereinander, können Fehlpassungsversetzungen auftreten (vgl. auch Kap. 5). Diese Versetzungen können durch ihre Spannungsfelder mit Wasserstoff wechselwirken und damit das thermodynamische Verhalten des M-H Systems verändern. Messungen von Kirchheim [KIR81, KIR88] an H-beladenem verformtem Palladium weisen auf eine starke H-Segregation (ähnlich der lokalen Hydridbildung) an Versetzungen hin.

Im den folgenden Ausführungen soll insbesondere die Geometrie und die Ausdehnung dieser H-Segregationsbereiche in Abhängigkeit von der mittleren H-Konzentration ermittelt werden. Dazu wird zunächst ein Segregationsmodell vorgestellt, welches dann durch Experimente überprüft wird. In Zusammenarbeit mit Maxelon wurden dazu Untersuchungen am Modellsystem des massiven verformten Pd-H durchgeführt.[MAX01, MAX01a, MAX00]

Zunächst soll gezeigt werden, dass Wasserstoff in Palladium nur mit den Stufenkomponenten von Versetzungen wechselwirken kann: Während das Spannungsfeld von Schraubenversetzungen nur Scherkomponenten besitzt,

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0 \quad (3.3)$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (3.5)$$

mit dem Schubmodul G und Burgersvektor b , weisen Stufenversetzungen nach Cottrell [COT64] Kompressions- und Scherkomponenten

$$\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \cdot y \quad (3.6)$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x^2 + y^2}{(x^2 - y^2)^2} \cdot y \quad (3.7)$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (3.8)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x^2 - y^2}{(x^2 - y^2)^2} \cdot x \quad (3.9)$$

auf (ν ist die Poissonsche Querkontraktionszahl, die beschriebene Versetzungslinie verläuft in z-Richtung). In Zylinderkoordinaten ergibt sich für das Kompressionsfeld

der Stufe [COT64]

$$\sigma_h = -\frac{Eb}{6\pi(1-\nu)} \frac{\sin \theta}{r} \quad , \quad (3.10)$$

wobei $E = 2G(1 + \nu)$ das Elastizitätsmodul ist. Isobaren entsprechen damit Zylindern, die Gleitebenen als Tangentialflächen besitzen. In einem 2-dimensionalen Schnitt, wie in Abb. 3.3 dargestellt, werden Isobaren zu Kreisen, deren hydrostatischer Druck

$$\sigma_h(R) = -\frac{Eb}{6\pi(1-\nu)} \frac{1}{2R} \quad (3.11)$$

zugeordnet werden kann, wobei R der Radius des jeweiligen Zylinders ist.

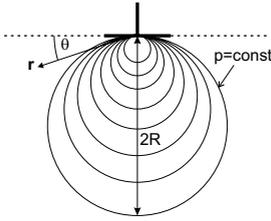


Abbildung 3.3: Aufsicht auf eine Stufenversetzung. Die Kreise sind Isobaren, deren Druck durch Gl. 3.11 angegeben ist. Entlang der Stufenversetzung ergeben sich hiermit Zylinder konstanten Druckes.[MAX01a]

Ein Zwischengitteratom mit dem partiellen Atomvolumen Ω_H setzt nach Gl. 3.2 das kubische Wirtsgitter unter hydrostatischen Druck $\sigma_h = -1/3(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$, wodurch sich die Freie Enthalpie des Systems um $\Delta G = \sigma_h \cdot \Omega_H$ erhöht. Die Kompressionskomponenten um ein so gelöstes Wasserstoffatom können nur mit dem Dilatationsfeld der Stufenversetzung wechselwirken.⁸

Die H-Verteilung um eine Versetzung soll im Folgenden in einem kontinuumsmechanischen Modell beschrieben werden.[MAX01a] Aufgrund der hohen Diffusivität von H in Pd ist das chemische Potential in der gesamten Probe im Gleichgewicht, d.h.

$$\mu_o = \mu_r = \mu_v \quad , \quad (3.12)$$

mit μ_o im ungestörten Bereich, μ_r im Randbereich zum Segregationszylinder und μ_v innerhalb des Segregationsbereiches. In verschiedenen Bereichen der Probe werden unterschiedliche lokale H-Konzentrationen erwartet. Den angenommenen H-Konzentrationsverlauf als Funktion des Abstandes r vom Versetzungskern zeigt Abb. 3.4. Durch Berücksichtigung von H-H Wechselwirkungen (1) kommt es zu einem Sprung in der Konzentration am Zylinderrand R . Die hochkonzentrierte Phase (mit c_v) steht hier im Gleichgewicht mit der höherkonzentrierten Phase (mit c_r). Danach fällt die Konzentration exponentiell ab (2) bis sie schließlich die Konzentration des ungestörten Gitters (3) erreicht. Damit ergibt sich ein funktionaler Zusammenhang zwischen der mittleren H-Konzentration und dem Zylinderradius, der im Folgenden hergeleitet wird.

Bei Vernachlässigung des Kompressionsfeldes der Versetzungslinie steht das chemische Potential μ_v zur Lösung von Wasserstoff an der Grenze des Segregationszylinders im Gleichgewicht mit dem der umgebenden Matrix: $\mu_v = \mu_r = \mu_H^o + kT \ln(c_r)$

⁸In tetragonal verzerrenden Wirtsgittern (wie z.B. bei C in α -Fe) ist dagegen auch eine Wechselwirkung mit Schraubenversetzungen möglich.

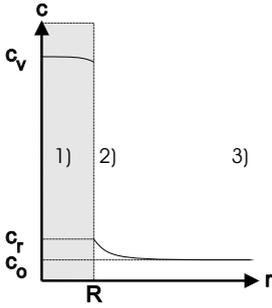


Abbildung 3.4: Schema des H-Konzentrationsprofils im Dilatationsgebiet einer Stufenversetzung. Im kernnahen Bereich bildet sich eine hochkonzentrierte Phase (1). Diese steht am Rande im Gleichgewicht mit einer höherkonzentrierten α -Phase (2), deren Konzentration im Fernfeld in die der Matrix übergeht (3).

(ideale Lösung, da $c_r \ll 1$). Werden die Kompressionsspannungen mitberücksichtigt, so ändert sich das chemische Potential zu $\mu_v = \mu_H^o + kT \ln(c_r) + \sigma_h \cdot \Omega_H$. Im Gitter weit weg von einer Versetzung kann das chemische Potential eines H-Atoms mit $\mu_o = \mu_H^o + kT \ln(c_o)$ angesetzt werden (ideale Lösung, da $c_o \ll 1$). Mit Gl. 3.12 ergibt sich

$$\frac{c_o}{c_r} = \exp\left(\frac{\sigma_h \cdot \Omega_H}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{Eb \cdot \Omega_H}{6\pi kT(1-\nu)2R}\right) = \exp\left(-\frac{C}{R}\right) \quad ; \quad (3.13)$$

die Konstante C ist 1 nm für eine Stufenversetzung in Pd, mit $b=0,275$ nm und 300 K. D.h., das Segregationsgebiet ist aufgrund der Symmetrie des Kompressionsfeldes zylindersymmetrisch.

Setzen wir das Segregationsgebiet als Zylinder mit einem Radius R und homogener Konzentration c_v an (die Ausdehnung des Segregationszylinders ist in Abb. 3.3 als graues Gebiet markiert), was nach den Berechnungen von Ross und Stephanopoulos [ROS94] das Segregationsgebiet in erster Näherung beschreibt, so ergibt sich mit Gl. 3.13 die Gesamtkonzentration

$$c_{ges} = c_v \cdot \eta\pi R^2 + c_o = c_v \cdot \eta\pi R^2 + c_r \cdot \exp\left(-\frac{C}{R}\right) \quad (3.14)$$

mit der Versetzungsdichte η . Damit existiert ein einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen der Gesamtkonzentration (=mittleren Konzentration) und dem erwarteten Segregationsradius.

Zur experimentellen Bestimmung des Segregationsbereiches wurden Neutronenkleinwinkelstreuexperimente⁹ durchgeführt. Details dieser Untersuchung finden sich in [MAX01, MAX01a, MAX00]. Durch H-Zyklieren¹⁰ wurden Versetzungsdichten von einigen 10^{11} cm^{-2} in Palladium eingebracht. Beim H-Zyklieren ist der Anteil an Stufenversetzungen hoch. Anschließend wurden die Proben sorgfältig entladen. Streukurven ($d\Sigma/d\Omega$)_{0%H} dieser entladenen versetzungsreichen Proben dienen als Referenz. Bei der H- bzw. D-Beladung (innerhalb der Randphase) solcher Proben treten zusätzliche Streuintensitäten im Bereich zwischen $0,02 - 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Mit dem

⁹Neutronenstreuung ist aufgrund der Wechselwirkung der Neutronen mit dem Atomkern eine der wenigen Methoden, mit der sich Wasserstoff-Segregationsgebiete experimentell nachweisen lassen.[MAR71] Eine weitere Methode ist die Tomographische Atomsonde (Kap. 4.2.2).

¹⁰Variation des H-Gehaltes in der Probe, so dass Pd von der α - in die α' -Phase überführt wird.

Nettostreuerquerschnitt

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{netto}} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{c_H} - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{0\%H} \quad (3.15)$$

als Differenz der Streuquerschnitte der Proben mit Wasserstoffgehalt c_H und ohne Wasserstoff (0%H) kann der Einfluss des Wasserstoffs ermittelt werden.¹¹

Zur Berechnung der Streubeiträge der Segregationsgebiete wurde wieder vereinfacht angenommen, dass das zylinderförmige Gebiet der Länge L eine konstante H-Konzentration und einen definierten Radius R_o besitzt. Mit dieser Vereinfachung kann der Streuquerschnitt analytisch berechnet werden. Das von Ross und Stefanopoulos ermittelte Segregationsgebiet erforderte dagegen eine numerische Integration. [ROS94] Für stochastisch orientierte Zylinder mit einer Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho$ ergibt das Modell

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right) = \frac{\pi^2 N_v L R_o^4 (\Delta\rho)^2}{Q} \exp\left[-\frac{1}{4} Q^2 R_o^2\right] \quad (3.16)$$

mit dem Streuvektor Q und N_v der Zahl der Versetzungen je Einheitsvolumen. $N_v L$ ist damit die Versetzungsdichte. Eine detaillierte Herleitung findet sich in unserer Publikation Ref. [MAX01].

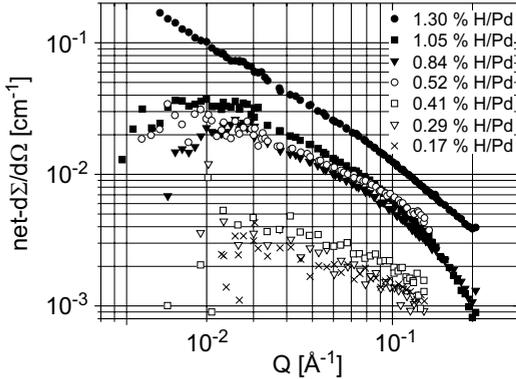


Abbildung 3.5: Nettostreuerquerschnitt unterschiedlich H-beladener versetzungsreicher Pd-Proben. Im Bereich zwischen 0,02 und 0,2 \AA^{-1} zeigen die Kurven eine lineare Abhängigkeit. Dies weist auf die Existenz linearer Streuobjekte, die durch die H-Beladung entstehen. [MAX01]

Den Nettostreuerquerschnitt unterschiedlich beladener Pd-Proben zeigt Abb. 3.5. Im Bereich zwischen 0,02 und 0,2 \AA^{-1} zeigen die Kurven in doppelt-logarithmischer Auftragung eine lineare Abhängigkeit. Diese inverse Proportionalität zum Streuvektor weist nach Atkinson und Hirsch [ATK58] auf linienförmige Streuobjekte hin, die durch die Beladung entstehen. Das Verzerrungsfeld einer Stufenversetzung dagegen führt nach Atkinson und Hirsch zu einer Q^{-3} -Abhängigkeit. Die starken Abweichungen unterhalb von 0,02 \AA^{-1} sind auf Porod-Streuzentren in den untersuchten Pd-Proben zurückzuführen. Wird der Logarithmus des ÜProduktes aus Q und dem Nettostreuerquerschnitt als Funktion des quadratischen Streuvektors Q^2 aufgetragen, so ergibt sich nach Gl. 3.16 aus der Steigung von $R_o/4$ der Zylinderradius. Dies ist

¹¹In Ref. [MAX01] wird gezeigt, dass enthaltene gemischte Terme nicht wesentlich zum Nettostreuerquerschnitt beitragen.

in Abb. 3.6 exemplarisch an der mit 1,05 H/Pd beladenen Probe dargestellt. Hier ergibt sich ein Radius R_o von 1,31 nm.

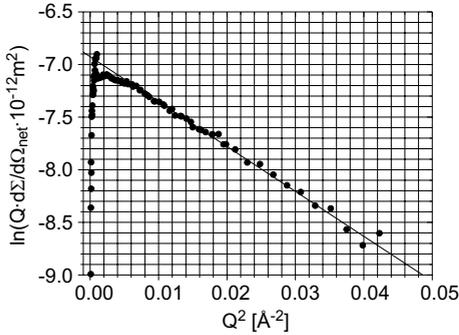


Abbildung 3.6: Logarithmus des Nettostreureuquerschnittes als Funktion des quadratischen Streuvektors Q^2 für die mit 1,05 H/Pd beladene versetzungsreiche Pd-Probe. Nach Gl. 3.16 ergibt sich aus der Steigung von $R_o/4$ ein Zylinderradius von $R_o = 1,31$ nm.

Die auf diese Weise für verschiedene H-Konzentrationen experimentell ermittelten Zylinderradien sind in Abb. 3.7 dargestellt. Damit nimmt der Segregationszylinderradius mit der mittleren H-Konzentration auf maximal 1,4 nm zu. Den Verlauf nach Gl. 3.14 zeigt die durchgezogene Kurve, bei der eine Versetzungsdichte von $\eta = 2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ angesetzt wurde. Für die Konzentrationen c_r und c_v sind die Randlöslichkeiten des massiven Systems ($c_r = 0,01$ H/Pd und $c_v = 0,60$ H/Pd) eingesetzt worden.¹² Die kontinuumsmechanische Modell beschreibt die experimentellen Daten gut. Ein Unterschied im Segregationsverhalten von D und H konnte von Maelon et al. nicht gefunden werden.[MAX01]

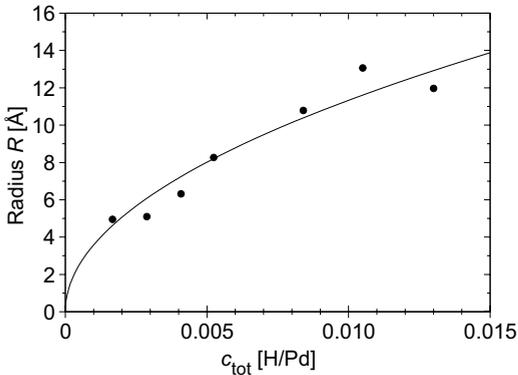


Abbildung 3.7: H-Segregationszylinderradien für verschiedene mittlere H-Konzentrationen c_{ges} in versetzungsreichem Pd. Der Segregationszylinderradius nimmt mit c_{ges} auf maximal 1,4 nm zu. Den Verlauf nach Gl. 3.14 zeigt die durchgezogene Kurve, mit der Versetzungsdichte $\eta = 2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, und Konzentrationen $c_r = 0,01$ H/Pd und $c_v = 0,60$ H/Pd.[MAX00, MAX01a]

Aus den hier vorgestellten Untersuchungen lässt sich schließen, dass Versetzungen die H-Löslichkeit im Bereich der α -Phase erhöhen. Dabei können im Falle des Pd-H(D)-Systems zylinderförmige Segregationsgebiete an Versetzungen nachgewiesen werden, die in Palladium einen maximalen Radius von ca. 1,4 nm besitzen. Unsere experimentellen Ergebnisse lassen sich mit der Annahme eines Segregationsbereiches mit Hydridkonzentration gut beschreiben. Veränderungen der Löslichkeit im Bereich

¹²Die exakte Konzentration im Segregationsgebiet ist jedoch nicht bekannt und müsste unabhängig bestimmt werden.

des Hydrides sind hiernach nicht zu erwarten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die hier behandelten mikrostrukturellen Defekte wie Oberflächen, Korngrenzen und Versetzungen die H-Löslichkeit nanoskaliger Systeme bei geringen Konzentrationen deutlich erhöhen können. Dabei kommt es insbesondere zu einer lokalen Erhöhung der H-Konzentration im Bereich des jeweiligen Defektes. Im Bereich höherer mittlerer Konzentrationen muss die jeweilige lokale H-Konzentration am Defekt berücksichtigt werden: Oberflächen besitzen eine höhere lokale H-Konzentration als das Volumen, daher erhöhen sie weiterhin die mittlere H-Konzentration der Probe (gegenüber der massiven Probe bei gleichem chemischen Potential). Versetzungen dagegen besitzen eine ähnliche Konzentration wie das Hydrid und werden in dem Bereich die mittlere H-Konzentration nicht mehr beeinflussen. Korngrenzbereiche dagegen weisen eine geringere lokale H-Konzentration auf als das Hydrid und werden die mittlere H-Konzentration in der Probe (im Bereich der Hydriphase) erniedrigen. Globale Spannungen verändern das chemische Potential in der nanoskaligen Probe derart, dass Löslichkeiten bzw. H-Konzentrationen global erhöht oder erniedrigt werden.

Im folgenden Kapitel soll nun auf die Messung von H-Konzentrationen in nanoskaligen Systemen eingegangen werden.

4 Methoden zur Bestimmung der H-Konzentration

Modelle und Theorien zur Beschreibung des Verhaltens nanoskaliger M-H-Systeme beinhalten die H-Konzentration als Kontrollparameter. Daher ist für den Vergleich experimenteller Daten mit der Theorie die Kenntnis der H-Konzentration in der Probe von großer Wichtigkeit. Dabei ist einerseits die mittlere H-Konzentration interessant und andererseits, nach dem in den Kap. 3.1, 3.2 und 3.4 aufgeführten, die lokale H-Verteilung. Die mittlere H-Konzentration in der Probe kann bereits während der H-Beladung gewonnen werden. Drei Methoden hierzu werden im folgenden Abschnitt vorgestellt, die sich durch zuverlässige Ergebnisse auszeichnen (siehe z.B. [YAN96, KIR88, FEE86]). Die lokale H-Verteilung kann dagegen erst nachträglich bestimmt werden. In Abschnitt 4.2 soll auf zwei entsprechende Methoden eingegangen werden.

4.1 Bestimmung der mittleren H-Konzentration

Zur Konzentrationsbestimmung bei Wasserstoffbeladung aus der Gasphase eignen sich insbesondere die Gasvolumetrie und die Gravimetrie. Bei der Gasvolumetrie wird der Gasdruck in dem die Probe enthaltenden Rezipienten gemessen.[SAC98] Aus dem Druckabfall kann die von der Probe aufgenommene Gasmenge Δp ermittelt werden, die dann mit dem idealen Gasgesetz in eine Konzentrationserhöhung $\Delta c_{H,M}$ umgerechnet wird:

$$\Delta c_{H,M} = \frac{n_H}{n_{Pd}} = \frac{2}{n_{Pd}} \frac{\Delta p V}{RT} \quad , \quad (4.1)$$

mit dem Kammervolumen V , der Gaskonstante R und Temperatur T . Der Faktor 2 berücksichtigt die atomare Absorption des Gasmoleküls in der Probe. Aus dem stationären Enddruck gewinnt man den dazugehörigen Gleichgewichtspartialdruck p_{GG} . Durch sukzessive Erhöhung des Druckes p ergibt sich über die Summe der Konzentrationsänderungen $\Delta c_{H,M} = c_{H,M}$ die H-Konzentration in der Probe. $p_{GG}(c_H)$ ergibt die in Kap. 2 vorgestellten Isothermen. Bei der Gravimetrie wird die aufgenommene Gasmenge als Gewichtszunahme der Probe gemessen.[FEE86] Beide Techniken benötigen eine Probenmenge, die zu messbaren Druckänderungen bzw. Gewichtsänderungen führt. Im Falle metallener Pd-Cluster sind die erforderlichen Probenmengen von etwa 100 mg experimentell gut herstellbar.

Zur definierten H-Beladung von Schichten und Schichtpaketen haben wir ein anderes Verfahren gewählt. Die in Gravimetrie und Gasvolumetrie erforderlichen Probenmengen sind weitaus größer, als man bei der Herstellung dünner Schichten und Schichtpakete in der Regel erzeugt. Untersuchungen von Schichten mittels Gravime-

trie erfordern eine Vielzahl von Schichten - so verwandten Feenstra et al. [FEE86] 40 Pd-Schichten, die auf 40 mm x 12.5 mm große Substrate deponiert waren, um gravimetrische Messungen durchzuführen. Konstanz der Filmdicke über einen Film sowie über die verschiedenen Schichten sind hierbei kritische Größen. Gasvolumetrische Messungen an Schichten konnten Munter und Heuser 1998 durchführen, indem sie das Kammervolumen auf die Größe zweier Blindflansche mit kurzen Anschlüssen reduziert haben.[MUN99]

Für leitfähige Proben bietet die elektrochemische Beladung eine alternative Methode zur Bestimmung der H-Konzentration. Hierzu wird die zu beladene Probe als Elektrode und eine Gegenelektrode in einen Elektrolyten getaucht. Über die zwischen der Probe und der Gegenelektrode geflossene Ladung Q kann die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs $n_{H,Me}$ nach dem Faradayschen Gesetz berechnet werden:

$$n_{H,Me} = \frac{Q}{F} \cdot n_H \quad . \quad (4.2)$$

F bezeichnet die Faraday-Konstante und n_H beträgt ein Mol des einwertigen Wasserstoffes. Die Konzentration c_H

$$c_H = \frac{n_{H,Me}}{n_{Me}} = \frac{Q}{F} / \frac{V}{V_M} \quad (4.3)$$

kann über die Molanzahl der Metallatome n_{Me} , die aus Probenvolumen V und molaren Volumen V_M gewonnen wird, bestimmt werden. Parameter sind somit das Probenvolumen und die geflossene Ladungsmenge.

Bei den Experimenten ist sicherzustellen, dass die eingestellten Konzentrationen über die Untersuchungsdauer konstant sind und keine Wasserstoffverluste auftreten.¹ An manchen Oberflächen wird die H₂-Bildung bzw. die H₂O-Bildung katalysiert und der in der Probe gelöste Wasserstoff geht in den Außenraum verloren. Dies kann durch Prüfung der Konstanz der physikalischen Messwerte über längere Zeit erfolgen.² Mit der elektrochemischen Beladungsmethode können Konzentrationsänderungen von 10⁻⁶ H/M eingestellt werden.

¹Niedrige Stromdichten von unter 5 mA/cm² gewährleisten bei geringen Wasserstoffkonzentrationen eine vollständige Aufnahme des Wasserstoffs in die Probe. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde ein solcher Maximalwert nicht überschritten. Bei hohen chemischen Potentialen reicht die angelegte Spannungen oft nicht mehr aus, um H in die Probe zu treiben. Das chemische Potential, welches z.B. über eine Ag/AgCl-Elektrode kontrolliert werden kann, entspricht dann einem H₂-Partialdruck von deutlich über 1 bar. Wasserstoff wird dann nicht mehr von der Probe aufgenommen. Dies wird spätestens durch Bläschenbildung an der Probenoberfläche erkennbar.

²In Pd liegt der Partialdruck zur Hydridbildung bei etwa 18 mbar. Pd katalysiert in Anwesenheit von O₂ die H₂O-Bildung an der Probenoberfläche, H₂ bildet sich dagegen kaum. Eine O₂-freie Umgebung reicht daher aus, um H über Stunden in der Probe zu halten. Im Nb entspricht das chemische Potential zur Bildung des Hydrides bei 300 K Partialdrücken von etwa $p=10^{-8}$ mbar. Das Hydrid ist damit vergleichsweise stabil. Das Trihydrid des Yttriums dagegen wird bei höheren Gleichgewichtspartialdrücken als das Pd-Hydrid gebildet. Im Falle dünner Yttriumschichten konnte durch diffraktometrische Überprüfung der Trihydridreflexe nachgewiesen werden, dass erst nach Ausgasung des Elektrolyten mittels Ar-Durchspülens und Anbieten einer sauerstofffreien Umgebung der Verlust von Wasserstoff verhindert wird.[DOR01] In Zusammenarbeit mit Dornheim [JIS01a] wurde hierfür eine spezielle Beladungszelle konstruiert, in der die Probe, welche durch eine dünne Folie vom N₂-Außenraum getrennt ist, während der gesamten röntgendiffraktographischen Messung im Elektrolyten verbleibt. Auch nach längerer Wartezeit (2 h) wird so

4.2 Bestimmung der lokalen H-Verteilung

Zur Bestimmung der lokalen Wasserstoffverteilung können einerseits indirekte Methoden eingesetzt werden, bei denen die Veränderung des Metallgitters durch den Wasserstoff nachgewiesen wird. Hier eignen sich z.B. die Elektronenmikroskopie (TEM), bei der Orte der Hydride durch Versetzungsknäuel sichtbar gemacht werden (vgl. Abb. 5.6), die hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM), die Hydride mit ihrer größeren Gitterkonstante durch einen größeren Fringeabstand erkennen lässt (vgl. Kap. 7)[BOR00], oder aber auch Rasterosdentechniken, bei denen Hydride durch Oberflächenveränderungen sichtbar werden.[PUN00, KER00] Bei den Rasterosdentechniken wird ausgenutzt, dass Hydride das Wirtsgitter dehnen bzw. plastisch verformen können. In nanoskaligen Systemen kann sich diese Gitterveränderung messbar bis an die System-Oberfläche auswirken.

Andererseits können aber auch direkte Methoden zur chemischen Analyse angewandt werden. Hier ist z.B. die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) zu nennen und die tomographische Atomsonde (TAP), auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen werden soll.

4.2.1 Sekundärionenmassenspektroskopie

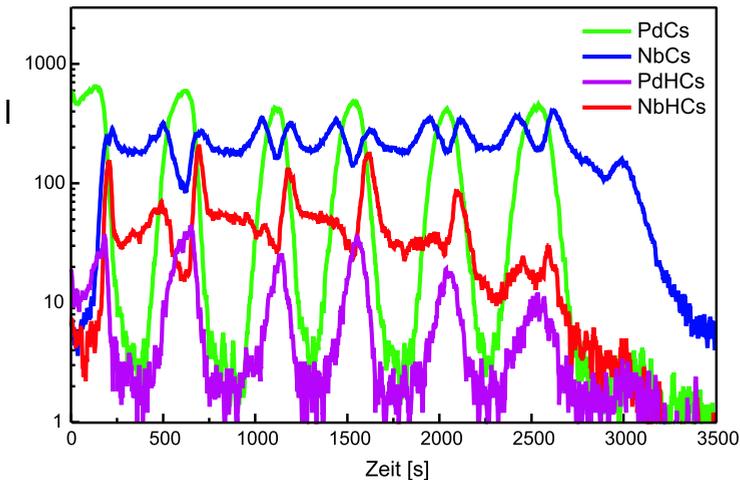


Abbildung 4.1: SIMS-Tiefenprofile eines mit 0.1 H/Nb beladenen Pd/Nb-Schichtpaketes mit 6 Doppellagen und $\Lambda=25$ nm, analysiert mit Ga-Ionen auf einer $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ großen Fläche. Der Tiefenabtrag erfolgte mit Cs-Ionen auf einer $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ großen Fläche. Aufgetragen sind die Intensitäten der Cäside.(nach [KES99, PUN01b])

der Dihydridreflex nicht gefunden. Dieser taucht dagegen sofort wieder auf, wenn die Probe aus dem Elektrolyten genommen wird oder erscheint innerhalb weniger Minuten, wenn oberhalb des Elektrolyten und der Folie Luft angeboten wird.

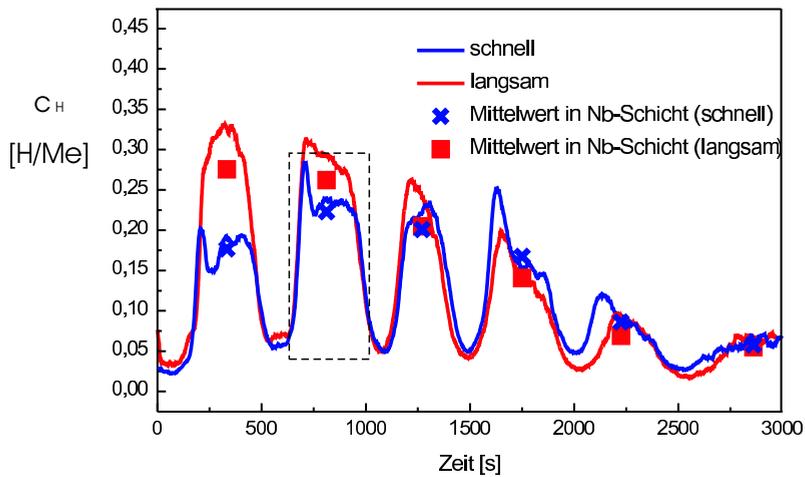


Abbildung 4.2: Mittels SIMS bestimmte Wasserstoffkonzentration des in Abb. 4.2 gezeigten mit 0,1 H/Nb beladenen Pd/Nb-Schichtpaketes mit 6 Doppellagen und $\Lambda=25$ nm. Gemessen wurde mit unterschiedlichen Abtraggeschwindigkeiten, die langsame Messung ist um einen Faktor 8,9 in der Zeit gestaucht aufgetragen. Deutlich ist eine Signalabnahme in die Tiefe des Schichtpaketes (nach rechts) zu sehen, die bei der langsamen Messung ausgeprägter ist. Aber auch innerhalb einer Schicht ist ein ungewöhnliches H-Profil zu sehen (Kasten). Beides weist auf Oberflächensegregation des Wasserstoffes an der während der SIMS-Analyse jeweils freigelegten Probenoberfläche. (nach [KES99, PUN01b])

Bei der Flugzeit(time-of-flight)-Sekundärionenmassenspektroskopie (TOF-SIMS)-Analyse werden oberflächennahe Atome zu einem definierten Zeitpunkt abgetragen und der ionisierte Anteil in einem Flugzeitmassenspektrometer nach seinem e/m -Verhältnis (Ladung e und Masse m) aufgenommen. Durch schichtweises Abtragen und anschließendes Analysieren kann die chemische Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Der Tiefenabtrag erfolgt durch Cäsium- oder Argon-Sekundärionen (1-5 keV), die auch einen weiträumigen Flächenabtrag gewährleisten (bis zu $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$). Die Sekundärionenmassenspektroskopie besitzt eine Tiefenauflösung, die im Nanometerbereich³ liegt und eine laterale Auflösung (bei Verwendung von Gallium-Analyseionen mit 11-25 keV) von minimal bis etwa 100 nm. Daher eignet sich diese Methode insbesondere zur Analyse von Systemen, die Konzentrationsmodulation in die Tiefe der Probe besitzen.

Abbildung 4.1 zeigt ein solches Tiefenprofil am Beispiel eines mit 0.1 H/Nb beladenen Pd/Nb-Schichtpaketes mit 6 Doppellagen und $\Lambda=25$ nm. Aufgetragen sind die gemessenen Intensitäten der Cäside. Die PdCs zeigen die Oszillationen der Pd-Schichten, dem ein schwaches PdHCs-Signal folgt. Bei dem Signal des NbCs ist jeweils an der Schichtgrenze zum Pd eine Signalüberhöhung zu sehen, die auf ei-

³Die Konzentrationsmodulation von Ni/Ti-Schichtpaketen mit 5 nm Einzelschichtdicke lässt sich noch gut erkennen. Die Tiefenauflösung der Methode kann erhöht werden, wenn der Kraterrand ausgewertet wird. [BAN99]

ne veränderte Ionisationswahrscheinlichkeit in diesen Regionen hindeutet (Matrixeffekt). Dem folgt das NbHCs-Signal, welches jedoch nur auf der Eintrittsseite jeder Nb-Schicht (jeweils links) eine Überhöhung zeigt. Aus den Rohdaten werden die in Abb. 4.2 gezeigten Konzentrationsprofile berechnet, wobei Matrixeffekte an den Grenzflächen entfallen.[KES99] Das besondere Verhalten des Wasserstoffsignals konnten wir auf eine Oberflächensegregation des Wasserstoffes während des Messprozesses zurückführen [KES99, PUN01b]: Die Signalüberhöhung wird nicht nur innerhalb einer Schicht gefunden, sondern, bei langsamen Messungen, auch in die Tiefe des Schichtpaketes hinein, wie in Abb.4.2 dargestellt. Kesten et al. [KES99, PUN01b] konnten zeigen, dass es sich hierbei im Wesentlichen um einen H-Diffusionsprozess aus den tieferen Nb-Lagen in die oberen handelt. Mithilfe des von Kesten und Schmitz et al. [KES95, SCH98] entwickelten Modells zur Permeation von interstitiellen Atomen in Schichtpaketen wurde für das obige Schichtpaket eine effektive Diffusionskonstante von $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (300 K) errechnet. Bei maximaler treibender Kraft läge die Diffusionszeit durch ein solches Schichtpaket bei 2,8 s. Innerhalb einer Nb-Schicht liegt die H-Diffusivität mit $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ noch weit höher (vgl.Tab.2.3).[FRO76] Ein Oberflächensegregationsprozess ist somit aus kinetischer Sicht möglich.

Der Vergleich der zwei mit unterschiedlichen Messgeschwindigkeiten durchgeführten Messungen zeigt, dass langsamere Messungen zu höheren Konzentrationen der obersten Schichten (links in der Abbildung) führen. Dies Verhalten erklärt das Modell der Gegendiffusion von Wasserstoff während der Messung. Hierbei nehmen wir an, dass H aus der Schicht während der Messung an der jeweils freigesputterten Metalloberflächen mit hoher Oberflächenkonzentration segregiert. Hohe Oberflächenkonzentrationen sind nach dem im Kap. 3 dargestellten Untersuchungen zur Oberflächenadsorption sowie zur Absorption in Subsurface-Plätzen zu erwarten. Bei anschließendem Tiefenabtrag wird die Metalloberfläche wieder freigelegt und der Prozess kann von neuem beginnen. Damit wird die Einzelschicht sukzessive entleert. Diese Entleerung führt zu einer lokalen Absenkung des chemischen Potentials, was zu einer mit der Entleerung stärker werdenden treibenden Kraft für die H-Diffusion aus tieferen Schichten führt. Über H-Interlagendiffusion kommt es so zur H-Entleerung tieferer Schichten.

Züchner [SCH99] hat in SIMS-Untersuchungen ebenfalls H-Oberflächenanreicherungen gefunden. Er interpretiert diese mit dem Einfluss von durch den Sputterprozess eingebrachten oberflächennahen Defekten. Die Defektdichte ist bei der langsamen Messung, die mit energieärmeren Ionen durchgeführt wurde, geringer. Die Segregation an Defekten erklärt die in Abb. 4.2 gezeigten Unterschiede in den Tiefenprofilen somit nicht.

Nach Züchner wäre eine Messung der Wasserstoffverteilung mittels SIMS nicht möglich. Im Folgenden werden wir jedoch zeigen, dass auch bei Methoden, die keine Defekte in den Proben erzeugen, hohe Oberflächenkonzentrationen gefunden werden und die dominante Ursache hierfür der beschriebene Diffusions- und Segregationsprozess an die jeweils freigelegte Oberfläche ist.

4.2.2 Tomographische Atomsonde

Die tomographische Atomsonde (TAP) als Weiterentwicklung des analytischen Feldionenmikroskopes zur Untersuchung elektrisch leitfähiger Materialien bietet eine weitere direkte Methode zur Untersuchung der lokalen chemischen Zusammensetzung. [ALK01] Bei dieser Methode müssen die zu untersuchenden Proben in Form von Spitzen mit Krümmungsradien unter 200 nm gebracht werden. Dies kann z.B. durch die Schichtdeposition auf entsprechend geformte Trägerspitzen geschehen oder durch lithographisches Schneiden aus der planaren Schicht. [PUN97, SCH01] In einem hohen elektrischen Feld (ca. 20-40 V/nm) werden Oberflächenatome feldionisiert und auf einen speziellen positionsempfindlichen Detektor beschleunigt. Dieser Detektor nimmt neben der Position auch die Flugzeit auf, so dass der laterale Ort und das e/m -Verhältnis des jeweiligen Atoms festgestellt werden kann (Ladung e zu Masse m). Da nur die Atome feldionisiert werden können, die an der jeweiligen Oberfläche sitzen, erreicht diese Methode atomare Tiefenauflösung, wie von Al-Kassab et al. an Ni/NiZr-Proben anschaulich demonstriert wurde. [ALK98] In lateraler Richtung liegt die Auflösungsgrenze bei etwa 5 Å. Eine detaillierte Beschreibung der Methode wird von Al-Kassab et al. gegeben. [ALK01] In Systemen heterogener chemischer Zusammensetzung, wie sie etwa bei Schichtpaketen oder bei Ausscheidungen vorliegt, muss in den Grenzbereichen der Einfluss lokal unterschiedlicher Feldverdampfungs-feldstärken auf die Skalierung berücksichtigt werden. Im Falle der Schichtpakete wurde das von Schmitz entwickelte geometrische Verfahren eingesetzt. [ALK01]

Die tomographische Atomsonde sowie auch die analytische Feldionenmikroskopie wurde bislang kaum zur Untersuchung wasserstoffbeladener Materialien eingesetzt, da einerseits der Restgaswasserstoff ein erhebliches Signal liefern kann und andererseits Materialien unter Wasserstoffaufnahme verspröden und im hohen elektrischen Feld leicht reißen. Untersuchungen an Schichtpaketen erweisen sich dabei als doppelt schwierig, da auch wasserstofffreie Schichtpakete bereits leicht an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien reißen. [PUN95]

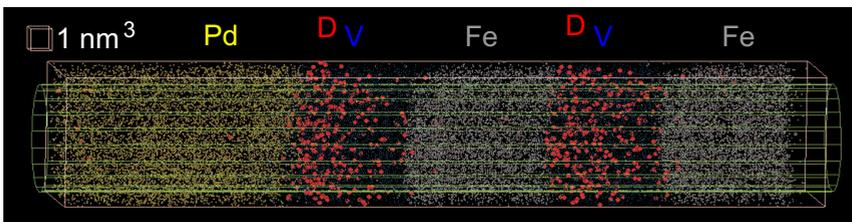


Abbildung 4.3: Aus der TAP-Analyse gewonnene Atompositionsdaten eines D-beladenen Fe/V Schichtpaketes bei 60 K. Die Deuterium-Atome (rot) sind in der Vanadium-Schicht (blau) lokalisiert, die Fe-Schicht (grau) und die Pd-Schicht (gelb) lösen Deuterium kaum (Volumen 6 nm × 6 nm × 35 nm). Der Zylinder markiert das Volumen, in dem das Konzentrationstiefenprofil von Abb.4.4 bestimmt wurde. [KES01]

Um den Einfluss des Restgaswasserstoffes vom in der Proben gelösten Wasserstoff massenselektiv trennen zu können, wurden die Proben mit dem Wasserstoffisotop

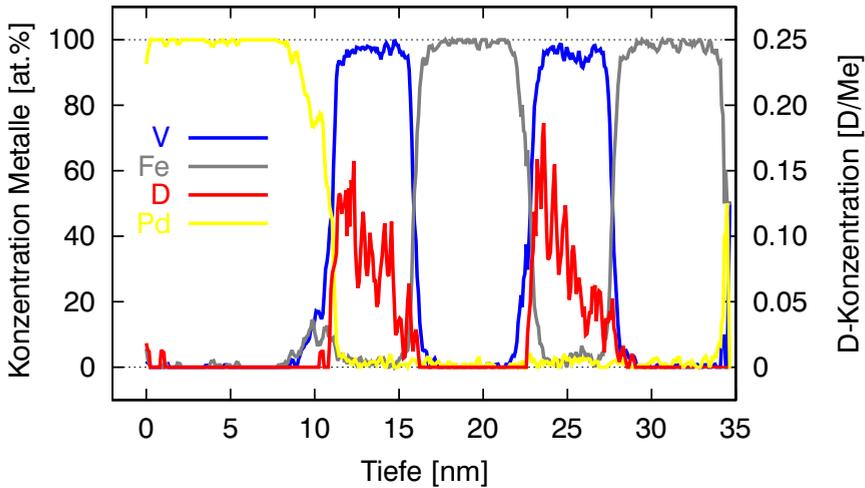


Abbildung 4.4: Konzentrationstiefenprofil des in Abb. 4.3 gezeigten D-beladenen Fe/V Schichtpaketes bei 60 K. Die Konzentration der Metallatome ist links in At% aufgetragen, die D-Konzentration rechts in D/Metallatom [D/M]. Deuterium ist in den V-Lagen konzentriert. Die D-Konzentration in den V-Schichten nimmt wieder von der Messeite (von links) her ab.

Deuterium beladen. Das hat zudem den Vorteil, dass die Diffusivität dieses Isotops bei tiefen Temperaturen weit geringer ist als die Diffusivität des Wasserstoffs (vgl. Tab. 2.3).

Aus einer von Kesten durchgeführten Analyse eines D-beladenen Fe/V Schichtpaketes gewonnene Atompostionsdaten zeigt Abb. 4.3.[KES99, KES01] Die Deuterium-Atome (rot markiert) sind in der Vanadium-Schicht (blau markiert) lokalisiert. Die Fe-Schicht (grau markiert) löst praktisch kein Deuterium. Der Zylinder markiert das Volumen, in dem das in Abb.4.4 gezeigte Konzentrationstiefenprofil bestimmt wurde. Die Probe ist mit einer Pd-Schicht abgeschlossen, deren Signale in den ersten 10 nm detektiert werden. Dem folgt die Schichtung der Fe und V-Lagen. In den Vanadium-Schichten wird eine erhöhte Deuteriumkonzentration gemessen, während die Eisenschichten Deuterium nicht oberhalb der Nachweisgrenze beinhalten. Dies entspricht den Erwartungen nach den Löslichkeiten massiver Metalle (vgl. Tab. 2.1 und 7.1). Auch in dieser Messung sind Gradienten in der Deuteriumkonzentration innerhalb einer V-Schicht zu erkennen. Wieder weisen sie zu geringen Messtiefen, d.h. in Richtung der im Messprozess jeweils freigelegten Oberflächen (linksseitig).⁴

Die dargestellte Messung wurde bei 60 K durchgeführt. Dort ist die Diffusivität nach Abb. 2.3 jedoch noch ausreichend, um Deuterium während der Analyse an der Oberfläche segregieren zu lassen. Eine bei 20 K durchgeführte Messung an einem vergleichbaren Schichtpaket zeigt die Konzentrationsgradienten nicht mehr (vgl.

⁴Zu betonen ist nochmals, dass Oberflächenatome bei der TAP-Analyse feldverdampft werden.[MIL89] Bei diesem Prozess werden keine Defekte im Metall erzeugt - sie können hier also nicht zur Erklärung dieses Effektes herangezogen werden.

Abb. 7.3 und 7.4). Es gelingt somit bei tiefen Temperaturen von 20 K, die Deuteriumdiffusion im Messzeitfenster zu unterdrücken.

Die TAP-Messungen zeigen den deutlichen Einfluss der Wasserstoffdiffusion und -segregation an der jeweils freigelegten Probenoberfläche. Eingebraachte Defekte können das Segregationsverhalten noch verstärken, sie werden jedoch nicht zur Beschreibung des Effektes benötigt. Die H-Segregation an Defekten spielt daher eine untergeordnete Rolle. Damit sollte auch die SIMS-Methode zur Messung von Wasserstoffprofilen eingesetzt werden können. Dies kann jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen sinnvoll erfolgen.

5 Spannungen durch Haftung am Substrat

Systeme kleiner Größe sind in der freien Form meist nicht stabil: Cluster agglomerieren bei Berührung benachbarter Clusters, dünne Filme oder Schichtpakete lassen sich schlecht handhaben oder reißen sehr leicht. Daher kommen Systeme kleiner Größe häufig in stabilisierter Form zum Einsatz.

Im Folgenden wird gezeigt, dass bei Metall-Wasserstoff-Systemen aufgrund der Volumenausdehnung bei H-Aufnahme die Haftung an dem Substrat zu hohen mechanischen Spannungen führt, die nicht zu vernachlässigen sind. Haftet das System gut an der Unterlage, können diese hohen lateralen Spannungen im M-H-System zu plastischer Verformung führen. Ist die Haftung des Systems am Substrat dagegen gering, löst es sich bei kleinsten mechanischen Belastungen vom Substrat. Diese beiden Grenzfälle werden in den folgenden Ausführungen getrennt behandelt.

5.1 Stark auf dem Substrat haftendes System

Betrachten wir zunächst den Fall des stark auf dem Substrat haftenden Metalls, welches, zur Vereinfachung, die Geometrie der dünnen Schicht besitzen soll. Unter starker Haftung wird hier verstanden, dass der Kontakt zwischen der Schicht und dem Substrat erhalten bleibt. Des Weiteren nehmen wir an, dass sich das im Vergleich zur Schicht dicke Substrat nicht dehnen kann. Zwischen der Schicht und dem Substrat können nun intrinsische laterale Spannungen auftreten, z.B. thermische Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat oder Fehlpassungsspannungen.[KOC94, KOC97] Diese werden in unserem Modell zu Null gesetzt.

Fehlpassungsspannungen zwischen Schicht und Substrat treten aber auch bei einer nachträglichen interstitiellen Wasserstoffzulegierung auf. Dies soll im Folgenden betrachtet werden.

Bei der interstitiellen Legierung kommt es in freien Proben zu einer Volumenausdehnung Δv , die proportional zur Wasserstoffkonzentration c_H ist (s. Kap. 2). Die Abhängigkeit der Volumenausdehnung von der Wasserstoffkonzentration kann im Falle der stark haftenden Schicht ausgenutzt werden, um die Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat zu variieren und Grenzflächenspannungen aufzubauen. Umgekehrt treten bei jeder Lösung von Wasserstoff solche Spannungen auf.

Mit einem Gedankenexperiment können die auftretenden Spannungen bestimmt werden.[LAU99] Betrachten wir zunächst nur den dünnen Film: Bei der interstitiellen Lösung von Wasserstoff dehnt sich das Volumen des Films aus, wie in Abb. 5.1 a) für einen Film mit kubischer Symmetrie dargestellt. Haftet der Film auf einem Sub-

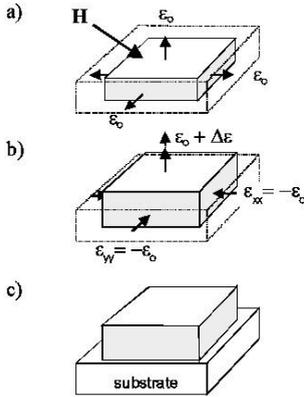


Abbildung 5.1: Schema einer H-absorbierenden Schicht kubischer Symmetrie.(a) Während sich die freie Probe bei H-Absorption in alle Raumrichtungen ϵ_{ii} ausdehnt, ist die (c) haftende Schicht lateral fixiert. Dies erzeugt laterale Spannungen und durch Querkontraktion zusätzliche vertikale Dehnungen. (b) Zur Bestimmung der Spannungen und Dehnungen wird die freie Schicht um ϵ_o auf die laterale Ausdehnung der Schicht auf dem Substrat komprimiert.

strat, ist diese Ausdehnung in der Schichtebene nicht möglich. Daher kommt es in dieser Ebene zu Spannungen, die, im elastischen Fall, genau den lateralen Dehnungen $-\epsilon_o$ entsprechen, die zur Kompression der Schicht auf ihre ursprüngliche Größe benötigt werden. Dies ist in Abb. 5.1 b) dargestellt, wobei die Endkonfiguration von Abb. 5.1 c) erreicht wird. Durch Querkontraktion bei der Kompression der Schicht tritt senkrecht zur Schichtebene eine zusätzliche Dehnung auf.

Zur Bestimmung der in den Schichten auftretenden H-induzierten lateralen Spannungen und vertikalen Dehnungen soll das Problem im Folgenden mittels linearer Elastizitätstheorie behandelt werden. Die Schichten werden dabei zunächst isotrop angenommen. Bereits in dieser vereinfachten Betrachtung spiegelt sich das wesentliche Verhalten wider.

5.1.1 H-induzierte Spannungen in Schichten

In Bereich der linearen Elastizitätstheorie [LAN89] gilt das verallgemeinerte Hooke'sche Gesetz

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot \epsilon_{\gamma\delta} \quad ; \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, \dots, 3 \quad , \quad (5.1)$$

wobei der Tensor der Elastizitätsmodule $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ den Spannungstensor $\sigma_{\alpha\beta}$ mit dem Dehnungstensor $\epsilon_{\gamma\delta}$ verknüpft. $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ besitzt als Tensor 4ter Stufe 81 Komponenten, von denen aus Symmetriegründen maximal 36 Komponenten unabhängig voneinander sind. Daher wird üblicherweise die handlichere, reduzierte Darstellung nach Voigt gewählt

$$\sigma_i = \sum_k C_{ik} \epsilon_k \quad ; \quad i, k = 1, \dots, 6. \quad (5.2)$$

Die Komponenten (1=xx, 2=yy, 3=zz, 4=xy, 5=xz, 6=yz) dieses Tensors C_{ik} sind für massive Metalle z.B. im Landolt-Börnstein [LAN79] tabelliert. Mit steigender Gittersymmetrie reduziert sich die Zahl der unabhängigen Komponenten. Für Materialien kubischer Symmetrie besitzt der Tensor der Elastizitätsmodule C_{ij} nur noch

drei unabhängige Komponenten,

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} . \quad (5.3)$$

Im isotropen Fall reduziert sich die Zahl auf zwei unabhängige Elemente ($C_{11} - C_{12} = C_{44}$). Im hexagonalen System gibt es 5 unabhängige Komponenten, $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}$ und C_{13} . Manche Systeme, wie z.B. Palladium mit kubischer Gittersymmetrie, verhalten sich isotrop. Das Verhalten der Schicht soll daher zunächst für den isotropen Fall berechnet werden. Da die Komponenten des Elastizitätstensors für dünne Schichten nicht bekannt sind, werden wir die Module des massiven Materials benutzen. Nach der theoretischen Arbeit von Miller und Shenoy[MIL99] ist dies z.B. im Falle von Aluminium bis zu einer Schichtdicke von 5 nm sinnvoll.

Wenden wir nun die lineare Elastizitätstheorie auf den Fall der haftenden Schicht an,[REI93a] so gilt hierfür in vertikaler Richtung

$$\sigma_{zz} = 0 \quad (5.4)$$

als Randbedingung. In der Schichtebene einer Schicht kubischer oder isotroper Symmetrie ist nach dem in Abb. 5.1 b dargestellten Modell

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\epsilon_0 \quad . \quad (5.5)$$

Mit Gl. 5.3 und G. 5.2 ergibt sich für eine sich isotrop verhaltende Schicht für die Randbedingung Gl. 5.4

$$\sigma_{zz} = C_{12} \cdot \epsilon_{xx} + C_{12} \cdot \epsilon_{yy} + C_{11} \cdot \Delta\epsilon_{zz} = 0 \quad , \quad (5.6)$$

wobei es sich bei $\Delta\epsilon_{zz}$ um die über die Querkontraktion der Schicht vermittelte, zusätzlich zur Dehnung ϵ_0 auftretende, Dehnung handelt. Mit Gl. 5.5 ergibt sich hieraus

$$\Delta\epsilon_{zz} = \frac{2C_{12}}{C_{11}} \cdot \epsilon_0 \quad , \quad (5.7)$$

bzw. für die Gesamtdehnung in z-Richtung

$$\epsilon_{zz} = \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) \cdot \epsilon_0 \quad . \quad (5.8)$$

Die laterale Kompression erfolgt in der Weise, wie sich die Schicht während der H-Beladung ausdehnen möchte, d.h. mit Gl. 2.1 $\epsilon_0 = \alpha_H \cdot c_H$. Damit folgt

$$\epsilon_{zz} = \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) \cdot \alpha_H \cdot c_H \quad . \quad (5.9)$$

Metall	E [GPa]	ν	α_H	ϵ_{zz}/c_H	σ_{xx}/c_H [GPa]	Ref.
Pd	121	0,39	0,063	0,144	-12,6	[BRA83]
Nb	103	0,387	0,058	0,131	-9,75	[BOL61]
V	127,6	0,365	0,063	0,136	-12,7	[BRA83]
Gd	56,1	0,257	0,33	0,051	-2,27	[SCO78]
Y	60,9	0,296	0,33	0,052	-2,50	[SCO78]

Tabelle 5.1: Nach dem linear-elastischen Modell zu erwartende laterale Spannungen σ_{xx}/c_H und vertikale Dehnungen ϵ_{zz}/c_H polykristalliner Metall-Wasserstoff Schichten, die ideal auf harten Substraten haften.

Diese Gleichung beschreibt die von Yang et al. [YAN96] experimentell nachgewiesene Abhängigkeit der H-induzierten Dehnung haftender Schichten. In lateralen Richtungen treten die Spannungen $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ auf.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \left(C_{12} - C_{11} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right) \cdot \epsilon_0 \quad (5.10)$$

$$= \left(C_{12} - C_{11} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}} \right) \cdot \alpha_H \cdot c_H \quad (5.11)$$

Auch die lateralen Spannungen nehmen linear mit der H-Konzentration in der Schicht zu. Eine alternative Darstellung der Gleichungen 5.9 und 5.10 ergibt sich mit dem Elastizitätsmodul $E = C_{12} - C_{11} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}$ und der Querkontraktionszahl $\nu = \frac{C_{12}}{2C_{11}}$

$$\epsilon_{zz} = \left(1 + \frac{2\nu}{1-\nu} \right) \cdot \alpha_H \cdot c_H \quad (5.12)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\frac{E}{1-\nu} \cdot \alpha_H \cdot c_H \quad (5.13)$$

Diese Gleichung ist für (isotrope) polykristalline Materialien allgemein anzuwenden. Mittlere Werte des Elastizitätsmoduls E und der Querkontraktionszahl ν sind z.B. von Brandes [BRA83] oder für die Seltenen Erden von Gschneidner [SCO78] tabelliert. Daten für die H-induzierte Ausdehnung α_H hat Peisl [PEI78] zusammengetragen. Die sich hieraus ergebenden Werte für ausgewählte Metalle sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die linear elastische Betrachtung der ideal haftenden Schicht auf mechanisch harten Substraten ergibt erstaunlich große Spannungen und Dehnungen für verschiedene metallene Schichten, die ebenfalls in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind. [LAU99, DOR01] Die Spannungen nehmen gemäß Gl. 5.13 linear mit der Wasserstoffkonzentration in der Schicht zu, weshalb eine Angabe in Spannung (bzw. Dehnung) \times Wasserstoffkonzentration gewählt wurde. Aus der vorletzten Spalte ergibt sich z.B. für eine haftende polykristalline Palladium-Schicht bei der Hydridbildung mit 0,6 H/Pd eine H-induzierte Spannung von -7,6 GPa.

Das hier vorgestellte Modell berücksichtigt noch nicht die experimentell gefundene Anisotropie deponierter Schichten. Im folgenden Abschnitt soll daher der Einfluss der speziellen Orientierung deponierter Schichten auf die H-induzierten Spannungen und Dehnungen behandelt werden.

5.1.1.1 Anisotropie H-induzierter Spannungen

Schichten wachsen meist mit einer Vorzugsorientierung auf Substraten auf. Atomar dichtgepackte Ebenen mit geringer Oberflächenenergie schließen die Schichten ab. Solche Schichten besitzen in vertikaler Richtung eine Vorzugsorientierung, in der Schichtebene sind die Kornorientierungen stochastisch verteilt. Diese Schichten werden als texturierte Schichten bezeichnet.

Oft stellt sich zwischen der Schicht und dem Substrat eine feste Orientierungsbeziehung ein, die zusätzlich zur Festlegung der Schichtgitterstruktur in lateraler Richtung führt. Solche Schichten werden als epitaktische Schichten bezeichnet.

Texturen und feste Orientierungsbeziehungen müssen bei der Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Schichten berücksichtigt werden. Im Falle epitaktischer Schichten wird hierzu der Tensor der Elastizitätsmodule in die entsprechende Richtung gedreht und man erhält eine neue Matrix, die nun das Verhalten der Schicht in ihrer Orientierung beschreibt. Die neuen Elemente der Matrix lassen sich durch die alten Elemente beschreiben. In den verschiedenen Richtungen der Schicht ergeben sich nun unterschiedliche elastische Konstanten, wie Abb. 5.2 am Beispiel einer Niob-Schicht, deren [110]-Richtung vertikal zur Schichtebene liegt, zeigt. [LAU98] Hier variieren die Spannungen richtungsabhängig zwischen $-7.6 \text{ GPa} \cdot c_H$ und $-11.6 \text{ GPa} \cdot c_H$. [LAU98] In (100)-Richtungen ergibt sich die Spannungszunahme einer (110)-orientierten epitaktischen Schicht kubischer Symmetrie [NIX89] mit

$$\sigma_{(110),(100)}/c_H = \left[C_{11} + C_{12} - \frac{C_{12}(C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44})}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \right] \cdot \alpha_H \quad . \quad (5.14)$$

Die vertikale Dehnungsänderung ergibt sich für die (110)-orientierte epitaktische Schicht aus

$$\epsilon_{zz,(110)}/c_H = \left[1 + \frac{C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}} \right] \cdot \alpha_H \quad . \quad (5.15)$$

Für (111)-orientierte epitaktische Schichten kubischer Symmetrie sind die lateralen Spannungszunahmen σ/c_H isotrop [NIX89] und können über

$$\sigma_{(111)}/c_H = \left[\frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right] \cdot \alpha_H \quad . \quad (5.16)$$

bestimmt werden. Die vertikale Dehnung beträgt hier [SAN99]

$$\epsilon_{zz,(111)}/c_H = \left[1 + \frac{2(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \right] \cdot \alpha_H \quad . \quad (5.17)$$

Im Falle hexagonaler (0001)-orientierter epitaktischer Schichten sind die Spannungszunahmen σ/c_H ebenfalls in allen lateralen Richtungen gleich [DOR01c] mit

$$\sigma_{(0001)}/c_H = \left[-C_{11} - C_{12} + \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} \right] \cdot \alpha_{H,xx} \quad . \quad (5.18)$$

Bei der Dehnung muss ebenfalls die Anisotropie des hexagonalen Gitters beachtet werden. In diesem Fall muss die laterale Ausdehnung α_{xx} eingesetzt werden, die

	C_{11} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	$\frac{E}{1-\nu}$ [GPa]	$\bar{\epsilon}_{zz}/c_H$ [GPa]	$\bar{\sigma}_{xx}/c_H$ [GPa]
Pd ₍₁₁₁₎	224		71,6	173		-286	0,126	-18,0
Nb ₍₁₁₀₎	245		28,8	132		-133	0,136	-11,6-7,6
Gd ₍₀₀₀₁₎	67,8	71,2	20,8	25,7	20,7	-81,5	(0,058)	-1,47
Y ₍₀₀₀₁₎	77,7	76,8	24,7	29,2	20	-96,5	0,057	-1,74

Tabelle 5.2: Elastische Konstanten [LAN79] und sich daraus ergebende H-induzierte Spannungen und Dehnungen texturierter Schichten in linear elastischer Näherung.

über die Gitterkonstanten bestimmt wird. Für Yttrium ergibt sich aus Daten von Juckum [JUK80] $\alpha = 0,019$. Die Gitterausdehnung ϵ_{zz} entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Richtung beträgt im massiven Y-H $0,048 \cdot c_H$. In der (0001)-orientierten Schicht ergibt sich für die vertikale Dehnung nach Dornheim [DOR01c]

$$\epsilon_{zz,(0001)}/c_H = \frac{2C_{13}}{C_{33}} \cdot \alpha_{xx} + \alpha_{H,zz} \quad (5.19)$$

Bei texturierten Schichten sind die Körner in der Schichtebene stochastisch verdreht

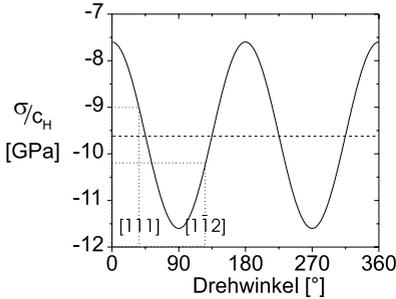


Abbildung 5.2: Spannungen in einer epitaktischen (110)-orientierten Nb-Schicht in lateralen Richtungen. Sie liegen richtungsabhängig zwischen $-7.6 \text{ GPa}/c_H$ und $-11.6 \text{ GPa}/c_H$. Die Spannung der texturierten Schicht nimmt den Mittelwert von $-9.62 \text{ GPa}/c_H$. Im isotropen Fall liegt der Wert bei $-7.9 \text{ GPa}/c_H$. (nach Laudahn [LAU98])

und es stellt sich ein mittleres mechanisches Verhalten ein. Für die Berechnung des Verhaltens texturierter Schichten kann somit über die Richtungen gemittelt werden. Im Beispiel der texturierten (110)-Nb-Schicht aus Abb. 5.2 ergibt sich ein mittlerer Wert von $-9,62 \text{ GPa}/c_H$, der dem Wert der polykristallinen Schicht von $-9,75 \text{ GPa}/c_H$ recht nahe kommt. Weitere Daten für Spannungen in texturierten Schichten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. [LAU99, DOR01] Im Falle hexagonaler Schichten (Gd und Y) weichen die Werte der texturierten und der polykristallinen Schicht stärker voneinander ab.¹

Die nach der linearen Elastizitätstheorie berechneten Spannungen und Dehnungen werden experimentell nur in dem Bereich erwartet, in dem sich die Schicht auch linear elastisch verhält. Dies sind vornehmlich die Bereiche geringer lateraler Spannungen. Bei höheren Spannungen, bzw. H-Konzentrationen, wird sich die Schicht verändern, um laterale Spannungen abzubauen. Damit sind die hier berechneten Spannungen und Dehnungen im höheren Konzentrationsbereich als Maximalwerte

¹Die relative Dehnung im Gd-H wurde wie Y-H angesetzt.

anzusehen. Auf die Möglichkeiten des Spannungsabbaus in metallenen Schichten wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

5.1.2 Spannungsabbauende Mechanismen in M-H Schichten

Der Abbau der hohen Spannungen in Metallen kann auf verschiedene Weisen vonstatten gehen: Einerseits kann sich das Metall oberhalb der kritischen Schubspannung durch Versetzungsbildung und -bewegung plastisch verformen. Andererseits kann aber auch eine spannungsinduzierte Diffusion einsetzen, die über Korngrenzen oder das Kornvolumen geht und zu einer Änderung der Kornmorphologie führt. [HAA94] Der zweite Mechanismus ist bevorzugt im nano- bzw. mikrokristallinem Schichtgefüge möglich, der erste Mechanismus kann dagegen in jeder metallenen Schicht auftreten. Durch Phasenumwandlungen, bzw. die Vermeidung von Phasenumwandlungen in Legierungsschichten kann es zu einem dritten spannungsabbauenden Mechanismus kommen. Die drei Mechanismen werden im Folgenden vorgestellt und auf den Fall der H-beladenen Metallschichten übertragen.

5.1.2.1 Plastische Verformung dünner haftender Schichten

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgenommenen Überlegungen zeigen, dass bei der Wasserstoffaufnahme hohe Druckspannungen im GPa-Bereich entstehen können. Diese Spannungen liegen weit über der kritischen Schubspannung des jeweiligen Metalls, bei der plastische Verformung einsetzt.

Im folgenden Abschnitt soll eine Möglichkeit zum Auftreten von Versetzungen bei der H-Absorption in Metallschichten diskutiert werden, die zur plastischen Verformung des Metalls führt: das H-induzierte Auftreten von Fehlpassungsversetzungen zwischen Schicht und Substrat.

5.1.2.1.1 H-induzierte Fehlpassungsversetzungen Beim Schichtwachstum von Schichten mit einer Gitterfehlpassung zum Substrat treten oberhalb einer kritischen Schichtdicke d_c Fehlpassungsversetzungen auf. Diese kritische Schichtdicke wurde bereits 1963 in einer Gleichgewichts-Theorie von van der Merwe [MER63] und später von Matthews und Blakeslee [MAT74, MAT75] bzw. Matthews [MAT75a] berechnet. Während van der Merve das Auftreten von Versetzungen über eine energetische Gleichgewichtsbetrachtung berechnet, finden Matthews und Koautoren eine analoge Beziehung über die Berücksichtigung der auf eine vorhandene durchstoßende Versetzung wirkende Kraft, die bei Überschreiten eines Gleichgewichtswertes zu gleiten beginnt.² Dieses Modell lässt sich auf die Versetzungentstehung in H-beladenen Schichten übertragen und soll daher kurz skizziert werden.

Treten zwischen der Schicht und dem Substrat Spannungen auf, so liefern diese einen Beitrag zur elastischen Verzerrungsenergiedichte (pro Fläche) e_{el} . Dieser energetische Beitrag nimmt linear mit der Schichtdicke d zu.

$$e_{el} = M \cdot d \cdot \epsilon^2 \quad . \quad (5.20)$$

²Einen guten Überblick hierzu geben die Übersichtsartikel von Nix [NIX89] und Jain et al. [JAI97].

M ist hier der Biaxialmodul, mit $M = E/(1 - \nu)$ für isotrope Systeme. Daher wird es oberhalb einer kritischen Schichtdicke energetisch günstiger sein, in periodischem Abstand L Versetzungen einzubauen, deren Energiedichte logarithmisch verläuft[HAA94]

$$e_{Vers} = \frac{Gb^2}{4\pi(1 - \nu)L} \frac{2}{L} \ln\left(\frac{\beta d}{b}\right) \quad (5.21)$$

G ist in diesem einfachen Modell der Schermodul der Schicht und des Substrates, die gleich sein sollen; durch die numerische Konstante β der Größe 1 werden Beiträge des Versetzungskerns berücksichtigt. Der energetische Beitrag der Versetzung wird ebenfalls durch die Schichtdicke d kontrolliert, indem sie das Spannungsfeld abschneidet. Die Gesamtenergiedichte dieser zwei Komponenten beträgt somit

$$e_{pl} = Md \left(\epsilon - \frac{b}{L}\right)^2 + \frac{Gb^2}{4\pi(1 - \nu)L} \frac{2}{L} \ln\left(\frac{\beta d}{b}\right) \quad (5.22)$$

Die Ableitung nach dem reziproken Abstand der Versetzungen $\delta e/\delta(1/L)$ wird zu Null gesetzt und liefert so eine Beziehung für die minimale Energiedichte. Hieraus kann die kritische Filmdicke d_c bestimmt werden, indem $b/L=0$ (d.h. $L \rightarrow \infty$) gesetzt wird:

$$d_c = \frac{Gb}{4\pi(1 - \nu)M\epsilon} \ln\left(\frac{\beta d_c}{b}\right) \quad (5.23)$$

$$= \frac{b}{\epsilon} \frac{1}{8\pi(1 + \nu)} \ln\left(\frac{\beta d_c}{b}\right) \quad (5.24)$$

mit $E = 2(1 + \nu)G$. [LAN89] Für Schichtdicken $d < d_c$ ist der elastisch verzerrte Film energetisch stabil, für $d > d_c$ werden Fehlpassungsversetzungen (Misfitversetzungen) eingebaut. Eine Berücksichtigung der jeweiligen geometrischen Verhältnisse in der Schicht und unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften führt zu leicht modifizierten Gleichungen. [NIX89, JAI97] Bei der hier berechneten kritischen Schichtdicke handelt es sich um einen Gleichgewichtswert (GG), der experimentell meist nicht erreicht wird. [NIX89] So führt jede Behinderung der Generation oder der Bewegung des mobilen, gleitenden Parts der Versetzungslinie zu Abweichungen.

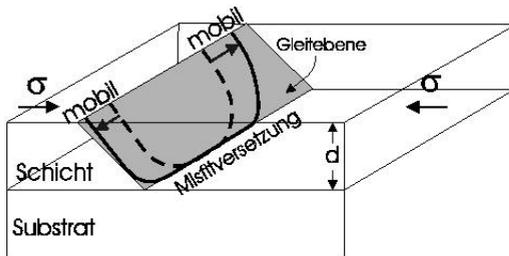


Abbildung 5.3: Schema der Entstehung einer Fehlpassungsversetzung an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Der mobile Teil der Versetzung gleitet auf der Gleitebene und hinterlässt dabei eine Fehlpassungsversetzung nahe der Grenzfläche.

Ein Modell zur Bildung einer Misfitversetzung nach Nix [NIX89] ist in Abb.5.3 schematisch dargestellt. Die mobile Versetzung (mobil) gleitet entlang der Gleitebene und legt dabei eine Fehlpassungs(=Misfit-)versetzung an der Grenzfläche zum

Substrat ab. Die gesamte Versetzungslinie endet dabei an der Schichtoberfläche. Nach Alexander und Haasen [HAA68] ist die Geschwindigkeit v von Versetzungen in Halbleitern thermisch aktiviert und proportional zur Wurzel einer effektiv auf die Versetzung wirkenden Spannung σ_{eff} . Diese Spannung ist bei der kritischen Schichtdicke gerade Null, so dass hier keine Versetzungsbewegung auftritt und damit keine Fehlpassungsversetzung abgelegt wird. Dieser Mechanismus setzt erst bei höheren effektiven Spannungen, d.h. dickeren Schichtdicken ein. In der Nichtgleichgewichtsbehandlung (NGG) werden somit zu höheren Schichtdicken verschobene Kurven erwartet.

Die Modelle für unter definierten Spannungen aufwachsende Schichten verschiedener Dicken können wir nun auf Schichten fester Dicke aber unterschiedlicher Spannungen übertragen.[PUN00] So ergibt sich anstelle der kritischen Schichtdicke zur Erzeugung von Fehlpassungsversetzungen eine kritische Spannung bzw. H-Konzentration zur Entstehung von Versetzungen: In Gl. 5.24 tritt der Misfit δ auf, der nach Gl. 2.1 für freie Schichten proportional zur H-Konzentration ist, $\delta = \alpha_H \cdot c_H$. Nach Einsetzen und Umformen von Gl. 5.24 ergibt sich für die H-induzierte Bildung von Misfitversetzungen

$$c_{pl} = \frac{b}{\alpha_H d} \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \ln\left(\frac{\beta d}{b}\right) \quad , \quad (5.25)$$

eine reziproke Abhängigkeit der kritischen H-Konzentration c_{pl} , oberhalb der Versetzungen energetisch stabil sind, von der jeweiligen Schichtdicke. In dünnen Schichten setzt die plastische Verformung nach Gl. 5.25 bei höheren H-Konzentrationen ein als bei dicken Schichten. Auch hier gilt wieder, dass die experimentell ermittelte Werte oberhalb dieser Gleichgewichtskurve liegen müssen, insbesondere dann, wenn die Versetzungsbewegung durch eine hohe Defektdichte behindert ist. In Schichten, die eine oxidische Deckschicht besitzen, ist diese Einsatzkonzentration ebenfalls zu höheren Werten verschoben.

5.1.2.1.2 Verformung dünner Schichten nanokristallinen Gefüges In dem bisher vorgestellten Modell nach Gl. 5.25 geht nur die Schichtdicke d als die Geometrie begrenzender Parameter ein. Das vorgestellte Modell gilt in dieser Form für epitaktische Schichten ohne Korngrenzen. Wie Arzt formuliert, [ARZ98] ist eine dünne Schicht aber mindestens einer weiteren räumlichen Einschränkung unterworfen: der Korngröße b . Dies ist in Abb. 5.4 schematisch dargestellt. Beide Parameter führen zu

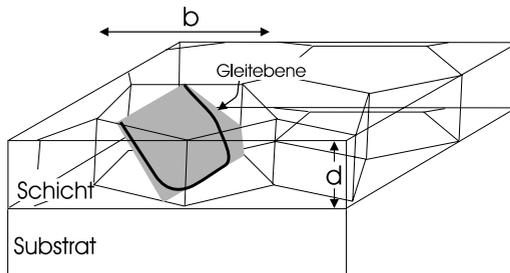


Abbildung 5.4: In nanokristallinen Schichten beeinflusst neben der Schichtdicke d auch die Korngröße b das mechanische Verhalten. Versetzungen (schwarze Linie), die sich auf Gleitebenen bewegen können, stauen sich an Korngrenzen auf.

einer deutlichen Erhöhung der kritischen Schubspannung σ_k einer Schicht, d.h. der

Spannung, bei der plastische Verformung bzw. Versetzungsbildung und -bewegung einsetzt.³ Nach Venkatraman und Bravman [VEN92] lässt sich die kritische Schubspannung einer Schicht mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\sigma_{k,\text{Schicht}} = \sigma_k + \frac{C_1}{d^m} + \frac{C_2}{b^n} \quad . \quad (5.26)$$

Hier wird neben dem Einfluss der Schichtdicke d auch die Korngröße b mitberücksichtigt. C_1 und C_2 sind Konstanten, die von der kristallographischen Orientierung der Körner abhängen, [SAN92] σ_k ist die kritische Schubspannung des massiven Metalls. Damit liegt die kritische Schubspannung einer dünnen Schicht weit über der des massiven Metalls. Für ca. 100 nm dünne Blei-Schichten wird eine kritische Schubspannung von 500 MPa gefunden, während der Wert des massiven Metalls bei 70 MPa liegt. [KUA82] Bei Aluminium (200 nm) erhöht sich der Wert von 200 MPa auf 400 MPa. [DOE86] Untersuchungen an Wolframoxid-passivierten Gold-Schichten zeigen einen Anstieg der kritischen Schubspannung von 70 MPa (2.5 μm) auf 350 MPa (500 nm). [LEU00]

Der Exponent n der Korngröße b wird zwischen $n=0.5$ und 1 angegeben. Die inverse Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Wurzel ($n=0.5$) der Korngröße ist für polykristalline Metalle als Hall-Petch-Beziehung bekannt und resultiert aus der Passierspannung, die benötigt wird, um eine Versetzung auf einem verkippt oder verdreht orientierten Gleitsystem im benachbarten Korn anzuwerfen. Arzt [ARZ98] beschreibt, dass die Hall-Petch- Beziehung für Korngrößen nicht mehr gelten kann, bei denen ein einzelner Versetzungsring nicht mehr in das Korn passt. Für Cu sind dies Korngrößen unter 50 nm. [ARZ98]

Eine inverse Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Schichtdicke d , d.h. $m = 1$, ergibt sich nach Freund und Nix aus dem im vorigen Abschnitt vorgestellten Versetzungsmodell. [NIX89] Leung und Nix erwarten Abweichungen vom Exponenten $m = 1$ nur für Schichten, bei denen zusätzliche Relaxationsmechanismen möglich sind. [LEU00] Ihre Untersuchungen an Wolframoxid-passivierten Gold-Schichten stützen ebenfalls den Exponenten $m = 1$, wie auch die Messungen von Venkatraman und Bravman (für Al-Schichten). [VEN92]

Thompson [THO93] beschreibt die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung nanokristalliner Schichten mit einem Versetzungsmodell, wonach sich die kritische Schubspannung aus der Arbeit ergibt, die zur Ablage von Versetzungslinien entlang des Bodens und der Seiten des Korns benötigt wird. In Thompsons Modell ergibt sich, neben der inversen Abhängigkeit von der Schichtdicke ($m = 1$), auch eine inverse Abhängigkeit von der Korngröße ($n = 1$). Mit Berücksichtigung eines Faktors 2 beschreibt das Nix-Thompson-Modell [LEU00] den Trend experimenteller Werte gut, die Absolutwerte liegen allerdings zu niedrig. [LEU00]

Abschließend lässt sich sagen, dass sowohl die Korngröße als auch die Schichtdicke die kritische Schubspannung von nanoskaligen Systemen gegenüber massiven Proben zu höheren Werten verschieben werden. Insbesondere wird eine kleine Korngröße den Einsatzpunkt der H-induzierten plastischen Verformung von Schichten zu

³Eine Diskussion über die verschiedenen Einflussgrößen bei der plastischen Verformung dünner Schichten nanokristallinen Gefüges kann z.B. in dem Übersichtsartikel von Arzt [ARZ98] gefunden werden.

größeren H-Konzentrationen verschieben. Ist die Korngröße klein im Vergleich zur Schichtdicke, kann dieser Term das Verformungsverhalten der Schicht bestimmen.

5.1.2.2 Diffusionskriechen nanokristalliner Schichten

In nanokristallinen Metallen kann aufgrund der hohen lateralen biaxialen Spannungen eine Diffusion der Metallatome in vertikaler Richtung stattfinden, was als Diffusionskriechen bezeichnet wird.[ARZ98] Dabei diffundieren Atome in Korngrenzbe-
reichen unter Kompressionsspannung in solche unter Zugspannung (Coble-Kriechen [COB79]). Diesen Prozess zeigt Abb. 5.5 schematisch. In die hierfür benötigten

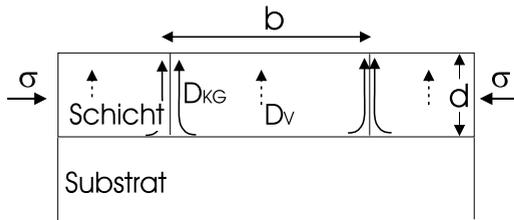


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Diffusionskriechens nanokristalliner Schichten unter Kompressionsspannungen σ . Atomtransport findet unter Korngrenzdiffusion (D_{KG}) und Volumendiffusion (D_V) statt.

Spannung geht die Korngröße mit b^3 ein. Wird auch der Teil der Atome mitberücksichtigt, die unter Volumendiffusion kriechen (Nabarro-Herring-Kriechen [NAB48, HER50]), tritt eine quadratische Abhängigkeit (b^2) von der Korngröße auf. Auch hier sind für sehr kleine Korngrößen wieder Abweichungen zu erwarten, wenn der einzelne atomare Schritt berücksichtigt wird.[ARZ98] Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass Kriechprozesse für nanokristalline Metalle sehr geringer Korngröße einen wichtigen Stellenwert einnehmen sollten. Da Kriechprozesse diffusionskontrolliert (Diffusionskonstante des Wirtsmetallatoms) sind, wird hier eine starke Zeitabhängigkeit im Relaxationsprozess erwartet. Da Körner in dünnen Schichten zumeist säulenförmig wachsen, wird erwartet, dass beim Coble-Kriechen ein Diffusionsstrom entlang der Korngrenzen zur Probenoberfläche stattfindet. Sobald die Atome die freie Oberfläche erreichen, sind sie keiner Spannung mehr ausgesetzt, womit die treibende Kraft für den Diffusionsstrom wegfällt. In diesem Fall sollten sich somit entlang der Korngrenzen Säume bilden und die Schichtoberfläche sollte rau werden.

5.1.2.3 Phasenumwandlungen und Schichten

Treten in der Schicht Phasenumwandlungen auf, können weitere Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat entstehen, wenn die Phasen unterschiedliche Ausdehnungen zeigen. Solche Spannungen spielen z.B. bei der martensitischen Umwandlung dünner haftender Co-Filme eine wichtige Rolle. Hesemann et al.[HES00] konnten zeigen, dass Zugspannungen die martensitische Umwandlung in 200 nm dünnen Co-Schichten verhindern. In 2 μm dicken Co-Schichten findet die Umwandlung dagegen statt. D.h., im Falle dünner Schichten kann es durch Spannungen zu einer deutlichen Verschiebung von Phasengleichgewichten kommen.

Im Falle der Hydridbildung tritt eine Umwandlungsdehnung ϵ_{phu} lokal am Ort des Hydrides auf. Bei massiven Metallen kann die lokale Spannungszunahme durch Emission von extrinsischen Versetzungsringen in die Matrix abgebaut werden, wie

Schober [SCH73] oder Makenas und Birnbaum [MAK80] am Beispiel von Nb-H gezeigt haben. Eine von Makenas und Birnbaum publizierte elektronenmikroskopische

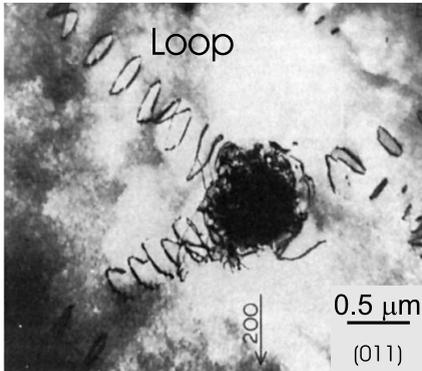


Abbildung 5.6: Elektronenmikroskopische Aufnahme von H-beladenem massiven Nb, aufgenommen bei tiefen Temperaturen. In der α -Matrix befindet sich eine Hydridausscheidungen (dunkel sichtbar durch ein Versetzungsknäuel). Vom Hydrid aus werden extrinsische Versetzungsringe (Loop) mit $b=a/2\langle 111 \rangle$ emittiert. Diese sind als dunkle Schlaufen im Bild zu sehen.(aus Makenas und Birnbaum [SCH73])

Aufnahme einer Nb-H-Probe ist in Abb.5.6 wiedergegeben. In den dunkel abgebildeten runden Gebieten befinden sich Hydridausscheidungen. Von diesen Orten aus sind in $\langle 111 \rangle$ -Gleitrichtungen auf (110) Gleitebenen extrinsische Versetzungsloops (Zwischengitterebenen mit Nb-Atomen, die durch Stufenversetzungen berandet sind) mit Burgersvektor $b=a/2\langle 111 \rangle$ in die Matrix emittiert worden, um lokale Spannungen an den Ausscheidungen abzubauen. In haftenden Schichten wird eine Hydridbildung sowohl zu Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat führen als auch zu Spannungen zwischen dem Hydrid und der Matrix. Inwieweit die Entmischung durch solche Spannungen beeinflusst ist, soll am Beispiel von Nb-H-Schichten untersucht werden.

5.2 Gering auf dem Substrat haftendes System

Wird die Schicht auf einem Substrat deponiert, zu dem es eine geringe Haftung besitzt, können die auftretenden Spannungen zum Ablösen der Schicht führen. Überschreitet die laterale Spannung die Haftspannung bzw. die Adhäsionsenergie, findet Rissbildung zwischen der Schicht und dem Substrat statt. In den Frühstadien werden oftmals interessante Rissmorphologien makroskopischer Größe gefunden, u.a. sogenannte 'telephone-cords', 'undulated buckles' oder 'wormlike blisters'. Solche Morphologien sind in der Vergangenheit an Schichten untersucht worden, die durch Unterschiede in der thermischen Ausdehnung von Schicht und Substrat oder andere zu hohe intrinsische Spannungen vom Substrat abplatzen.[MAT81, GIL84, GIO97, EYM93, COL00, COU00] Theoretische Modelle zur Rissausbreitung, die das komplexe Problem zu beschreiben suchen und Berechnung stabiler Morphologien liegen ebenfalls vor.[MAT81, GIL84, YU91, AUD99] Vom Auftreten regelmäßiger makroskopischer Muster bei der Wasserstoffbeladung dünner Schichten berichteten Zabel et al. 1999.[SON99a, SON99]

Das Auftreten eines lokalen Risses zwischen Schicht und Substrat soll im Folgenden wieder aus einer Energiebilanz hergeleitet werden. Wird die Haftspannung überschritten, ist es für das Schicht/Substrat-System energetisch günstiger, einen

Risskeim zu bilden. Dies ist in Abb.5.7 dargestellt. In Teilbild a) ist die kritische

a)



b)

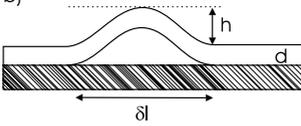


Abbildung 5.7: Schema einer sich unter Spannungen lokal vom Substrat lösenden Schicht der Dicke d . Überschreiten die lateralen Spannungen die Haftspannung, wölbt sich die Schicht im Bereich δd mit der Höhe h vom Substrat.

Haftspannung noch nicht erreicht und die Schicht sitzt unter Spannungen (Spannung σ) auf dem Substrat. Die in dem Volumen (Dicke d , Tiefe t , Breite δl) gespeicherte elastische Energie beträgt nach Gl. 5.20

$$E_{el} = \frac{E}{1-\nu} \epsilon^2 \cdot d \cdot \delta l \cdot t \quad . \quad (5.27)$$

Bei Ablösen des Films und Rissbildung, Teilbild b), kann in dem Bereich δl Verzerungsenergie abgebaut werden, indem sich die Schicht ausdehnt. Die Haftungsenergie $E_{ad} = \gamma \cdot \delta l \cdot t$ wird in dem Bereich abgebaut. Mit diesen beiden Ansätzen kann eine Art Griffith-Kriterium für das Ablösen der Schicht aufgestellt werden: Für die Änderung der Gesamtenergie ΔE_{ges} des Schicht/Substrat-Systemes gilt

$$\Delta E_{ges} = E_{el} - E_{ad} = \left(\frac{E}{1-\nu} \epsilon^2 \cdot d - \gamma \right) \cdot \delta l \cdot t \quad . \quad (5.28)$$

Die kritische Spannung kann über $\Delta E_{ges} = 0$ gewonnen werden. Treten zudem noch intrinsische Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat hinzu, so gilt

$$\Delta E_{ges} = E_{el} - E_{el}^o - E_{ad} = \left(\frac{E}{1-\nu} \epsilon^2 \cdot d - w^o \cdot d - \gamma \right) \cdot \delta l \cdot t \quad . \quad (5.29)$$

Hieraus ergibt sich für die kritische Dehnung ϵ^*

$$\epsilon^* = \sqrt{\frac{1-\nu}{E} \left(\frac{\gamma}{d} + w^o \right)} \quad . \quad (5.30)$$

Die kritische Dehnung ist invers proportional zur Wurzel der Schichtdicke, d.h. in dünnen Schichten sollten Risse erst bei größeren Spannungen entstehen, sofern w^o gleich ist. Für das Quadrat der kritischen H-Konzentration c^* folgt

$$c^{*2} = \frac{1-\nu}{E} \left(\frac{\gamma}{\alpha_H^2 \cdot d} + \frac{w^o}{\alpha^2} \right) \quad (5.31)$$

oberhalb derer sich die Schicht vom Substrat löst. c^{*2} ist proportional zur reziproken Schichtdicke. Eine Auftragung des Quadrates der kritischen Konzentration

über der reziproken Schichtdicke ergibt demnach eine Gerade mit der Steigung $(1 - \nu)\gamma/(E\alpha^2)$, woraus die Adhäsionsenergie⁴ γ bestimmt werden kann.

Durch die mit der interstitiellen Lösung des Wasserstoffs in der metallenen Schicht verbundene Volumenausdehnung nach Gl 2.1 kann die laterale Spannung zwischen Schicht und Substrat kontinuierlich erhöht werden. Lokale Inhomogenitäten bei der Hydridausscheidung können dabei vernachlässigt werden, da sie in den nanokristallinen Schichten auf der Mikrometer-Skala zu finden sind.[BOR00, PUN00] In den Schichten stellt sich somit ein mittlerer Spannungszustand ein, der die Schichtablösung bewirkt. Damit kann aus solchen Messungen die Adhäsionsenergie ermittelt werden. Verformt sich die Schicht vor dem Ablösen nicht plastisch, kann die Proportionalität α_H als Konstante angenommen werden (vgl. Tab. 5.1). Ansonsten ist α_H eine Funktion der H-Konzentration, welche durch unabhängige Messungen bestimmt werden muss.

Für Nb-Schichten auf Polycarbonatsubstraten haben wir die Dickenabhängigkeit der kritischen Konzentration bereits nachweisen können. Bei einer 200 nm dicken Nb-Schicht waren bereits zu Beginn der Untersuchung Ablösebereiche vorhanden, während eine 100 nm Schicht bei 0,1 H/Nb und eine 30 nm Nb-Schicht erst bei 0,2 H/Nb Ablösebereiche zeigte. In der oben erwähnten Auftragung findet sich die in Abb. 5.8(a) gezeigte Gerade. Aus der Steigung ergibt sich eine Adhäsionsenergie γ von 0,7 J/m². Abb. 5.8(b) zeigt die funktionale Abhängigkeit in Auftragung über der Schichtdicke. Die nach Gl. 5.31 ermittelte Abhängigkeit beschreibt die Messwerte gut. Dieser Wert liegt in der Größenordnung üblicher Adhäsionsenergien, ist aber geringer als die von Gille und Rau [GIL84] publizierten Werte für Kohlenstoff-Schichten auf Quarz (4 - 7 J/m²) oder Eymerys [EYM93] Wert für eine bcc-Stahlschicht auf fcc-Stahl (2 - 5 J/m²), was aufgrund der besonderen Metall-Polymer-Grenzfläche auch zu erwarten ist. Coupeau et al. [COU00] geben für Ni-Filme auf Polycarbonat-Substraten eine erstaunlich hohe Adhäsionsenergie von 6.3 J/m² an, die auf eine starke Durchmischung an der Grenzfläche deuten. Faupel et al. [FAU99] weisen darauf hin, dass die ermittelten Werte stark von der Grenzflächenvorbehandlung abhängen.

Sich bei der Ablösung einstellende Oberflächenmorphologien sind in Abbildung 5.9 (a)-(h) am Beispiel einer 100 nm dicken Niobschicht dargestellt, die auf Polycarbonat deponiert wurde. Die verschiedenen Bilder zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichtmorphologie in Aufsicht bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. Die Bilder (a) bis (c) sind bei halber Vergrößerung dargestellt. Bei sukzessiver Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bilden sich oberhalb der Grenzkonzentration, bzw. oberhalb einer kritischen Spannung, Risse zwischen der Schicht und dem Substrat, die in den Bildern als dunkle Linien zu erkennen sind. Diese

⁴Adhäsionsenergien sind schwierig zu bestimmen. Methoden wie das Ablösen einer Schicht vom Substrat unter Zug [OHR92], das Ankratzen [OHR92] oder die von Moody et al. [JUN00] vorgeschlagene Methode, bei der eine Nanoindenterspitze durch Druck, bzw. beim Zurückziehen der Spitze aus der Schicht, die Schicht vom Substrat ablöst, werden hier angewandt. Nach dem hier gezeigten schlagen wir in Ref. [PUN01b] eine neue für viele Schichten anwendbare Methode vor. Dabei wird die zu untersuchende Schicht, die auf dem Substrat haftet, mit Niob und Palladium beschichtet. Anschließend wird eine elektrochemische Wasserstoffbeladung des Niobs durchgeführt, die oberhalb der Haftspannung zum Ablösen des Schichtpakets vom Substrat führt. So können Adhäsionsenergien unterschiedlicher Schichten gemessen werden.

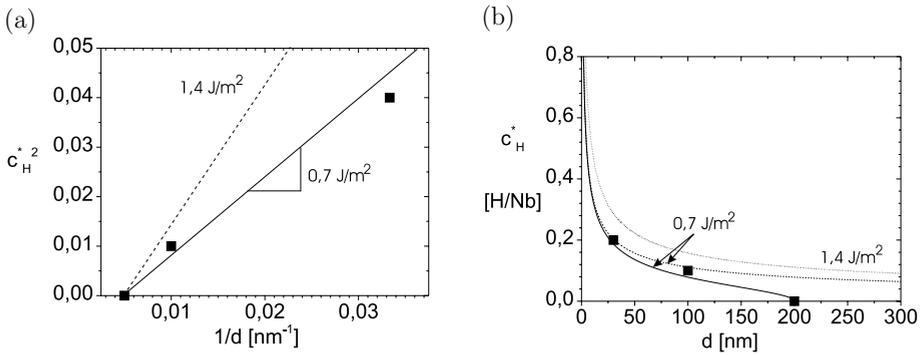


Abbildung 5.8: Dünne Schichten beginnen sich bei einer kritischen Konzentration c^* vom Substrat zu lösen. Für Nb-Schichten auf Polycarbonatsubstraten gemessene Werte sind in den Teilbildern eingetragen (Quadrate). (a) Aus der Auftragung der quadratischen Konzentration c^* über der reziproken Schichtdicke $1/d$ ergibt sich die Adhäsionsenergie $\gamma=0,7 \text{ J/m}^2$ (nach Gl. 5.31 und Daten aus Tab. 5.1). (b) Die H-Konzentration, oberhalb der sich die Schicht vom Substrat löst, nimmt mit der Schichtdicke zu: Dünne Filme halten größeren Spannungen stand. Miteingezeichnet sind die Abhängigkeit nach Gl. 5.31 mit $\gamma=0,7 \text{ J/m}^2$ unter Berücksichtigung intrinsischer Spannungen (Linie), sowie ohne Berücksichtigung intrinsischer Spannungen (gestrichelt). Zusätzlich dargestellt ist der Verlauf mit der über Gl. 5.32 bestimmten Adhäsionsenergie von $\gamma = 1,4 \text{ J/m}^2$, (punktiert).

Risslinien breiten sich unabhängig von der Kornstruktur aus, die mit einer Ausdehnung von ca. 100 nm weit unter der Größe der hier dargestellten Strukturen liegt. Scharfe Richtungsänderung der Risslinien führen zur Spannungsreduktion in beiden lateralen Richtungen. Mit steigender Wasserstoffkonzentration nimmt die zweidimensionale Dichte dieser Risslinien zu. Gleichzeitig verbreitern sich die Profile der Risslinien, wie in Abb. 5.9 dargestellt. [PUN01a] Eine genaue Betrachtung der Formen dieser Risse zeigt, dass sich Risse nicht, wie momentan in der Literatur allgemein angenommen [GIO97, AUD99, PEY00], direkt in kleinen Wellen ausbreiten, sondern dass gerade Linien die Vorstufen solcher Wellen darstellen. Erst in späteren Stadien nehmen die Risse Wellenform an.⁵

Aus der Rissmorphologie kann ebenfalls die Adhäsionsenergie γ zwischen der

⁵Diese Wellenform zeigt sich in Abb. 5.9 d)-f) bei nicht zu hoher Rissdichte. Yu und Koautoren haben für die sinusförmige Wellenstrukturen eine charakteristische stabile Morphologie minimaler elastischer Energie berechnet, bei denen die Wellenlänge λ mit der Ablösebreite δl des Risses in einem festen Verhältnis $\lambda/\delta l = 1,7$ steht. [YU91] Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit hier gefundenen Werten (zwischen 1,6 und 2,9). Nach Berechnungen von Audoly [AUD99] ist ein Übergang (für Schichten mit einer Poissonzahl größer als 0,256) von einem geradlinig berandeten Hügel zum antisymmetrischen wellenförmigen Hügel (sinusförmige Welle) zu erwarten, wenn die Breite der Hügel zunimmt. Eine solche Verbreiterung wird während der H-Beladung der Schichten gefunden. [PUN01c] Damit scheinen die Berechnungen von Audoly den Übergang der Rissmorphologie bereits gut zu beschreiben. Vertiefende Untersuchungen hierzu sind geplant.

Schicht und dem Substrat bestimmt werden. Nach Gille und Rau [GIL84] gilt

$$\gamma = \left(\frac{6}{5}\right)^2 \left(\frac{Ed}{1-\nu^2}\right) \left(\frac{h}{\delta l}\right)^4 \left[1 + \left(\frac{5}{3}\right)^2 \left(\frac{d}{h}\right)^2 \left(1 - \frac{25}{12} \cdot \left(\frac{d}{h}\right)^2\right)\right] \quad (5.32)$$

mit der Rissbreite δl , der Schichtdicke d und der Ablösehöhe h des Gebietes. Aus der Rissmorphologie (interferenzmikroskopische Aufnahme in Abb.5.10, $\delta l=7,3 \mu\text{m}$, $h=0,69\mu\text{m}$) ergibt sich für Nb auf Polycarbonat eine Haftspannung von 1,4 (+1,5 -0,7) J/m². Dieser Wert liegt im Bereich des über Gl. 5.31 bestimmten. Aufgrund der Abhängigkeit des so bestimmten Wertes vom Verhältnis ($h/\delta l$) in der vierten Potenz müssen h und δl sehr genau bestimmt werden können.⁶

Die abgelösten Bereiche zeigen ein charakteristisches Höhen-zu-Ausdehnungsverhältnis $h/\delta l$, aus dem sich die in der Schicht aufgebauten lateralen Spannungen σ vor dem Ablösen vom Substrat bestimmen lassen. Nach geometrischen Überlegungen von Matuda et al. [MAT81] ergibt sich die Spannung σ aus

$$\sigma = \frac{E \frac{\pi^2 h^2}{4 \delta l}}{l + \frac{\pi^2 h^2}{4 \delta l}} \quad (5.33)$$

Mit den interferenzmikroskopisch gewonnenen Daten ergibt sich für die 100 nm Nb-Schicht auf Polycarbonat eine Spannung von -2,1 GPa. Die zugehörige H-Konzentration beträgt 0,18 H/Nb. Diese hohe Spannung liegt im Bereich der Spannungen, die mittels Substrat-Krümmungsmessungen bei der Beladung von Nb Schichten auf Saphir- bzw. Si-Substraten gefunden werden.[LAU99] Damit können auch bei Schichten mit geringer Adhäsionsenergie hohe H-induzierte Spannungen auftreten. Nach der H-Beladung vorhandene Ablösemuster sind demnach kein Beweis für den fehlenden Einfluss lateraler Spannungen. Dies steht im Gegensatz zu der Annahme von Song et al. [SON99], die das zum Skalenverhalten passende Verhalten einer Nb-Schicht auf Mica als Beweis für einen reinen Dickeneinfluss gewertet haben.

Die auftretenden Risskeimmorphologien sind von der Schichtdicke abhängig. Die Morphologien von zwei verschiedenen dicken Nb-Schichten in vergleichbaren Stadien sind in Abbildung 5.11 dargestellt. In 10 nm dünnen Schichten bilden sich viele tellerförmige Keime (dunkle Punkte) nahezu runden Querschnitts. In dickeren Nb-Schichten (100nm, 200 nm) sind die Keime dagegen gestreckt. Dies kann qualitativ damit erklärt werden, dass bei den dünneren Schichten die gespeicherte Biegeenergie des abgelösten Bereiches vernachlässigt werden kann, wie wir es auch bisher getan haben. Es gibt viele Keime und ihre Ausrichtung ist relativ ungerichtet. In dickeren Schichten wird dieser Beitrag⁷ relevant und führt zu einer Ausrichtung der Risse in bestimmte, einmal eingeschlagene Richtungen.⁸ Bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bilden sich einseitige Verdickungen, die zu Tripelpunkten werden, an denen sich senkrecht zur vorhandenen Filmaufwerfung neue Risslinien ausbreiten (Abb. 5.9 (d)-(h)). So wird das Risslinienetz feiner.

⁶Eine Messungenauigkeit von $\delta\delta l=0,5 \mu\text{m}$ und $\delta h=0,07\mu\text{m}$ führt zu einem Fehler von 1,4 J/m² +1,5 J/m² bzw. -0,7 J/m². Die experimentellen Werte von h und δl sind oft mit solch großen

Durch Rissbildung zwischen Schicht und Substrat können in der Schichtebene auftretende Spannungen ebenfalls effektiv abgebaut werden. Die abgelösten Schichten verhalten sich in dem Bereich quasi-frei. Dickere Schichten sollten durch die Verbiegung allerdings eine höhere Versetzungsdichte als die Schichten vor der Wasserstoffaufnahme besitzen. Untersuchungen solcher quasi-freien Schichten sollten den Einfluss lateraler Spannungen auf das Phasendiagramm dünner Schichten zeigen.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass hohe H-induzierte Spannungen in haftenden Schichten auftreten sollten, die im GPa-Bereich liegen. Zu hohen Spannungen können Schichten durch verschiedene Mechanismen begegnen: Sie können sich plastisch verformen oder ihre Kornmorphologie durch Diffusionskriechen ändern. Im Falle geringer Haftung zum Substrat können sich Schichten auch vom Substrat lösen.

Fehlern anzusetzen, wodurch die so gewonnenen Adhäsionsenergien stark fehlerbelastet sind.

⁷Die gespeicherte elastische Energie ist proportional zur Schichtdicke.

⁸Diese Richtungen sind nicht an Gittersymmetrien oder Korngrenzrichtungen gekoppelt.

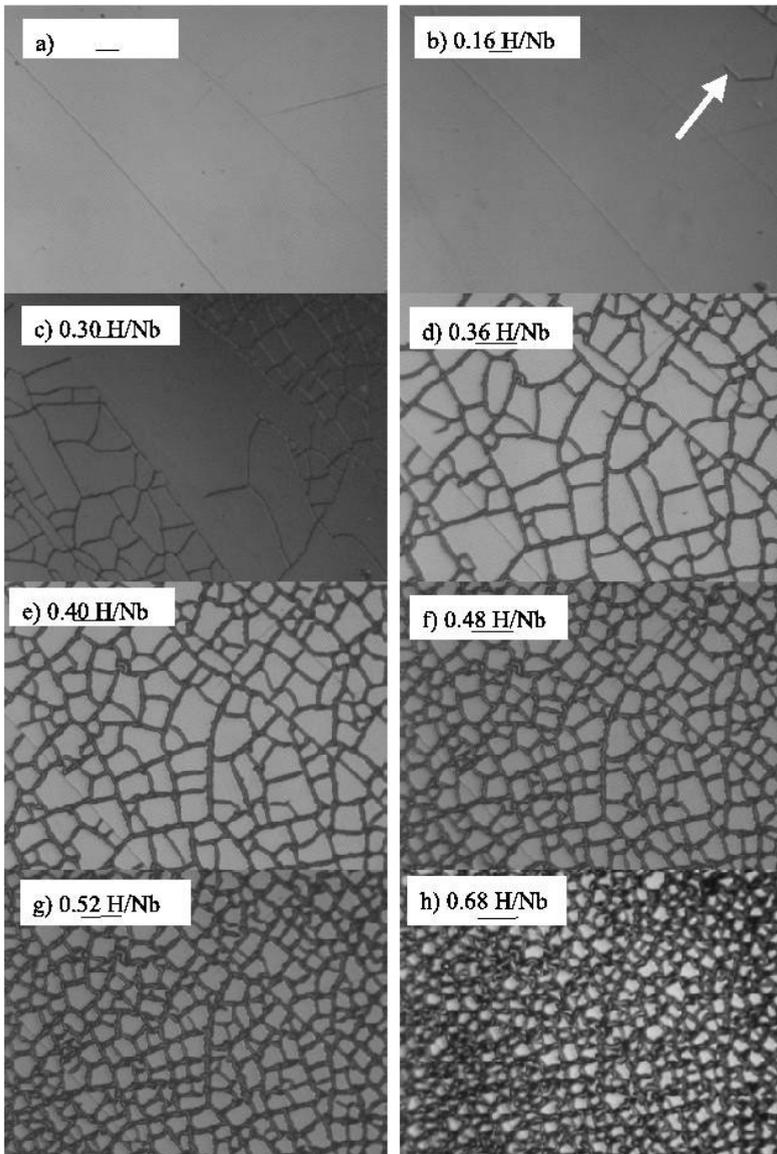


Abbildung 5.9: Lichtmikroskopische Aufnahme typischer Oberflächenmorphologien, die bei der H-Beladung einer 100 nm dicken Nb (mit 20 nm Pd-Schutzschicht oben und unten) entstehen, die auf 250 μm Polycarbonat deponiert wurde. Dunkle Gebiete sind von Substrat abgelöst. Von a-h nimmt die H-Konzentration im Nb zu (schwarzer Balken=100 μm). [PUN01a]

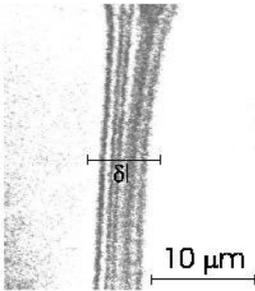


Abbildung 5.10: Höhenprofil eines geraden Ablösebereiches aufgenommen mit dem Interferenzmikroskop. Die Nb-Schicht wellt sich nach oben, wie in Abb.5.7 gezeigt. Zwischen zwei hellen Linien liegen 275 nm Höhendifferenz.

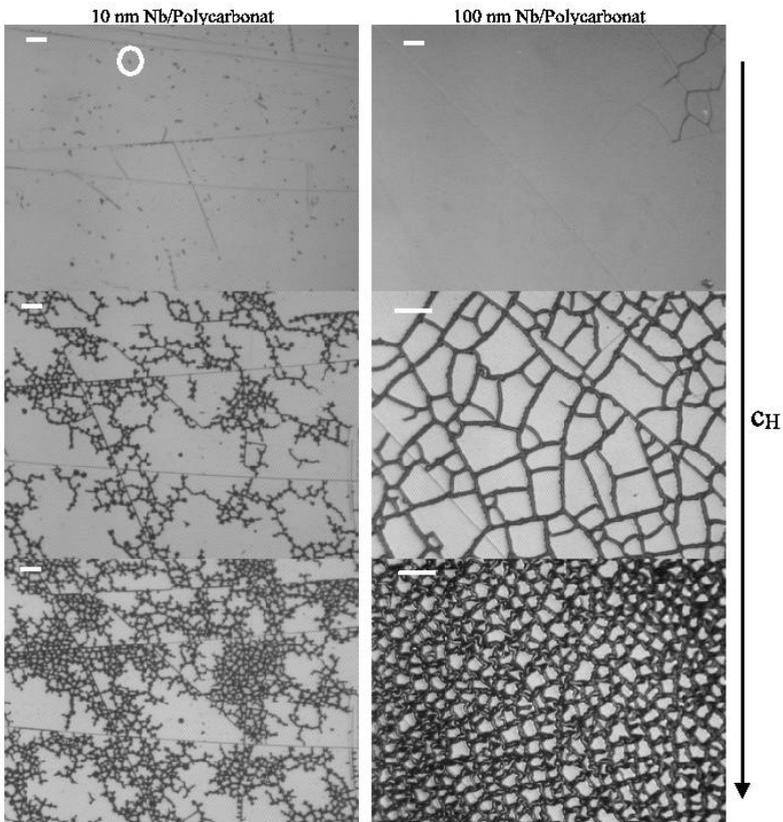


Abbildung 5.11: Bei der Rissbildung entstehende Oberflächenmorphologien einer 10 nm und einer 100 nm Nb-Schicht im Vergleich. Die 10 nm Schicht bildet kleine tellerförmige Ablösebereiche, während bei der 100 nm Schicht gestreckte Ablösebereiche entstehen (weißer Balken= $100\mu\text{m}$). [PUN01a]

6 Wasserstoff in dünnen Schichten

Die in der Einleitung an dünnen M-H-Schichten gefundenen Effekte sind deutliche Hinweise auf das veränderte Verhalten dünner Schichten im Vergleich zum massiven M-H-System. Die angesprochenen Differenzen zeigen aber auch, dass die Ergebnisse der unterschiedlichen Gruppen zum Teil stark voneinander abweichen. Es soll nun versucht werden, Bausteine für ein einheitliches Bild der Interpretation verschiedener M-H-Schichtsysteme zu finden, die möglicherweise auch einige der unterschiedlichen Ergebnisse zusammenführt.

In unseren Untersuchungen haben wir uns auf die folgenden Eigenschaften konzentriert, die Aufschluss über allgemeine Einflussparameter geben können:

- die Mikrostruktur der Schichten direkt nach der Herstellung (am Beispiel von Nb-Schichten);
- H-induzierte laterale Spannungen und Dehnungen (am Beispiel von Nb-H, Pd-H und Y-H);
- H-induzierte Oberflächenmodifikationen (am Beispiel von Nb-H und Gd-H).

Durch den Vergleich der Ergebnisse verschiedener M-H-Schichtsysteme (Nb-H, Pd-H, Y-H, Gd-H) wird versucht, ein möglichst einheitliches Bild zu entwickeln. In diesem Kapitel erfolgt daher eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse zu diesem Teilgebiet. Weitere Details können unseren Veröffentlichungen zu M-H Schichten ([LAU99, LAU99a, BIC98, PUN00, PUN01a, PUN01a, PUN01b, DOR01, DOR01a]) entnommen werden. Im Folgenden sollen zunächst Eigenschaften von Schichten nach der Herstellung (am Beispiel von Nb-Schichten) betrachtet werden.

6.1 Nb-H-Schichten: Mikrostruktur

Um das Verhalten unterschiedlich deponierter Schichten zu untersuchen, sollen Nb-Schichten, die mit (a) Elektronenstrahlverdampfen bei 20°C, (b) Elektronenstrahlverdampfen bei 900°C sowie (c) Laserdeposition (bei 20°C) hergestellt worden sind, verglichen werden.¹

Wie Abb. 6.1 im Überblick darstellt, zeigen alle unterschiedlich deponierten Nb-Schichten nach der Herstellung eine [110]-Textur senkrecht zur Schichtebene. Die

¹Die laserdeponierten Schichten wurden von Störmer und Krebs hergestellt. Die bei 300 K aufgedampften Schichten wurden mit Unterstützung von Gimbel am I Physikalischen Institut der Universität Göttingen deponiert. Die bei 900°C elektronenstrahlverdampften Schichten stellte uns T. Wagner vom Max-Planck-Institut in Stuttgart zur Verfügung. Sputterdeponierte Schichten sind in einer eigenen Anlage hergestellt worden.

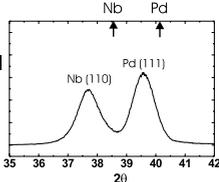
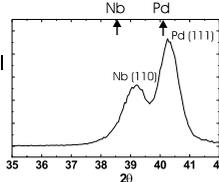
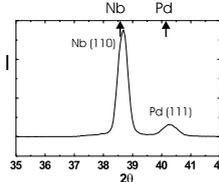
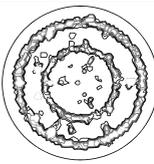
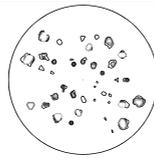
Methode	Laserdeposition	Aufdampfen	Aufdampfen
T _{Dep} , p _{Dep} E [eV]	20°C, 10 ⁻⁹ mbar 10 - 100 eV	20°C, 10 ⁻⁹ mbar 1 eV	900°C, 10 ⁻¹⁰ mbar 1 eV
Diffraktogramm (Cu Kα)			
Texturierung Spannung	(110)-Textur starke Kompression	(110)-Textur Dilatation	(110)-Textur geringe Dilatation
[311]-Polfigur laterale Kornorientierung	 alle Orientierungen	wie laserdeponiert alle Orientierungen	 [110]Nb [1120] Al2O3
Gefüge	Nanokristall 20 nm	Nanokristall ≈ Schichtdicke	Einkristall

Abbildung 6.1: Überblick über die Struktur verschieden deponierter Nb-Schichten (200 nm): laserdeponiert und elektronenstrahlverdampft bei 20°C sowie elektronenstrahlverdampft bei 900°C. Die bei 20 °C hergestellten Schichten sind nanokristallin (110)-texturiert, die bei 900 °C deponierten Schichten sind mit (110)-Epitaxie aufgewachsen.

Schichten unterscheiden sich in ihrer Orientierung in der Schichtebene: bei 20 °C laserdeponierte bzw. elektronenstrahlverdampfte Schichten zeigen in der Polfigur ein Ringmuster, d.h. eine stochastische Kornorientierung in der Schichtebene. Bei hohen Temperaturen hergestellte Schichten zeigen in der Polfigur die für epitaktische Schichten typischen Reflexe. Die Diffraktogramme der Schichten zeigen jeweils den (110)-Nb Reflex und den (111)-Pd-Reflex. Die Diffraktogramme sind in as-prepared Zustand deutlich verschieden: die laserdeponierte Schicht zeigt stark zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe, sie steht somit im as-prepared Zustand unter lateraler Kompression. Krebs et al. [KRE99] messen in laserdeponierten Schichten Kompressionsspannungen von - 2 GPa. Das Korngefüge ist nanokristallin mit Korngrößen um 20 nm.[KRE99, KRE01] Elektronenstrahlverdampfte Schichten stehen unter geringen Zugspannungen. Die Korngröße von bei 20°C deponierten Schichten entspricht etwa der Schichtdicke. Die epitaktischen Schichten zeigen gegenüber freiem Nb kaum verschobene Reflexe. Sie sind folglich nach der Herstellung relativ spannungsfrei. Grier et al. [GRI00] haben an vergleichbaren Nb-Schichten die Existenz eines spannungsabbauenden Versetzungsnetzwerkes (Abstand der Versetzungen ca. 2,1 nm) nachgewiesen.

6.1.1 Linear elastisches Verhalten

Im Niedrigkonzentrationsbereich zeigen H-beladene Schichten in der Spannungs- und Dehnungszunahme zunächst ein lineares Verhalten, in guter Übereinstimmung mit dem Modell der sich linear elastisch verhaltenden, haftenden Schicht. Die Entwicklung der lateralen Spannungen² zeigt Abb. 6.2(a), die relativen Dehnungen³ sind in Abb. 6.2(b) dargestellt. [LAU99, PUN01a, DOR01a] Die Spannungszunahme (Abb. 6.2(a)) ist in allen Schichten etwas geringer als nach dem linear elastischen Modell⁴ erwartet. Die hier gezeigte laserdeponierte Schicht (LD_{20°C}) zeigt eine Spannungszunahme von $-8,7 \text{ GPa}/c_H$, die elektronenstrahlaufgedampfte (EV_{20°C}) eine Spannungszunahme von $-6,9 \text{ GPa}/c_H$. Die Spannungen in der epitaktischen Schicht nehmen mit $-6,5 \text{ GPa}/c_H$ zu.

Zu geringe Spannungsanstiege sind ein charakteristischer experimenteller Befund in vielen metallenen Schichten. [HUA00] So findet Spaepen für texturierte Cu-, Ag- und Al-Schichten 20 % kleinere Werte. [HUA00] Er führt dies auf Spannungsrelaxation durch Korngrenzen zurück. Ein solcher Korngrenzeinfluss kann die Abweichungen bei nanokristallinen Schichten erklären, nicht jedoch die bei den epitaktischen Schichten gefundenen Abweichungen.

Eine lineare Zunahme der relativen Dehnung mit der Wasserstoffkonzentration

²Die lateralen Spannungen wurden mit Hilfe einer Lichtzeiger-Biegemessapparatur aufgenommen, wobei die durch die H-induzierte Spannung auftretende Verbiegung des Substrates gemessen wird. Eingesetzt wurde hierfür die von Bicker am I Physikalischen Institut der Universität Göttingen aufgebaute Apparatur, [BIC98] bei der zwei parallele Laserstrahlen festen Abstandes a auf das Substrat gelenkt werden. Die Abstandänderung Δx (nach Reflektion an der Substratrückseite) ergibt, bei einem Lichtweg L zwischen Substrat und Detektor, den Krümmungsradius ΔR des Substrates

$$\frac{1}{\Delta R} = \frac{\Delta x}{2aL} \quad (6.1)$$

Eingesetzt wurden Substrate von $0.3 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, für die aus der Krümmung mit der Stoneyschen Gleichung [STO09] die mittlere Spannung $\bar{\sigma}$ ausgerechnet werden kann:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{6} \left(\frac{E}{1-\nu} \right) \frac{s^2}{d\Delta R} \quad (6.2)$$

s ist die Dicke des Substrates, $E/(1-\nu)$ der Biaxialmodul für das Substrat und d die Dicke der Schicht. Die Auflösung der Apparatur von Bicker liegt bei $1/\Delta R = 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. [BIC98] $E/(1-\nu)$ beträgt für isotrope (100)-Si-Substrate $180,5 \text{ GPa}$, für anisotrope Saphir-Substrate in $[11\bar{2}0]$ Orientierung $548,1 \text{ GPa}$, wenn die $[0001]$ -Richtung parallel zur Substratseite gewählt ist. Die Vorkrümmung der Substrate wurde bislang nicht gemessen, so dass über die intrinsischen Spannungen keine exakte Aussage gemacht werden kann.

³Die vertikale Dehnung wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Philips PW 1070, Philips XPERT im Institut für Materialphysik). Die Proben wurden direkt in der Anlage elektrochemisch beladen, wobei nach jedem Beladungsschritt der Elektrolyt sorgfältig abgepumpt und die Probe gespült wurde. Die Position der Probe wurde dabei nicht verändert. Weitere Messungen wurden am Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB) durchgeführt. Hier kann ebenfalls im Elektrolyten beladen werden, welcher permanent als dünner Film über den Proben verbleibt. Die Dehnungen wurden aus der Verschiebung der Reflexe in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration bestimmt. Referenzwert ist der Ausgangswert der unbeladenen Probe.

⁴Für die texturierte Schicht wurden $-9,62 \text{ GPa}/c_H$ berechnet, für die Orientierung der epitaktischen Schicht, deren Spannung entlang der $[111]$ -Richtung gemessen wurde, ergibt sich nach Abb. 5.2 eine theoretische Spannungszunahme von $-9,0 \text{ GPa}/c_H$.

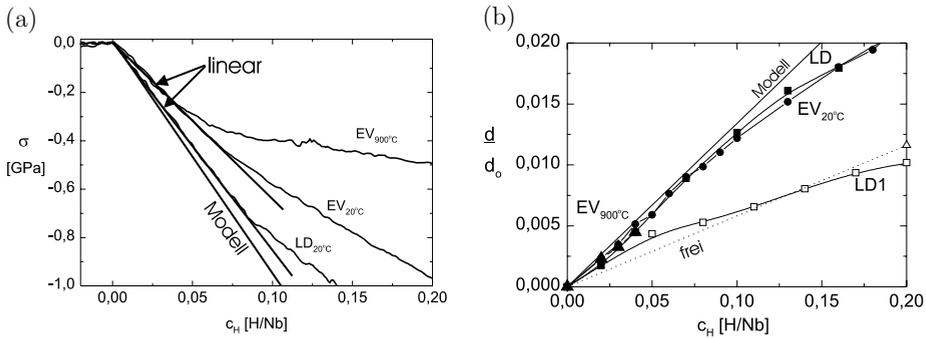


Abbildung 6.2: (a) Charakteristische Spannungsverläufe während der H-Beladung von 200 nm Nb-Schichten unterschiedlicher Herstellung im Niedrigkonzentrationsbereich. Alle Proben zeigen zunächst ein lineares Verhalten. Oberhalb von etwa 0,08 H/Nb finden plastische Prozesse statt (LD₂₀ = laserdeponiert, EV_{20°C} = elektronenstrahlverdampft). Bei epitaktischen Schichten (EV_{900°C}) liegt die Einsatzkonzentration sogar noch niedriger. (b) Charakteristische Dehnungen während der H-Beladung der 200 nm Nb-Schicht in der α -Phase. Die Schicht dehnt sich zunächst linear mit H, danach geringer. Laserdeponierte Schichten verhalten sich erst bei der zweiten Beladung (LD) ideal. (Erste Beladung = LD1)

wird nach Abb. 6.2 (b) auch bis etwa 0,08 H/Nb gefunden. Die Steigung folgt dabei der Vorhersage des linear elastischen Modells.⁵ Es stellt sich nun die Frage, wieso die Dehnungen dem vorhergesagten Verhalten folgen können, während Spannungen zu kleine Werte liefern. Dies lässt sich ebenfalls durch die Berücksichtigung spannungsrelaxierender (bzw. elastisch weicherer) Korngrenzen erklären. Diese reduzieren lokal Spannungen, so dass die mittlere gemessene Spannung geringer wird. Die gemessenen Dehnungen dagegen resultieren aus dem Spannungszustand der säulenförmigen Körner, die haftend am Substrat sitzen. Diese Dehnungen entsprechen damit denen der ideal verspannten Bereiche. In epitaktischen Schichten könnte die Spannungsrelaxation lokal durch das dichte Versetzungsnetzwerk stattfinden. Zu betonen ist hier, dass eine globale Spannungsrelaxation die experimentell gefundenen, idealen Dehnungen nicht erklären kann.

6.1.2 Außerhalb des linear elastischen Bereiches

Sowohl im Dehnungsverhalten der Schichten als auch in den Spannungsmessungen sind oberhalb einer kritischen Konzentration von etwa 0,08 H/Nb Abweichungen vom linear elastischen Verhalten zu finden (siehe Abb. 6.2). Die Spannungsentwicklung der verschiedenen Nb-Schichten über den gesamten Konzentrationsbereich ist in Abb. 6.3 gezeigt. Der Spannungsverlauf jeder Kurve zeigt mehrere Knickpunkte, an denen sich die jeweilige Abhängigkeit von der H-Konzentration ändert. Einige der

⁵Interessanterweise zeigen laserdeponierte Schichten erst bei der zweiten Beladung (LD) den vorhergesagten Verlauf. Während der ersten Beladung (LD1) ist die vertikale Dehnung der Schichten wesentlich geringer. Dies lässt sich auf eine Relaxation intrinsischer Spannungen während der ersten Beladung zurückführen (vgl. Abschnitt 6.1.4).

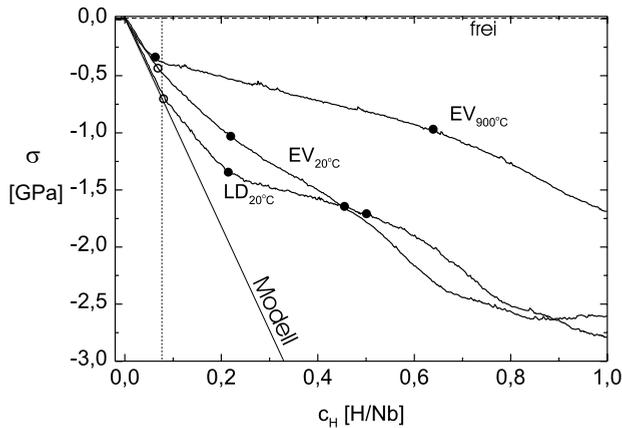


Abbildung 6.3: Spannungsverläufe während der H-Beladung von 200 nm Nb-Schichten unterschiedlicher Herstellung (LD₂₀ = laserdeponiert, EV₂₀ bzw. EV₉₀₀ = elektronenstrahlaufdampft bei 20°C bzw. 900°C). Oberhalb von etwa 0,08 H/Nb werden Abweichungen vom linear elastischen Verhalten gefunden. Mehrere Knickpunkte treten auf, wobei einige mit den jeweiligen Phasengrenzen (dunkel) zusammenfallen, andere innerhalb der Randphase liegen (hell). Bei epitaktischen Schichten ergibt sich eine geringe Gesamtspannung. [LAU99]

Knickpunkte fallen mit den jeweiligen Phasengrenzen⁶ zusammen (dunkel markiert), Diese liegt bei den nanokristallinen Schichten bei 0,2 H/Nb. Bei der epitaktischen Schicht liegt die Phasengrenze bei 0,08 H/Nb, so dass die beiden Knickpunkte vermutlich aufeinanderfallen.

Die Abweichungen vom linearen Verlauf lassen sich nicht durch die lineare Addition des mechanischen Verhaltens der Randphase und der Hydridbereiche erklären: beide Phasen, α im Niedrigkonzentrationsbereich und α' , weisen eine größere Steigung auf, als die Probe im Zweiphasengebiet zeigt. Zudem tritt der erste Knickpunkt in LD_{20°C} und EV_{20°C} bereits innerhalb der α -Phase auf. Die Abweichungen vom linear elastischen Verhalten weisen daher auf das Einsetzen spannungsabbauender Prozesse hin. Mögliche spannungsabbauende Prozesse in Schichten sind die plastische Verformung der Schicht, das Diffusionskriechen oder das Ablösen der Schicht vom Substrat (vgl. Kap. 5). Es soll nun diskutiert werden, um welche Mechanismen es sich bei den hier untersuchten Schichten handeln kann.

Das Ablösen der Schicht vom Substrat kann ausgeschlossen werden, da der charakteristische Verlauf beim zweiten Beladen der Schicht wiedergefunden wird. Auch sind nach der Beladung optisch keine Ablösemuster zu finden. Die Schichten haften während der gesamten Versuchsführung auf dem Substrat.

Um den Ursprung der Spannungsrelaxation zu ermitteln, können die Unterschiede in den Spannungskurven der verschiedenen Schichten herangezogen werden. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Spannungsverlauf der epitaktischen Schicht

⁶Die Randkonzentrationen des Zweiphasengebietes der Schichten wurden röntgendiffraktographisch bestimmt.

und der nanokristallinen Schicht besteht in der guten Spannungsrelaxation der epitaktischen Schicht. Oberhalb der kritischen Konzentration zeigen die nanokristallinen Schichten eine vergleichbare Steigung um -4 bzw. -5 GPa/c_H .⁷ Die Spannungen in der epitaktischen Schicht nehmen nur noch gering zu (mit $-1,0$ GPa/c_H). Dadurch bauen sich bei der Beladung der nanokristallinen Schichten Gesamtspannungen von etwa $-2,6$ GPa auf, in den epitaktischen Schichten aber nur $-1,75$ GPa . Relaxationsmechanismen, die auf die Existenz von Korngrenzen angewiesen sind, können diesen Unterschied nicht erklären: Diffusionskriechen würde aufgrund der starken Korngrenzbeiträge zu einer stärkeren Relaxation der nanokristallinen Schichten im Vergleich zu epitaktischen Schichten führen. Diffusionskriechprozesse werden daher zunächst ausgeschlossen.⁸ Die Berücksichtigung plastischer Verformung unter Bildung und Bewegung von Versetzungen lässt hingegen eine einheitliche Interpretation zu.

Ein starker Unterschied in der maximal zu erreichenden Spannung wird nach dem im Kap. 5 vorgestellten mechanischen Verhalten von verschiedenen Schichten bei plastischer Verformung erwartet. Wie im veränderten mechanischen Verhalten von Einkristall und Polykristall [HAA94] wird zudem auch für epitaktische Schichten oberhalb der kritischen Schubspannung eine wesentlich geringere Verfestigung erwartet als für nanokristalline Schichten.⁹ Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt sich das Verhalten der Nb-H-Schichten mit plastischer Verformung gut beschreiben.

6.1.3 Plastische Verformung von Nb-H-Schichten

Im Folgenden werden die Knickpunkte als Einsatzpunkte plastischer Verformungsmechanismen interpretiert, die unterschiedlichen Ursprungs sind. Zu unterscheiden sind damit die plastische Verformung bei Ausscheidung des Hydrides, die zum Abbau von lokalen Spannungen zwischen dem Hydrid und der Matrix führen sollte sowie die plastische Verformung zum Abbau von Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat.

Plastische Verformung bei der Hydridausscheidung tritt auch im massiven Nb-H-System auf: hier werden lokale Spannungen abgebaut, indem extrinsische Versetzungsloops vom Hydrid ausgehend in die Matrix emittiert werden (vgl. Abs. ref-Phasenumwandlungen). Ein solcher Prozess ist auch bei dünnen Schichten denkbar und kann zur Spannungsreduktion führen, wenn dabei Materialtransport aus der Schichtebene heraus stattfindet. Die plastische Verformung bei der Hydridausscheidung kann den Knickpunkt, der bei jeder Schicht an der Phasengrenze zu finden ist, erklären.

Der Relaxationsprozess, der zum Abbau von Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat führen kann, ist die Bildung von Misfit-Versetzungen an der

⁷Die laserdeponierte Schicht ($\text{LD}_{20^\circ\text{C}}$) zeigt eine Steigung von $-5,0$ GPa/c_H , die elektronenstrahl-aufgedampfte Schicht ($\text{EV}_{20^\circ\text{C}}$) eine Steigung von $-4,0$ GPa/c_H .

⁸Momentan laufende STM-Untersuchungen von Nörthemann sollen klären, unter welchen Bedingungen Kriechprozesse in Nb-H-Schichten ausgeschlossen werden können.

⁹Die deutliche Parallelität des mechanischen Verhaltens der epitaktischen und nanokristallinen Nb-Schicht zum Verhalten von einkristallinen und nanokristallinen massivem Niob im Zugversuch ist im Anhang A gezeigt.

Schicht/Substrat Grenzfläche. Dieser Prozess ist nicht an Phasengrenzen gekoppelt und kann auch innerhalb der α -Phase auftreten. In Abs. 5.1.2.1.1 wurde gezeigt, dass dieser Prozess oberhalb einer kritischen H-Konzentration in der Schicht einsetzt. Nach Gl. 5.25 ist die Konzentration, bei der dieser Relaxationsprozess auftritt

- korngößenabhängig,
- schichtdickenabhängig,
- abhängig von der Defektdichte (Versetzungsbewegung) und
- abhängig von der Existenz von Oxid-Deckschichten.

Am Beispiel der Nb-H-Schichten werden diese Abhängigkeiten im Folgenden geprüft.

6.1.3.1 Einfluss von Korngröße und Schichtdicke

Bei Misfit-Versetzungsbildung ist eine Zunahme der kritischen Konzentration mit Abnahme der Schichtdicke zu erwarten.[LAU98, PUN00] Solch ein Einfluss der Schichtdicke auf die kritische H-Konzentration wird experimentell gefunden. So verschiebt sich der erste Knickpunkt bei einer 50 nm Schicht von 0,08 H/Nb auf 0,2 H/Nb, wie in Abb. 6.4 am Beispiel einer elektronenstrahlaufgedampften Schicht gezeigt ist. Hier liegt auch gleichzeitig die Phasengrenze der Nb-H-Schicht. Die ex-

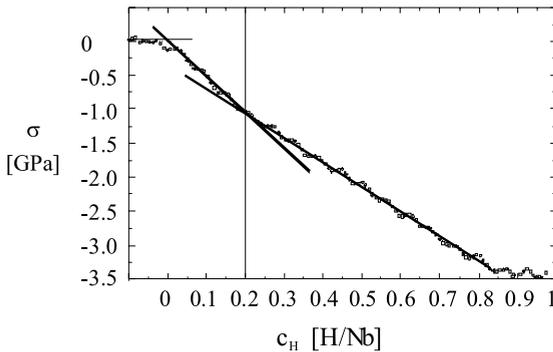


Abbildung 6.4: Spannungsentwicklung während der H-Beladung in einer elektronenstrahlaufgedampften 50 nm Nb-Schicht. Eine lineare Abhängigkeit ist bis 0,2 H/Nb zu erkennen. Bei 0,2 H/Nb setzt plastische Verformung ein und dorthin ist auch die Phasengrenze verschoben.[LAU98, PUN00]

perimentell ermittelten Daten sind in Abb. 6.5 als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Miteingezeichnet ist die nach Gl. 5.25 berechnete kritische Konzentration zur Versetzungsbildung c_{pl} .¹⁰ Die experimentell ermittelten Daten liegen über dieser Gleichgewichtskurve (GG). Experimentelle Werte liegen bei diesem Relaxationsprozess jedoch immer über den Gleichgewichtswerten (Kap. 5.1.2.1.1), da sich das Gleichgewicht aufgrund einer zu geringen Zahl mobiler Versetzungen meist nicht einstellen kann. Im Nichtgleichgewicht verschiebt sich die Abhängigkeit nach Nix [NIX89] zu höheren Werten, wie in Abb. 6.5 mit NGG markiert ist. Diese Kurve beschreibt die experimentellen Daten gut. Die gefundene Dickenabhängigkeit untermauert somit die These der H-induzierten Fehlpassungsversetzungsbildung.

¹⁰Mit den für massives Nb bekannten Werte für E und ν aus Tab. 5.1 und $b = 1/2(111) = \sqrt{3}/2 \cdot 0,3300$ nm.

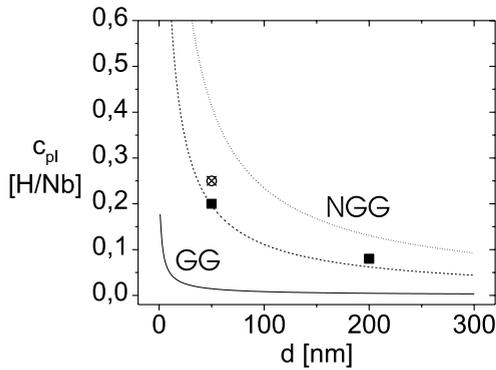


Abbildung 6.5: Kritische H-Konzentration, oberhalb der die Verzerrungsenergie zwischen H-aufnehmenden Fim und Substrat so groß wird, dass nach Gl. 5.25 Misfitversetzungsbildung einsetzen sollte. Die durchgezogene Kurve zeigt die Abhängigkeit im Gleichgewicht (GG), die gestrichelte die Verschiebung der Kurve im Nichtgleichgewicht (NGG). Die Messwerte folgen dem Nichtgleichgewichtsverlauf. (Mit eingezeichnet ist auch die kritische H-Konzentrationen für eine oxidierte Schicht (\otimes)).

Den Einfluss der Korngröße auf das mechanische Verhalten von Schichten kann anhand von laserdeponierten Schichten demonstriert werden. Hier liegt die Korngröße mit 20 nm weit unterhalb der Schichtdicke. [KRE01] Bei Schichtdicken oberhalb dieser Werte sollte das mechanische Verhalten der Schicht daher von der Korngröße bestimmt sein. Dies zeigt Abb. 6.6 am Beispiel einer 90 nm und einer 200 nm Schicht, deren Spannungsverläufe einander sehr ähnlich sind. Die Verschiebung des Knickpunktes der Misfitversetzungsbildung (von 0,09 H/Nb auf 0,12 H/Nb) ist gering. Die Randlöslichkeit von 0,2 H/Nb ist bei beiden Schichten gleich. Die erreichte Maximalspannung liegt bei beiden Schichten bei ca. -2,7 GPa. Den hier ermittelten starken Einfluss der Korngröße auf das physikalische Verhalten von Nb-H-Schichten finden auch Reisfeld et al. [REI96]: Die Isothermen ihrer Proben (Korngröße 7 - 15 nm, Schichtdicke 20 - 200 nm) verlaufen für alle Schichtdicken gleich. In nano-

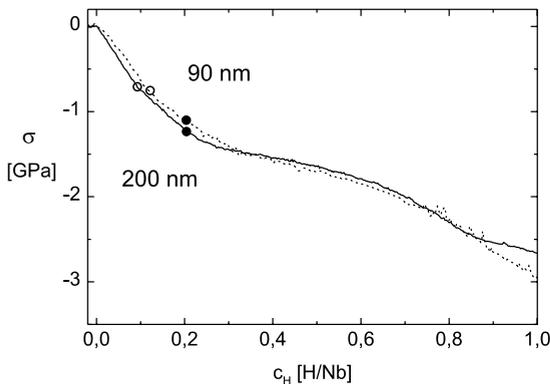


Abbildung 6.6: Spannungsentwicklung während der H-Beladung von 90 und 200 nm laserdeponierten Nb-Schichten. Die beiden Schichten zeigen eine fast identische Spannungsentwicklung. Die laterale Korngröße in den Schichten ist vergleichbar. [LAU98, PUN00]

kristallinen Schichten ist die laterale Korngröße ein wesentlicher, die mechanischen (und thermodynamischen) Eigenschaften bestimmender Parameter. Der starke Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ist nach Gl. 5.26 auch zu erwarten.

6.1.3.2 Einfluss veränderter Defektdichte

Im Einklang mit dieser auf Versetzungserzeugung und -bewegung basierenden Interpretation lässt sich auch das veränderte Verhalten von Schichten im zweiten Beladungszyklus verstehen. Die Schichten zeigen bei der zweiten Beladung den der Misfitversetzungsbildung zugeordneten Knickpunkt bei einer höheren Konzentration als bei der ersten Beladung, wie in Abb. 6.7 gezeigt ist. Die der Misfitversetzungsbildung zugeordneten Knickpunktkonzentrationen (hell) verschieben sich während der zweiten Beladung fast bis zu der Phasengrenze. Desweiteren zeigen die Schichten während der zweiten Beladung eine größere Verfestigung und eine höhere maximal erreichte (kompressive) Endspannung. Dies lässt sich in dem hier entwickelten Bild wie folgt verstehen: Nach der ersten H-Beladung ist die Versetzungsdichte in den Schichten erhöht, so dass es bei der zweiten Beladung zu stärkerer Behinderungen der Versetzungsbewegung (und Verfestigung) kommt. Damit wird aber auch die kritische Konzentration in Richtung NGG verschoben (vgl. Abb. 6.5).

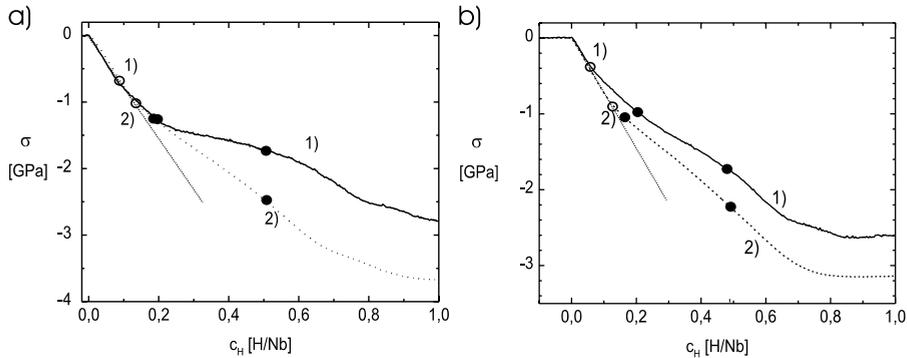


Abbildung 6.7: Spannungsmessungen des ersten und zweiten Beladungszyklus an 200 nm Nb-Schichten im Vergleich: (a) laserdeponierte Schicht und (b) elektronenstrahlverdampfte Schicht. Der erste Knickpunkt (Misfitversetzungsbildung) verschiebt sich im zweiten Zyklus zu höheren Konzentrationen. Zudem zeigen die Schichten in der zweiten Beladung eine größere Verfestigung. Dies lässt sich mit einer reduzierten Versetzungsmobilität während der zweiten Beladung erklären.[LAU98, PUN01c]

6.1.3.3 Einfluss einer Oxiddeckschicht

Wird die Oberfläche einer Metallschicht mit einem Oxid abgedeckt, so wird der Einsatzzpunkt für die Misfitversetzungsbildung nach Nix [NIX89] ebenfalls zu höheren Konzentrationen verschoben. Dies zeigt Abb. 6.8 am Beispiel einer 50 nm Nb-Schicht, deren Oberfläche bei 10^{-10} mbar oxidiert wurde. Bei 1 H/Nb treten hier Spannungen von -5 GPa auf. Die epitaktische Schicht ohne Oxidschicht weist dagegen eine Maximalspannung von nur etwa -1,75 GPa auf (Abb. 6.3). Der erste Knickpunkt liegt bei 0,25 H/Nb. Hier liegt auch der Rand des Zweiphasengebietes dieser Schicht. Die Zunahme der Spannung ist im Niedrigkonzentrationsbereich schwach parabolisch zu

höheren Steigungen verbogen. Hier zeigt sich die Konzentrationsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls ($E(c_H) = (100 + 58 c_H)$ GPa). [LAN79] Im Fall der gezeigten Nb-Schicht beschreibt $E(c_H) = (100 + 39 c_H)$ GPa die experimentellen Daten gut. Der berechnete Verlauf ist mit eingezeichnet.

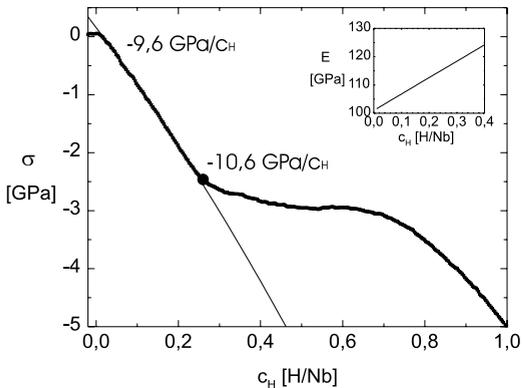


Abbildung 6.8: Spannungsmessung einer epitaktischen 50 nm Nb-Schicht, deren Oberfläche im UHV oxidiert wurde und mit Pd versiegelt wurde. Das linear elastische Verhalten ist bis 0,25 H/Nb (nach Abb. 6.5 liegt dieser Wert 0,10 H/Nb höher als bei der vergleichbar dicken Schicht ohne Oxidschicht) zu sehen. Die Misfitversetzungsbildung ist durch die Oxidschicht erschwert. Die Gesamtspannung mit -5 GPa ist sehr hoch. [PUN00]

Die Ergebnisse an Schichten verschiedener Schichtdicke, verschiedener Korngröße und Versetzungsdichte sowie die Resultate der mit einer Oxidschicht abgeschlossenen Schicht lassen sich mit plastischer Verformung von Schichten beschreiben.

Eine Untersuchung zur Auswirkung der Relaxation auf die Gitterstruktur von Schichten soll im Folgenden vorgestellt werden.

6.1.4 Inhomogene Struktur während der plastischen Verformung

Laudahn et al. [PUN01c, LAU98] konnten durch eine H-Wechselbeladung zu verschiedenen H-Konzentrationen eines unter starker Kompressionspannung stehenden laserdeponierten Pd/Nb-Schichtpaketes zeigen, dass durch H-Beladung intrinsische laterale Spannungen effektiv abgebaut werden. H-entladene Nb-Schichten zeigen das Auftreten neuer Reflexe, sobald eine schichtspezifische Maximalkonzentration überschritten wird. Dies zeigt Abb. 6.9. Im Diffraktogramm taucht neben dem (110)-Nb-Reflex der as-prepared Probe ein zweiter Reflex auf, dessen Fläche nach Durchwandern des Zweiphasengebietes wächst. Da in der Abbildung nur Diffraktogramme der jeweils entladenen Probe gezeigt sind, handelt es sich hierbei nicht um den Reflex der Hydridphase, der links vom Ursprungsreflex läge, sondern um einen zweiten (110)-Reflex des unbeladenen Niobs. Der Reflex erscheint dagegen in der Nähe des (110)-Reflexes der freien Nb-Probe. Wir bezeichnen diesen Reflex daher als den des relaxierten Bereiches (relaxiert). Der Reflex ist bereits deutlich nach einer Beladung auf 0,16 H/Nb zu sehen. Diese Konzentration liegt bei dieser Probe noch innerhalb der α -Phase. Bereits hier treten, in Übereinstimmung mit dem obigen Messungen, relaxierte Bereiche auf. Neben den relaxierten Bereichen existieren auch weiterhin ursprüngliche Bereiche (unrelaxiert). Das lässt sich nur so erklären, dass die Relaxation inhomogen über die Probe verteilt stattfindet. Der Volumenbruchteil des

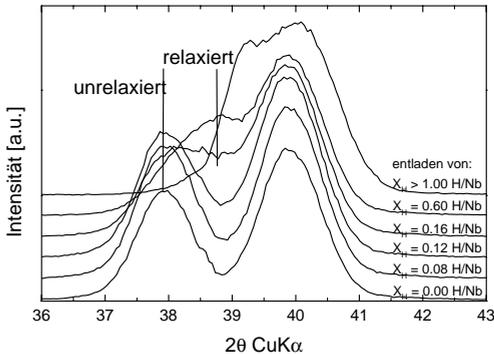


Abbildung 6.9: Röntgendiffraktogramme entladener Nb-Schichten (laserdeponiert), die vorher zu den angegebenen Konzentrationen beladen wurden. Nach Entladung von 0,16 H/Nb ist ein weiterer (110)-Reflex zu erkennen, der auf relaxierte Gebiete in der Probe zurückzuführen ist.[LAU98, PUN01c]

relaxierten Reflexes wächst weiter mit dem Volumenbruchteil der vorher gebildeten Hydridphase. Er ist maximal nach vorheriger vollständiger Beladung. Demnach können Volumina, in denen sich im Zweiphasengebiet Hydridausscheidungen bilden, ebenfalls laterale Spannungen abbauen.

Diffraktogramme wasserstoffbeladener Schichten können durch inhomogene strukturelle Relaxationen zusätzliche Reflexe aufweisen. Die Deutung von Diffraktogrammen H-beladener Schichten wird hierdurch erschwert. Mit diesen Messungen lässt sich nun verstehen, warum die laserdeponierten Schichten erst bei der zweiten Beladung das Expansionsverhalten der ideal haftenden Schicht zeigen (vgl. Abb. 6.2): Neben der Gitteraufweitung (Reflexverschiebung zu kleineren Winkeln) durch H-Aufnahme kommt es zur lokalen Relaxation der intrinsischen kompressiven Spannungen. Dies verschiebt den Reflex, der sich eigentlich aus zweien zusammensetzt, zu kleineren Winkeln. Damit sind die gemessenen Gitteraufweitungen bei der ersten Beladung geringer als bei der zweiten Beladung.

Es stellt sich hier die Frage, ob es sich bei der von Miceli et al. [MIC91] in einer Ta/Nb-Schicht gefundenen neuen Phase (bei Temperaturen weit oberhalb von Phasen im Ta-H- oder Nb-H-System) tatsächlich um eine neue Phase oder aber um lokal relaxierte Bereiche handelt. Jüngste Untersuchungen von Jisrawi et al. [JIS01b] an Nb-H-Schichten haben im Hochkonzentrationsbereich Reflexe gezeigt, die wir solch inhomogen verteilten, strukturell relaxierten Gebieten zuordnen.[JIS01b]

6.1.5 Änderung der Oberflächenmorphologie durch plastische Prozesse

Findet in den Schichten plastische Verformung zum Spannungsabbau statt, muss es zu einem Atomtransport an die Oberfläche der Schicht kommen. Daher eignen sich für weitere Untersuchungen der Relaxationsmechanismen auch oberflächensensitive und auf der Nanometer-Skala abbildende Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie (STM).

Nörthemann [PUN01c] hat hierzu epitaktische Nb-Schichten¹¹ hergestellt, *in-situ*

¹¹Die Schichtdeposition erfolgt in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Beschichtungsanlage

aus der Gasphase beladen und dabei die Oberflächenmorphologie aufgenommen. Die Oberfläche einer Probe nach der Herstellung zeigt Abb. 6.10 (a) und (b). In Teilbild (b) ist die Differenzenabbildung des Ausschnittes (a) dargestellt, in dem Stufen besonders sichtbar werden. Bei einem H_2 -Partialdruck von 10^{-8} mbar bleibt die Oberflächenmorphologie unverändert. Bei einem H_2 -Partialdruck von 10^{-6} mbar (1 h) werden massive Veränderungen der Probenoberfläche gefunden, wie sie Abb. 6.10 (c) wieder in der Differenzendarstellung zeigt. An der Oberfläche sind neue linienförmige Morphologien zu sehen, die in zwei Vorzugsrichtungen liegen. Der Winkel zwischen den Richtungen beträgt 100° . Dies entspricht dem Winkel, der bei Versetzungsgleiten auf den (011)- und ($\bar{1}\bar{2}1$)-Gleitebenen an einer (110)-Oberfläche auftritt ($100,03^\circ$). Die Linien stellen somit Gleitstufen dar. Diese können als Spuren von Misfitversetzungen entstehen, wie im Abschnitt 6.2.2 noch deutlicher werden wird.

Abb. 6.10 (d) zeigt die Morphologieänderung der Probenoberfläche in sehr niedrigerer Vergrößerung. Höhenunterschiede von bis zu 14 nm sind zu sehen. Diese Höhenunterschiede treten inhomogen über die Probenoberfläche verteilt auf: Nur in lokalen Bereichen gelangt Nb an die Probenoberfläche. Die Aufwerfungen ordnen wir lokalen Gebieten zu, unter denen sich das Nb-Hydrid gebildet hat, d.h. die Probe befindet sich im Zweiphasengebiet. Ein Hydrid, welches sich bis zum Substrat hinunter fortsetzt, ist gegenüber den Bereichen in der α -Phase vertikal um einen Faktor 0,071 gedehnt,¹² d.h. bei der gezeigten 100 nm Schicht wird hierdurch eine maximale Höhendifferenz von 7,1 nm zum Grundniveau erwartet. Die Aufwerfungen mit über 14 nm Höhe sind jedoch deutlich höher. Auch dieses Ergebnis stützt damit das oben entwickelte Bild der H-induzierten plastischen Verformung der Schichten. Die gefundene Netzwerkstruktur untermauert das gewonnene Bild von der inhomogenen Verteilung von plastisch verformten Gebieten und Gebieten, die sich noch im ursprünglichen Zustand befinden.

Der massive Atomtransport zur Probenoberfläche erklärt die von Rehm et al. [REH99] diffraktographisch gefundene Diskrepanz zwischen den vertikalen Gitterabständen einer H-beladenen Nb-Schicht und der vertikalen Gesamtschichtdicke. Letztere nimmt in den Messungen stärker zu als die Gitterabstände. Rehm et al. führten dies auf zusätzliches Volumen wie z.B. Porenbildung zurück. In dem hier entwickelten Bild erklärt jedoch plastische Verformung den Unterschied bereits.

(10^{-10} mbar) mit einem Restgasvakuum von 10^{-7} mbar bei auf 800°C geheizten ($11\bar{2}0$) Al_2O_3 Substraten. *In-situ* kann der Schicht H_2 -Gas (bis 100 mbar) angeboten werden und deren Oberfläche mittels STM untersucht werden. Dadurch ist es möglich, auch leicht oxidierende Nb-Schichten zu untersuchen, ohne eine Pd-Schutzschicht deponieren zu müssen. Zur Dissoziation von H_2 -Molekülen aus der Gasphase wurde zusätzlich eine halbe Monolage (ML) Pd (bei 20°C) deponiert.

¹²Dies folgt aus $0,136 \cdot \Delta c_H = 0,136 \cdot (0,6 - 0,08) = 0,071$. Die Breite des Zweiphasengebietes für diese Probe ist noch nicht bestimmt worden, wir erwarten aber ein ähnliches Verhalten wie das der elektronenstrahlaufgedampften epitaktischen Schicht. Ein maximaler Effekt kann abgeschätzt werden, wenn ein Zweiphasengebiet von etwa 0,08 H/Nb bis 0,6 H/Nb angenommen wird.

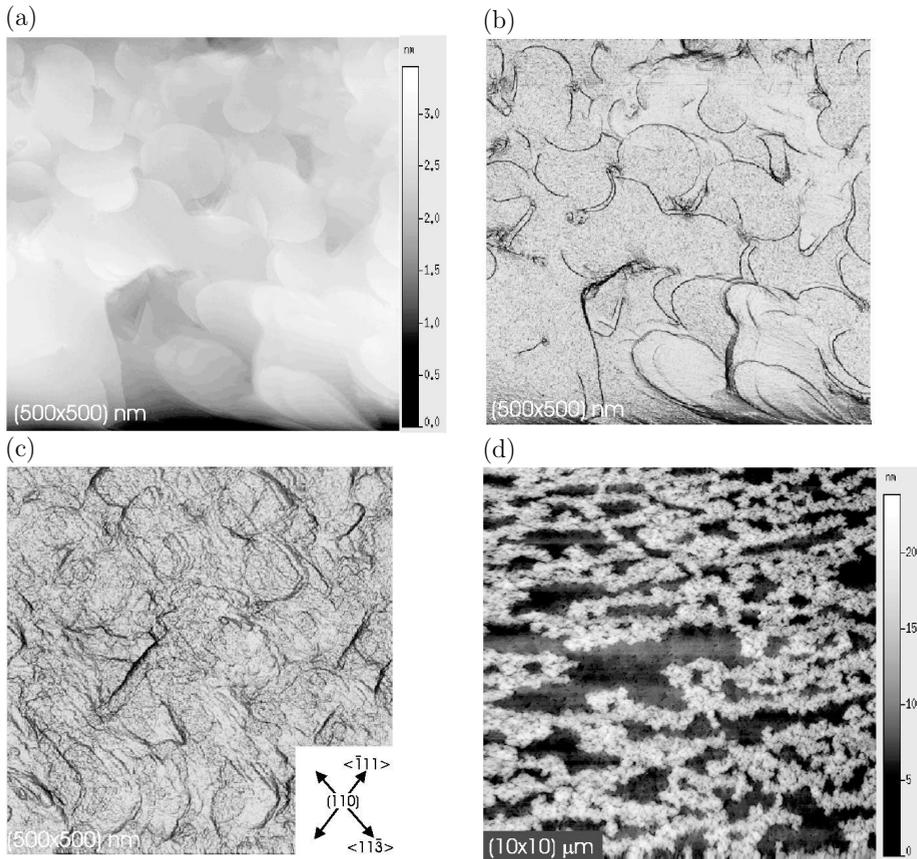


Abbildung 6.10: STM-Aufnahme der Oberfläche einer 100 nm epitaktischen (110)-Nb Schicht auf (1120) Saphir. (a) Die Nb-Schicht zeigt eine glatte Oberfläche mit Wachstumsterassen (Ausschnitt 500×500 nm). (b) In der Differenzabbildung werden die Stufen der Terrassen besonders sichtbar. (c) Nach der H-Beladung von 10 min bei 10^{-6} mbar ist die Oberfläche stark verändert. Neue Oberflächenmorphologien mit 14 nm Höhe werden gefunden. Die Differenzabbildung zeigt Gleitlinien in $\langle \bar{1}11 \rangle$ - und $\langle 11\bar{3} \rangle$ -Richtungen, die als Schnittlinien zwischen der (110)-Oberfläche und den (011)- bzw. ($\bar{1}21$)-Gleitebenen des bcc-Gitters entstehen. (d) Die Aufnahme der Probenoberfläche in einem Bereich von $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ zeigt, dass die Aufwerfungen nicht die gesamte Probenoberfläche bedecken. (Aufnahmen Nörthemann 2001)

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich haftende Schichten unter H-Beladung innerhalb eines schichtdickenabhängigen Konzentrationsbereiches linear elastisch verhalten. Oberhalb einer Grenzkonzentration c_{pl} beginnen die Schichten sich plastisch zu verformen. Dabei nehmen Spannungen und Dehnungen nicht mehr linear mit der H-Konzentration zu. Der funktionale Zusammenhang ist von der Schichtdicke und von der Mikrostruktur abhängig. Ebenfalls hiervon abhängig hat sich die Randlöslichkeit der Schichten gezeigt. Die Randlöslichkeit der verschiedenen Schichten soll im Folgenden näher betrachtet werden.

6.1.6 Einflussparameter auf verschobene Phasengrenzen

Die Untersuchungen an verschiedenen hergestellten Nb-Schichten haben ergeben, dass bei gleicher Schichtdicke unterschiedliche Randlöslichkeiten der α -Phase auftreten können: Während epitaktische Nb-Schichten eine α -Randlöslichkeit von 0,08 H/Nb aufweisen, zeigen die nanokristallinen Schichten eine deutlich verschobene Randlöslichkeit von 0,20 H/Nb. Mit Abnahme der Schichtdicke verschiebt sich auch die Randlöslichkeit epitaktischer Schichten zu höheren Werten, bei 15 nm Schichten auf 0,32 H/Nb. In Kapitel 3 wurden Einflussparameter auf die H-Löslichkeit diskutiert bzw. untersucht. Es wurde gezeigt, dass Korngrenzen, Oberflächen und Versetzungen an inneren Grenzflächen die Randlöslichkeit beeinflussen können. Es stellt sich die Frage, in welchem Maße diese mikrostrukturellen Defekte oder aber auch die auftretenden Spannungen für die unterschiedlichen Phasengrenzen der Schichten verantwortlich sein können. Hierzu sollen im Folgenden Abschätzungen durchgeführt werden, die zunächst die mikrostrukturellen Einflüsse berücksichtigen.

6.1.6.1 Korngrenzen:

In Hinblick auf die Ergebnisse von Mütschle und Kirchheim [MUE87] kann eine lokale H-Konzentration in den Korngrenzen c_{KG} erwartet werden, die zwischen der der α - und α' -Phase liegt, die aber im Falle des Nb-H Systemes nicht bekannt ist. Nehmen wir für eine Maximalabschätzung für c_{KG} die lokale H-Konzentration der α' -Phase an und betrachten eine Geometrie würfelförmiger Körner mit einer mittleren Korngröße von $V_K = a^3$ und einer Korngrenzbreite von $b=0,8$ nm an, so erhalten wir eine H-Randlöslichkeit von $c_{\alpha,r}(KG)$

$$c_{\alpha,r}(KG) = \frac{V_{KG} c_{KG} + V_K c_K}{V_{ges}} \quad (6.3)$$

$$= \frac{(a^3 - (a-b)^3) c_{KG} + (a-b)^3 c_K}{a^2 d} \quad (6.4)$$

in Abhängigkeit von der Schichtdicke d . Diese Abhängigkeit (KG) ist als Funktion der Schichtdicke in Abb. 6.11 dargestellt. Für eine 200 nm dicke Schicht mit einer mittleren Korngröße von $(20 \text{ nm})^3$ verschiebt sich die Randlöslichkeit damit von 0,06 H/Nb auf 0,13 H/Nb. Dies ist der maximal zu erreichende Wert für den Beitrag der Korngrenzen, der sich bei (laserdeponierten) nanokristallinen Schichten einstellen kann. Dieser Beitrag allein kann die experimentell ermittelte Verschiebung der Randlöslichkeit auf 0,20 H/Nb nicht erklären. Bei Schichten, die größere Körner

aufweisen, ist der Beitrag der Korngrenzen (KG) entsprechend gering (Abb. 6.12(a) und (b)). Damit lässt sich zusammenfassen, dass eine H-Segregation an Korngrenzen zur Erhöhung der α -Randlöslichkeit beitragen wird, sobald das nanokristalline Gefüge eine sehr kleine Korngröße aufweist. Die Randkonzentration der Hydridphase des nanoskaligen Systems erscheint durch Korngrenzensegregation erniedrigt, da die lokale H-Konzentration an Korngrenzen gegenüber der Matrix verringert ist.

6.1.6.2 Oberflächen:

H segregiert an Oberflächen im Bereich der ersten Atomlagen (Oberflächen- und 'Subsurface'-Plätze). Berücksichtigt man einen Segregationsbereich mit einer Dicke d_O , so ergibt sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke d eine Randlöslichkeit $c_{\alpha,r}(O)$

$$c_{\alpha,r}(O) = \frac{d_O c_O + (d - d_O) c_K}{d} \quad (6.5)$$

Diese Abhängigkeit (O) ist ebenfalls in Abb. 6.11 und Abb. 6.12(a) und (b) aufgetragen, wobei für eine Maximalabschätzung eine Dicke des Segregationsbereiches $d_O = 3(220) = 0,70$ nm mit der lokalen Konzentration $c_O=1$ H/Nb angenommen wurde. Der Einfluss von Oberflächen wird erst bei sehr dünnen Schicht relevant. Bei einer 50 nm dicken Schicht ergibt sich eine geringe Erhöhung der Randlöslichkeit von 0,06 H/Nb auf 0,07 H/Nb. Im Falle der 200 nm Schicht nähme die Randlöslichkeit auf 0,063 H/Nb zu. Der Einfluss der Oberflächenadsorption und -absorption ist für die hier vorgestellten Schichtdicken vergleichsweise gering. Da die lokale Konzentration an Oberflächen gegenüber der Matrix erhöht ist, wird durch Oberflächensegregation auch die Randkonzentration der Hydridphase des nanoskaligen Systems zu höheren Werten verschoben.

6.1.6.3 Versetzungen an Grenzflächen:

Wasserstoff segregiert an Stufenversetzungen in einem zylindrischen Volumen mit dem Radius r (vgl. Kap. 3.4). Unter der vereinfachenden Annahme, dass diese Segregationsgebiete in Nb-H-Schichten die gleiche Ausdehnung besitzen wie im Pd-H-System, soll im Folgenden deren Einfluss auf die Randlöslichkeit diskutiert werden.¹³ Bei einer Versetzungsdichte N_V ergibt sich für die Randlöslichkeit der α -Phase

$$c_{\alpha,r}(V) = c_K + N_V \pi r^2 (c_V - c_K) \quad (6.6)$$

Bei Annahme eines Segregationsbereiches mit dem Radius $r=1,4$ nm und einer Versetzungsdichte von $2,7 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ergibt sich eine Randlöslichkeitserhöhung von 0,06 H/Nb auf 0,15 H/Nb. Solch hohe Versetzungsdichten wurden für laserdeponierte Schichten gemessen.[BOR00] Hohe Versetzungsdichten werden die H-Randlöslichkeit damit deutlich verändern. Für aufgedampfte Schichten liegt die Versetzungsdichte aber nur bei 10^{11}cm^{-2} . In diesem Falle ergibt sich mit Gl. 6.6 eine Löslichkeitserhöhung von 0,060 H/Nb auf nur 0,063H/Nb. Da die lokale H-Konzentration an Versetzungen dem Hydrid der Matrix entspricht, wird die Randkonzentration der

¹³Bei dieser Abschätzung wird auch eine Fragmentierung der Segregationsgebiete vernachlässigt.

Hydridphase durch diesen Beitrag nicht verschoben.

Addiert man die Maximalbeiträge der genannten Einflüsse für die verschiedenen Mikrostrukturen der unterschiedlichen Schichten, so ergeben sich die Kurven Σ in Abb. 6.11 in Abb. 6.12 (a) und (b). Mit eingezeichnet in die Abbildungen sind auch die jeweils experimentell ermittelten α -Randlöslichkeiten. Im Falle nanokristalliner (laserdeponierter) Schichten (a) erklärt die Summe der Einzelbeiträge bereits die Verschiebung der Randlöslichkeiten, wenn die hohe Versetzungsdichte mit berücksichtigt wird. Die α -Randlöslichkeiten werden durch die Σ_{\max} -Kurve gut beschrieben. Diese gute Übereinstimmung wird allerdings nur erzielt, wenn Maximalannahmen gemacht werden.

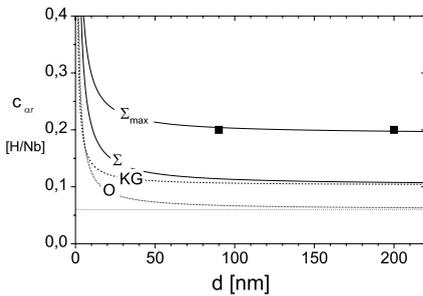


Abbildung 6.11: Einfluss von H-Segregation an Korngrenzen (KG), Oberflächen (O) und Versetzungen auf die α -Randlöslichkeit nanokristalliner (laserdeponierter) Schichten mit einer Korngröße von 20 nm. Die experimentell ermittelten Randlöslichkeiten können durch die Summe der maximalen Beiträge (Σ_{\max}) beschrieben werden. Im Vergleich hierzu gibt Σ den Verlauf ohne Versetzungsbeitrag an.

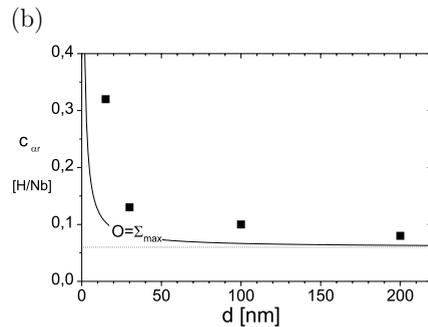
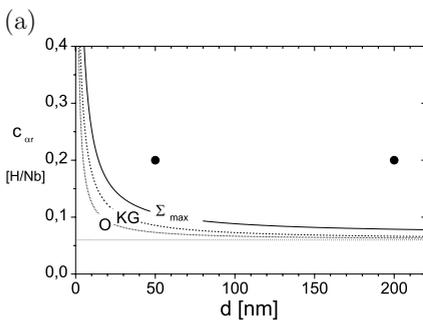


Abbildung 6.12: Einfluss von H-Segregation an Korngrenzen (KG), Oberflächen (O) und Versetzungen auf die α -Randlöslichkeit von Schichten verschiedener Mikrostruktur: (a) nanokristalline (aufgedampfte) Schichten, bei denen die Korngröße der Schichtdicke entspricht und (b) epitaktische Schichten (berechnet wurden maximale Beiträge). Die Summe der Beiträge (Σ_{\max}) reicht zur Beschreibung der Randlöslichkeiten der Schichten nicht aus. Hier müssen andere Parameter für die Verschiebung verantwortlich sein.

Die verschobenen Löslichkeitsgrenzen der Schichten (b und c), die einerseits größere Körner und andererseits eine geringere Versetzungsdichte aufweisen, kann mit diesen (maximalen) Einflüssen allein nicht erklärt werden. Die Messpunkte liegen deutlich über der Σ_{\max} -Kurve. Ebenfalls nicht erklärt wird durch diese Beiträge

die verschobene Phasengrenze der Schicht mit Oxid. Für diese Verschiebung der Randlöslichkeit muss demnach ein anderer Parameter verantwortlich sein.

Im Folgenden soll nun der Einfluss der lateralen Spannungen diskutiert werden, die während der H-Beladung in Schichten auftreten.

6.1.6.4 Spannungen:

H-induzierte laterale Spannungen sind von der Schichtdicke und der Mikrostruktur der Schichten abhängig. In nanokristallinen Schichten treten H-induzierte Spannungen in gleicher Größenordnung auf, wie in Abb. 6.3 gezeigt wurde. Spannungen können, auch nach Einsetzen des ersten Relaxationsprozesses (bei 0,08 H/Nb), vergleichsweise schlecht abgebaut werden. Die α -Randlöslichkeit liegt in diesen Schichten bei 0,20 H/Nb. In nanokristallinen 50 nm Schichten ist die Löslichkeitsgrenze ebenfalls auf 0,20 H/Nb erhöht. Spannungen nehmen, bis zu diesem Wert, ebenfalls stark zu. D.h., in allen Schichten, in denen sich Spannungen schlecht abbauen lassen, tritt auch eine Verschiebung der α -Phasengrenze auf. Des Weiteren sind die α' -Phasengrenzen zu kleineren Konzentrationen verschoben.

Bei den epitaktischen Nb-Schichten nimmt die Randlöslichkeit mit der abnehmenden Schichtdicke zu; die Schicht mit Oberflächenoxid besitzt eine Randlöslichkeit von 0,25 H/Nb. Bis dorthin findet eine extreme Spannungszunahme statt. Damit wird eine Verschiebung der α -Randlöslichkeit in allen Schichten gefunden, in denen die kritische Konzentration zur Versetzungsbildung hoch liegt. 200 nm epitaktische Schichten, die eine niedrige kritische Konzentration zur Versetzungsbildung besitzen (0,08 H/Nb) und gleichzeitig Spannungen effektiv abbauen können, zeigen dagegen keine verschobenen Phasengrenzen (α - und α').

In der Spannungsentwicklung und dem Auftreten verschobener Phasengrenzen ist somit eine deutliche Parallelität im Verhalten aller Schichten zu sehen. Nach Gl. 3.2 ergibt sich durch Spannungen ein Beitrag zum chemischen Potential, der sich für haftende Schichten wie folgt berechnen lässt: Aus Gl. 3.2 ergibt sich mit $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ und $\sigma_{zz} = 0$

$$\Delta\mu = -\frac{2}{3}\Omega_H\sigma_{xx}(c_H) \quad . \quad (6.7)$$

Ω_H ist das partielle molare Volumen von H (1,75 cm³/mol).[BAR78] Werden als laterale Spannungen $\sigma_{xx}(c_H)$ die experimentell ermittelten Werte von Abb. 6.3 angesetzt, ergeben sich in den verschiedenen Schichten unterschiedliche energetische Beiträge, die in Abb. 6.13 dargestellt sind. Wird dieser Beitrag zum chemischen Potentialverlauf des (freien) Nb-H-Systems addiert, so ergibt sich folgendes Bild: Innerhalb der α -Randphase erhöhen aufbauende Spannungen in allen Schichten das chemische Potential zunächst linear. Die Steigung sollte in dem Bereich gegenüber dem Sieverts'schen Verlauf erhöht sein. Oberhalb der kritischen Konzentration für die Bildung von Versetzungen setzt plastische Verformung ein. In epitaktischen Schichten (EV_{900°C}) ist der Spannungsabbau derart effektiv, dass sich das chemische Potential während der Hydridausscheidung kaum ändert ($\Delta\mu_{el} = 6\text{meV}$). Damit ist auch die Freie Energiekurve des Hydrides nicht stark verschoben und es werden die Phasengrenzen des massiven Systems gefunden. In nanokristallinen Schichten dagegen liegt das chemische Potential des Hydrides weit höher ($\Delta\mu_{el} = 22\text{meV}$). Die

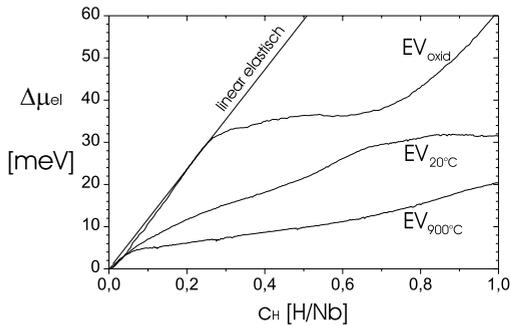


Abbildung 6.13: Beitrag der lateralen Spannungen zum chemischen Potential bei verschiedenen Schichten. Der Spannungsbeitrag ist konzentrations- und mikrostrukturabhängig.

Ausscheidung des Hydrides erfordert eine zusätzliche Energie und ist damit energetisch erschwert. Die Entmischung setzt damit bei höheren Konzentrationen ein. Bei der epitaktischen Schicht mit Oxideckschicht kann die zur Entmischung nötige plastische Verformung erst bei sehr hohen Konzentrationen einsetzen, wodurch auch hier die Phasengrenze verschoben ist. Dann allerdings ist der Spannungsabbau wieder sehr effektiv.

So können die sich aufbauenden H-induzierten lateralen Spannungen die Verschiebung der α -Randlöslichkeit in allen Schichten konsistent erklären. Um den Einfluss der Spannungen weiter zu untersuchen, werden zur Zeit Messungen an Schichten durchgeführt, die teilweise abgelöst auf Polycarbonat-Substraten gehalten sind.[DOR01a] Die Ausgangszustände der Proben entsprechen in etwa der in Abb. 5.9 (h) dargestellten Morphologie. Diese Schichten zeigen eine weitaus geringere Verschiebung der Löslichkeitsgrenze auf nur etwa 0,11 H/Nb. Dieses Ergebnis untermauert den Befund, dass die H-induzierten Spannungen einen deutlichen Einfluss auf die Verschiebung der Löslichkeitsgrenze haben.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass M-H Phasendiagramme haftender Systeme aufgrund einer Vielzahl von Effekten von denen freier massiver M-H Systeme verschieden sind. Im Hinblick auf die Verschiebung der α -Randlöslichkeit kommt Korngrenzen und Versetzungen eine besondere Bedeutung zu. Bei sehr dünnen Schichten werden auch Oberflächenbeiträge wichtig. Die Randlöslichkeit der Hydridphase des nanoskaligen Systems kann durch Segregation an Korngrenzen erniedrigt und durch Oberflächensegregation erhöht werden. Die Segregation an Korngrenzen hat dagegen keinen Einfluss auf die Randlöslichkeit der Hydridphase. Einen wesentlichen Einfluss auf das thermodynamische Verhalten haben dagegen die auftretenden H-induzierten Spannungen. Hier werden in Abhängigkeit von der Mikrostruktur des nanoskaligen Systems unterschiedliche chemische Potentiale berechnet.

Im Folgenden soll versucht werden, einige Ergebnisse aus der Literatur im Rahmen des hier entwickelten Bildes zu betrachten.

6.1.7 Resultate anderer Gruppen aus der Sicht plastischer Prozesse

Die von Song et al. [SON99] publizierte Abhängigkeit der maximalen Dehnung von der Schichtdicke ist mit dem hier gezeigten zu verstehen: Die maximale Dehnung hängt stark von der Möglichkeit der Schicht ab, elastische Dehnungen aufzunehmen. Dünne Schichten lassen sich nach Abb. 6.5 weit stärker linear elastisch dehnen und bauen in der Schichtebene weit höhere Spannungen auf als dicke Schichten.

In den von Song et al. [SON99] aufgenommenen 'Isothermen' epitaktischer Schichten, bei denen die Gitterdehnung als Funktion des Partialdruckes aufgetragen ist, sind neben den chemischen Wechselwirkungen auch die mechanischen Beiträge enthalten. Eine Auftragung der Gleichgewichtspartialdrücke als Funktion der H-Konzentration kann zu deutlich veränderten Steigungen der Isothermen führen. Spannungsrelaxationen werden die vertikalen Dehnungen immer zu kleineren Werten verschieben. Songs 'Isothermen' verlaufen damit in speziellen Bereichen steiler als die über der Konzentration aufgetragenen Isothermen.

Die Steigung der Kurven am Wendepunkt der Kurve bzw. die Form der Kurve geht bei Song et al. [SON99] direkt in die Berechnung der H-H-Wechselwirkungsenergie ein. Song et al. [SON99] finden eine deutlichen Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Schichtdicke in Form eines Skalen-Gesetzes. Für eine Nb-Schichtdicke von 4 nm kann daraus eine kritische Temperatur der $\alpha - \alpha'$ -Entmischung von 0 K extrapoliert werden.

Steilere Kurven ergäben niedrigere kritische Temperaturen. Es stellt sich nun die Frage, ob plastische Prozesse ein Skalen-Verhalten, wie es von Song et al. gefunden wurde, erzeugen können. Im Falle dicker Schichten wird der Einsatzpunkt für plastische Verformung bei kleinen H-Konzentrationen, d.h. hier auch kleinen Dehnungen, erwartet. In den 'Isothermen' von Song et al. [SON99] ist dies auch zu sehen, wobei die Messpunkte zu kleineren Werten springen. Bei dünneren Schichten verschiebt sich der Einsatzpunkt zu höheren H-Konzentrationen, d.h. Dehnungen. Treten die plastischen Prozesse nun innerhalb des flachen Bereiches der Isothermen auf, wie es bei dünnen Schichten zu erwarten ist, kann ein Skalen-Verhalten verstärkt werden. Der von Song et al. [SON96] ermittelte kritische Exponent ($\nu=1,37$) liegt entfernt von dem des dreidimensionalen Ising-Modells ($\nu=0,64$) oder der Molekularfeldnäherung ($\nu=0,5$). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass andere Effekte das Verhalten der Schichten mitbestimmen.

Auch die von Song et al. [SON97] nachgewiesenen anisotropen Dehnungen in der Schichtebene fügen sich in das hier vorgestellte Bild: 527 nm Nb-H-Schichten dehnen sich in $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ -Richtung stärker als in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung und in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Dehnungen in der Schichtebene sind an plastische Verformung gebunden, sofern sich die Schichten nicht vom Substrat lösen. Plastische Verformung findet in (bcc) Nb-Schichten richtungsabhängig auf $\{110\}$ und 112 -Gleitebenen statt (Abb. 6.10). In einer (110)-orientierten Schicht sind die $(01\bar{1})$ - bzw. die (011) -Ebenen Gleitebenen, wobei $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\langle 11\bar{1} \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ Gleitrichtungen sind. Damit wird die laterale Dehnung, d.h. die Gitterrelaxation nach plastischer Verformung in diesen Richtungen besonders groß sein, wie Song et al. [SON97] auch findet.

Die von Song et al. publizierten 'Isothermen' zeigen für verschiedene Richtungen

auch unterschiedliche 'Plateaus'. Des Weiteren zeigt die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Expansion für eine 527 nm Nb-Schicht in dieser Auftragung deutliche Sprünge zu geringeren Dehnungen bei höheren H_2 -Partialdrücken. Die Expansion der $\langle 001 \rangle$ -Richtung dahingegen zeigt gar kein Plateau mehr. Dies passt ebenfalls in das hier entwickelte Bild.

Die in Kap. 5.2 durchgeführten Untersuchungen an Nb-H-Schichten auf Polymeren zeigen, dass auch zwischen der Schicht und einer Unterlage geringer Adhäsionsenergie noch Spannungen im GPa-Bereich (-2 GPa in dem Fall) auftreten können. Es ist zu erwarten, dass auch bei den auf Mica deponierten Schichten von Song et al. [SON99] ebenfalls hohe Spannungen auftreten, die schließlich zum Ablösen führen. Damit beinhalten auch Messungen an diesen Schichten mechanische Beiträge.

Zur Trennung des mechanischen Beitrages von dem Verhalten der Schicht sind dringend Messungen bei definierter H-Konzentration im Hochtemperaturbereich nötig. Messungen zum Skalen-Verhalten können nach dem hier gezeigten nur an freien Schichten erfolgen, oder, bei genauer Kenntnis der Spannung in der jeweiligen Schicht, auch bei haftenden Schichten.

Die von Reimer et al. [REI93a] an 300 bzw. 250 nm epitaktischen Nb-H-Schichten publizierte außergewöhnlich starke Gitterexpansion von $\epsilon_H = 0,56 c_H$ (linear elastisches Modell: $\epsilon_H = 0,136 c_H$) ist nach dem oben gezeigten nicht zu verstehen. Wie Reimer et al. bemerken, [REI93] liegt dieser Wert weit oberhalb dessen, was für dünne Schichten theoretisch erwartet werden kann. Alle von uns untersuchten Messungen an H-beladenen Nb-Schichten zeigen dagegen Werte, die im Einklang mit den Vorhersagen des linear elastischen Modells stehen. Stark nach oben abweichende Daten sind in keiner Messung aufgetreten. Es stellt sich nun die Frage, wie die außergewöhnlich starke Expansion interpretiert werden kann.

Die Expansionswerte hängen empfindlich von der exakten H-Konzentration in der Probe ab, welche die Autoren mittels der $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}H$ -Methode (kurz ^{15}N -Methode), bestimmt haben. [REI93a] In der Publikation haben Reimer et al. auch ein typisches Tiefenprofil einer 250 nm Nb-Schicht abgebildet. Es weist eine starke H-Anreicherung von 0,020 in den ersten 5 nm - 20 nm der Schicht auf, die dann auf 0,01 H/Nb abfällt. In den folgenden 150 nm wird ein leichter Konzentrationsanstieg von 0,010 auf 0,014 H/Nb gemessen. Bei ca. 210 nm fällt die Konzentration steil gegen Null, was als das Erreichen der Grenzfläche zum Substrat gedeutet wird. Reimer et al. [REI93a] bemerken in der Publikation, dass der Abfall etwas zu früh einsetzt. Die Genauigkeit der ^{15}N -Methode liegt hier, je nach Probentiefe, bei 5 - 20 nm.

Das von Reimer et al. publizierte H-Tiefenprofil weist deutliche Ähnlichkeiten mit H-Tiefenprofilen auf, die wir mittels SIMS- bzw. TAP- Messungen gewonnen haben: Es zeigt die Anreicherung an der Oberfläche, dann eine Senke gefolgt von einem leichten Anstieg der Konzentration (vgl. z.B. Kasten in Abb. 4.2) Gegen Ende des Schichtpaketes ist dieses H-entleert und die H-Konzentration sinkt vor Erreichen der Substratgrenzfläche gegen Null. Der Verlauf dieser Profile wurde darauf zurückgeführt, dass während der Messung ein D-Strom zur Oberfläche der Probe stattfindet, der zu H-Verlusten führt. Durch Verluste wird die mittlere Konzentration in der Schicht verringert und die gemessene Gesamtkonzentration zu niedrig ausgewiesen. Wird nun die gemessene Dehnung über der zu niedrig gemessenen Konzentration aufgetragen, werden zu große Steigungen erzeugt. So könnten Werte um

0,5 c_H künstlich erzeugt werden. Das ungewöhnliche Profil und die außergewöhnliche Steigung könnten hierdurch erklärt werden.

Es stellt sich hier die Frage, ob bei Anwendung der ^{15}N -Methode ein H-Strom zur Probenoberfläche erzeugt werden kann. Oberflächensputterprozesse können bei der Methode ausgeschlossen werden, wie SRIM-Simulationen¹⁴ zeigen. Auch die mit ca. 5.9 MeV kinetischer Energie emittierten γ -Teilchen hinterlassen keine nennenswerte Schädigung in der Nb-Schicht. Allerdings kann die gesamte deponierte Energie bei unzureichender Wärmeabfuhr zu einem Aufheizen der Probe führen, wobei Temperaturen von 500 - 700 °C nicht ungewöhnlich sind.[SCH01a] Die Aufheizung der Probe während der Profilierung ist ein häufig auftretendes Problem der ^{15}N -Methode.[SCH01a] Hierdurch ließe sich ein H-Verlust eventuell erklären. Song et al. entladen ihre Nb-Schichten bei 400 °C. Songs Nb-Schichten sind allerdings mit 5 nm Pd terminiert. Die thermische Aufheizung der Probe ist hiernach der einzige Prozess, der einen H-Verlust erklären kann.

Es ist gezielt zu prüfen, inwieweit eine Probenaufheizung die gemessene H-Konzentration und die gemessenen H-Profile beeinflusst. Entsprechende Messungen sind in Zusammenarbeit mit Schwickert vom II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen geplant.

Die von Reimer et al. [REI92, REI93] und Song et al. [SON96] gefundenen, scheinbar widersprüchlichen Veränderungen der Rocking-Kurve epitaktischer Nb-H Schichten kann mit dem entwickelten Modell verstanden werden. Unterhalb der H-Konzentration, bei der plastische Verformung einsetzt, kann es zum H-induzierten Ausheilen von Defekten kommen, wie Reimer et al. 1992 publiziert haben: Die Rocking-Kurve des (110)-Peaks verschmälert sich in diesem Bereich.[REI92, REI93] Wird diese Konzentration überschritten, findet Spannungsrelaxation durch Versetzungsbildung statt. Die nun gemessene Rocking-Kurve ist breit, wie Song et al. 1996 gefunden haben.

¹⁴Entsprechende Simulationen wurden zur Abschätzung der Sputtereffekte eingesetzt, indem Monte-Carlo-Rechnungen für isotrope, amorphe Matrizes entsprechenden Streuquerschnittes durchgeführt werden (SRIM-Programm [ZIE00]). Für die Ausnutzung der 6,38 MeV Resonanz mit einer geringen Unschärfe von 1,8 keV werden kinetische Energien bis 200 keV über der Resonanzenergie benötigt, um eine typische Schicht zu profilieren. Die Kernreaktion findet statt, sobald die ^{15}N -Atome die Resonanzenergie aufweisen. Die Atome verbleiben, nach He-Kern- und γ -Emission, als C-Atome im Gitter. Diese sollten zu Kompressionsfeldern führen, die die H-Löslichkeit reduzieren. Eine starke Schädigung durch die so abgebremsten Projektile ist nicht zu erwarten, da ihr Wirkungsquerschnitt vor der Kernreaktion sehr klein ist, danach ist ihre Geschwindigkeit gering. Bei senkrechtem Einfall der ^{15}N -Atome auf ein 300 nm Nb-Target auf einem Saphir-Substrat ergibt sich ein Profil, bei dem die Energie im Wesentlichen im Substrat deponiert wird.[SCH01a] Oberflächensputterprozesse kommen nur mit $1 \cdot 10^{-4}$ Atome/Ion vor. Bei einem typischen Profil werden $30 \cdot 10^{-6}$ C/Messpunkt gemessen, d.h. bei einer Ladung von 2e werden 10^{14} Ionen deponiert bzw. 10^{10} Atome abgesputtert. Das entspricht ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mal der Anzahl der Oberflächenatome. Damit kann Nb-Oberflächensputtern durch ^{15}N -Beschuss als Prozess ausgeschlossen werden.

6.2 Verhalten unterschiedlicher M-H-Schichten

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Einflüsse der H-Beladung auf verschiedenste Nb-Schichten zusammengefasst. In den folgenden Abschnitten soll gezeigt werden, dass die gefundenen Effekte auch in anderen H-Metall-Schichten auftreten. Hierzu sollen Untersuchungen zur H-Beladung von Palladium-, Gadolinium- und Yttrium-Schichten vorgestellt werden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst das Verhalten von Pd-Schichten unter H-Beladung betrachtet.

6.2.1 Palladium-Schichten

Während der H-Beladung zeigen Pd-Schichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfen bei 300 K auf Si-Substraten deponiert wurden, einen starken linearen (elastischen) Spannungsanstieg bis zu $c_H = 0,02$ H/Pd.[PUN99, LAU98] Dies ist in Abb. 6.14a) für den Niedrigkonzentrationsbereich (bis 0,01 H/Nb) im Fall einer 200 nm Pd-Schicht dargestellt.¹⁵ Die Steigung ist mit -6 GPa/ c_H wieder geringer als das linear elastische Model für Pd-Schichten angibt. Dies wird bei der nachfolgenden Entladung der Probe noch deutlicher, bei der sich die Ursprungsspannung der Schicht wieder einstellt.

Die Spannungsentwicklung in der 200 nm Pd-Schicht bei einer H-Beladung bis zu 0,3 H/Pd ist in Abb. 6.14 b) dargestellt.¹⁶ Die Spannungszunahme weicht oberhalb von 0,02 H/Pd vom linearen Verhalten zu kleineren Werten ab. Bis $c_H = 0,3$ H/Pd wird eine absolute Spannung von $-0,3$ GPa (Bereich II) erreicht. Nach Entladung (Bereich III) weist die Schicht relativ zur Ausgangsspannung Zugspannungen von $+0,5$ GPa auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf plastische Prozesse, die in der Pd-Schicht bei H-Beladung stattgefunden haben müssen. Der Knickpunkt bei 0,02 H/Pd wird wieder als leicht verschobene Phasengrenze der Schicht interpretiert.

STM-Aufnahmen von epitaktischen Pd-Schichten auf Glimmer, die in Zusammenarbeit mit Geyer [GEY98] durchgeführt wurden, zeigten nach elektrolytischer H-Beladung der Schicht Gleitstufen.

Die α -Randlöslichkeit in diesen Schichten ist leicht erhöht. Eine erhöhte H-Randlöslichkeit und eine eingeengte Mischungslücke für 50 nm Pd-H Schichten haben auch Feenstra et al. [FEE86] gefunden. Für 300 nm Schichten fanden sie allerdings die Phasengrenzen des massiven Pd-H Systems. In einer früheren Publikation finden Feenstra et al. [FEE83] für 100 nm bis 400 nm Pd-H Schichten eine starke Einengung der Mischungslücke. Sie führen die unterschiedlichen Ergebnisse auf die Verwendung des Quarzoscillators zurück.¹⁷ Im Rahmen des hier vorgestellten Bildes sind Unterschiede aber auch schon aufgrund einer unterschiedlichen Mikrostruktur zu erwarten: Diese könnte durch von Feenstra et al. unterschiedlich gewählten Depositionsparameter (z.B. 10-fache Depositionsrate) vorliegen. Zudem bemerken Feenstra et al. in der späteren Arbeit,[FEE86] dass sich ihre 300 nm Pd-Schichten beim

¹⁵Die auf der Abszisse aufgetragene Konzentration ist linear bis zu 0,01 H/Pd. Danach wurde die Probe wieder entladen.

¹⁶Die auf der Abszisse aufgetragene Konzentration ist linear bis zu 0,3 H/Pd, danach findet Entladung statt.

¹⁷In der späteren Arbeit wurde die Gravimetrie benutzt.[FEE86]

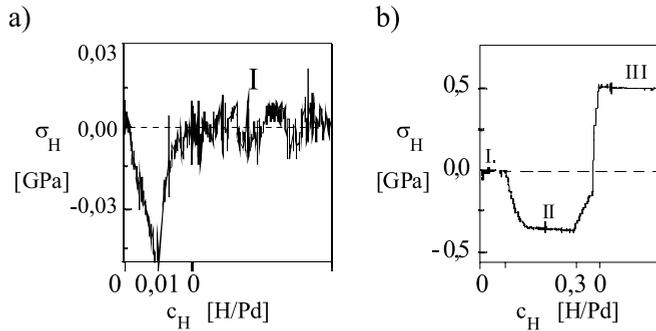


Abbildung 6.14: Spannungsentwicklung bei der H-Be- und Entladung von 200 nm Pd-Schichten. Teilbild (a) zeigt den Niedrigkonzentrationsbereich bis 0,01 H/Pd. Oberhalb von 0,01 H/Pd wurde die Schicht entladen. Die Ursprungsspannung (markiert mit I) stellt sich wieder ein. In Teilbild (b) wird die Schicht bis 0,3 H/Pd beladen. Hierbei entsteht eine Spannung von -0,3 GPa (Bereich II). Anschließendes Entladen zeigt das Auftreten von +0,5 GPa Zugspannungen (Bereich III). Dieses irreversible Verhalten zeigt, dass sich die Pd-Schicht während die H-Beladung plastisch verformt (s. auch [PUN99, LAU98, PUN01c])

H-Beladen teilweise vom Substrat ablösen. Durch Spannungsrelaxation verschiebt dies, in unserem Bild, die Phasengrenzen in Richtung der massiven Probe.

6.2.2 Gadolinium-Schichten

Auch bei der H-Aufnahme in haftenden Gadolinium-Schichten sind Hinweise auf plastische Prozesse in Spannungsmessungen gefunden worden. Wuttig et al. zeigten auf der DPG-Tagung 2001, [WUT01] dass der Spannungsverlauf bei H-Aufnahme aus der Gasphase Bereiche aufweist, die auf Zugspannungen weisen. Dies kann als Hinweis auf plastische Verformung während der H-Beladung gedeutet werden. [WUT01] Dies fügt sich in das Bild des Verhaltens dünner Gd-H Schichten, wie sie von uns untersucht worden sind. [PUN00, PUN01a] Die bei Auftreten der zwei plastischen Verformungsprozesse zu erwartenden Frühstadien der Oberflächenmorphologien sind in Abb. 6.15 skizziert (für den Fall einer epitaktischen (0001) Gd-Schicht). So ist bei der lokalen Hydridbildung¹⁸ (GdH_2) eine Emission von extrinsischen Versetzungsringen (Loop) in die Gd-H Phase zu erwarten, wie in Teilbild (a) gezeigt. Auf dieses Weise werden sowohl in der Schichtebene zwischen Schicht und Substrat wie auch senkrecht zur Schichtebene zwischen Hydridausscheidung und Matrix entstehende Spannungen abgebaut. Tritt ein solcher Versetzungsring an die Probenoberfläche, wird er als Zusatzenebene begrenzter Ausdehnung (Insel) sichtbar werden.

¹⁸Bilden sich durch H-Aufnahme im Gd-Film Hydridausscheidungen, deren lokales Volumen 12 % größer ist als das der Matrix, kann durch Emission extrinsischer Versetzungsringe Schichtmaterial von der Hydridausscheidung wegtransportiert werden. Aufgrund der Anisotropie der Gitters sind Spannungen in (0001)-Gd Schichten in der Schichtebene etwa halb so groß wie die senkrecht zur Schichtebene.

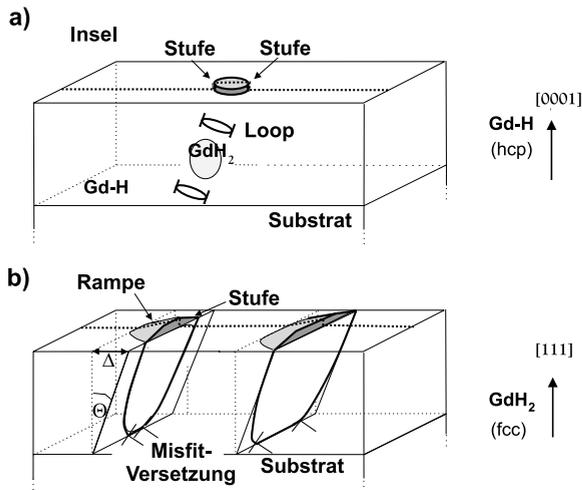


Abbildung 6.15: Schemazeichnung für die durch plastische Verformung in der Schicht entstehenden Oberflächenmorphologien am Beispiel einer Gd-Schicht. (a) In der Schicht gebildete Hydridausscheidungen emittieren Versetzungsringe, die an der Oberfläche Inseln bilden. (b) Misfitversetzungsbildung an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erzeugt an der Schichtoberfläche Rampen.[PUN00]

Bei der Entstehung von Misfitversetzungen an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat sollte sich an der Probenoberfläche eine Gleitstufe zeigen. Die Frühstadien der Oberflächenmorphologie bei Misfitversetzungsbildung ist in Teilbild 6.15 (b) skizziert. Die Ausdehnung der Misfitversetzung nahe der Grenzfläche zum Substrat wird durch die Bewegung der mobilen Versetzung mit Schraubenkomponente, die die Misfitversetzung mit der Oberfläche verbindet, erreicht. Dabei werden Atome an die Oberfläche gebracht (nach Durchlaufen einer reinen Schraubenversetzung sitzen die Atome eine Ebene höher). In Verlängerung der Gleitebene entsteht so eine Stufe schräg über der Misfitversetzung. Direkt hinter dieser Stufe fällt die Höhe langsam wieder auf das Ursprungsniveau ab, da die Schicht haftet und fernab von der Versetzung keine Veränderung des Gitters stattfindet. Die Versetzung wird auf der Gleitebene gleiten und daher werden wieder nur in bestimmten kristallographischen Richtungen Gleitstufen auftreten. Die Frühstadien der plastischen Verformungsmechanismen werden im Folgenden am Beispiel einer epitaktischen (0001)-Gd Schicht gezeigt.¹⁹

Die Wasserstoffadsorption kann auf Gd-Oberflächen über einen elektronischen Oberflächenzustand sichtbar gemacht werden.[GET99] Bei H-Adsorption verschwin-

¹⁹Die Herstellung und tunneltmikroskopische Untersuchung epitaktischer Gadolinium-Schichten erfolgte am Institut für angewandte Physik und Mikrostrukturforschung der Universität Hamburg in Zusammenarbeit mit Getzlaff. In der dortigen Anlage werden die entsprechenden Restgasbedingungen (10^{-11} mbar) zur Untersuchung von stark oxidierenden Metallen erfüllt, so dass auf eine Pd-Schutzschicht verzichtet werden kann. 12 nm epitaktische (0001)-Gd-Schichten wurden mittels Elektronenstrahlverdampfung auf (110)-W-Substrate deponiert. Die Substrate wurden zuvor in Sauerstoffatmosphäre geheizt und kurzzeitig auf 2600 K erhitzt. Während der Gd-Beschichtung blieb der Restgasdruck unter $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Details der Beschichtungsmethode, bei der großterrassige, gut orientierte und nahezu adsorbatfreie (0001)-Gd-Oberflächen erzeugt werden, sind von Getzlaff in [GET99] aufgeführt. Die Oberflächentopographie wurde mit einer geschnittenen Pt/Ir-Spitze im Konstantstrombetrieb aufgenommen. Wasserstoffpartialdrücke zwischen 10^{-7} mbar und 10^{-8} mbar wurden jeweils für kurze Zeiten angeboten. Das Angebot wird im Folgenden in Langmuir ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) angegeben.

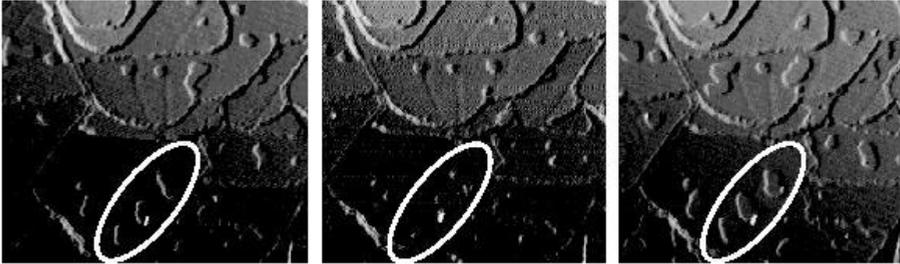


Abbildung 6.16: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Gadolinium-Oberfläche nach (a) 5 L, (b) 10 L H_2 -Gasangebot und (c) nach 20 min Wartezeit ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Auf Gd-Wachstumsterassen (mit Berandungen in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Richtungen) ist von (a) nach (b) das Schrumpfen ovaler Subterassen zu sehen. H-Adsorption lässt hier den elektronischen Gd-Oberflächenzustand verschwinden. Zwischen (b) und (c) erfolgte kein erneutes H-Angebot. Die Subterassen werden wieder kleiner, was bedeutet, dass die freie Gd-Oberfläche wieder erscheint. Da der Gleichgewichtspartialdruck für die Bildung des Gd-Dihydrides weit unterhalb dem H_2 -Restgaspartialdruck liegt, ist die Aufnahme des Wasserstoffes im Metallgitter energetisch zu erwarten.[PUN01a]

det dieser Oberflächenzustand und die differentielle Leitfähigkeit sinkt lokal.[GET98] STM-Aufnahmen, die im Konstantstrommodus aufgenommen werden, erscheinen daher in Gebieten, in denen H sorbiert ist, niedriger.²⁰ Bei höheren H-Angeboten kann es zu einer H-Aufnahme in das Metallgitter kommen. Dies kann im Tunnelmikroskop direkt verfolgt werden, da der Gd-Oberflächenzustand der sauberen Gd-Oberfläche nach einer Wartezeit wieder erscheint, wie in Abb. 6.16 a) bis c) dargestellt.[PUN01a]²¹

Bei einem H-Angebot von 20 L sind neue Oberflächenmorphologien zu sehen, die in Abb. 6.17 gezeigt sind. Gebiete, in denen diese Morphologien erscheinen, sind lokal begrenzt. Sie wachsen mit dem H-Angebot und bedecken schließlich die gesamte Probenoberfläche. Dies wird als Auswirkung der Hydrierung des unter diesen Bereichen liegenden Volumens gedeutet.[PUN00] Zwei verschiedene Morphologien sind zu unterscheiden: a) kleine, scheibenförmige Inseln und b) linienförmige Strukturen, die sich wie Rampen aus dem Grundniveau erheben. Höhenprofile, die über die Strukturen a) und b) aufgenommen werden (in Abb. 6.18 dargestellt), zeigen den

²⁰Getzlaff konnte zeigen, dass die H-Adsorption auf (0001)-Gd zu Subterassenbildung und Musterbildung führt.[GET98]

²¹Das die Gd-Schicht nach der Deposition nicht bereits im Dihydrid vorliegt, kann nur durch entsprechend schnelle Schichtdeposition im sauberen UHV gewährleistet werden, bei der sich die Gleichgewichts-H-Konzentration in der Schicht nicht einstellen kann. Die Ausgangskonzentration in unseren Proben ist nicht bekannt, liegt aber im Bereich der Randphase. Es ist jedoch zu erwarten, dass die freie Probe mit der Zeit H aufnimmt und so hydriert. Dies ist ein Problem bei vielen Herstellungen; häufig besitzen die untersuchten Proben bereits einen großen Anteil an Wasserstoff.

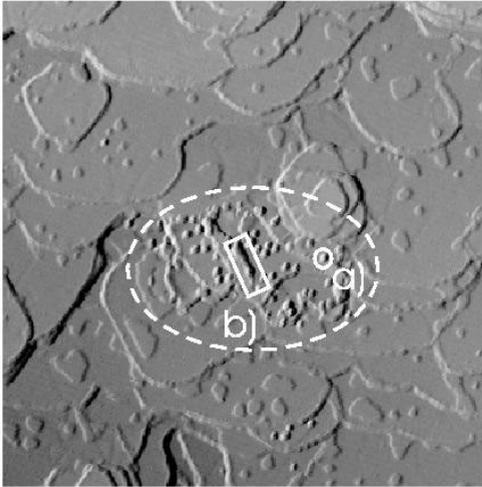


Abbildung 6.17: Nach einem H₂-Angebot von 20 L (bei 10⁻⁷ mbar) erscheinen in lokalisierten Bereichen (markiert durch den gestrichelten Kreis) neue Oberflächenmorphologien: (a) runde Inseln und (b) längliche Rampen.[PUN00]

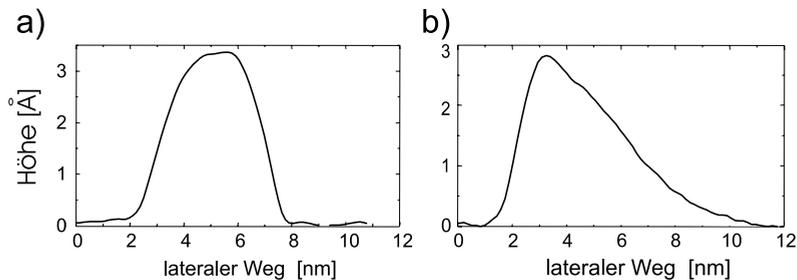


Abbildung 6.18: Höhenprofile über die zwei unterschiedlichen Strukturen. (a) Die Insel ist allseitig von einer atomaren Stufe berandet. (b) Die Rampe zeigt einen steilen, atomar hohen Anstieg auf der einen Seite und einen sanften Abfall auf der anderen Seite.[PUN00]

Unterschied der zwei Morphologien deutlich. Während die scheibenförmigen Inseln (a) mit Durchmessern von 4 nm allseitig von Stufen atomarer Höhe berandet sind, zeigen die Rampen (b) auf einer Seite eine atomare Stufe und auf der gegenüberliegenden Seite einen über mehrere Nanometer reichenden Anstieg. In Querrichtung sind diese Rampen gestreckt. Sie verlaufen etwa in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen des ursprünglich hexagonalen Films. Die Rampen (b) lassen sich damit nicht aus Reihen von Inseln (a) zusammensetzen, da die Inseln von atomaren Stufen berandet sind. Beide Oberflächenmorphologien müssen unterschiedlichen Ursprungs sein.

Die zwei entstandenen Oberflächenmorphologien lassen sich direkt den zwei vorgeschlagenen plastischen Verformungsprozessen zuordnen. Die in Abb. 6.15 (a) und (b) eingezeichneten getrickelten Linien zeigen die erwarteten Höhenverläufe bei der Profilierung. Die Emission von Versetzungsringen (a) führt zu einem Höhenprofil, welches dem der Insel entspricht (Abb. 6.17). Bei Misfitversetzungsbildung (Abb. 6.15 (b)) entstehen gestreckte Oberflächenmorphologien, die auf einer Seite eine Stufe

ausbilden, während auf der anderen Seite ein langsamer Abfall der Höhe erwartet wird. Dieses Profil entspricht dem der Rampe (Abb. 6.18 (b)). Die Breite der Rampe Δ ist nach dem Schema von Abb. 6.15 über die Neigung der Gleitebene Θ geometrisch von der Schichtdicke abhängig. Für die hier gezeigte 12 nm Gd-Schicht erwarten wir nach dem Model eine Breite $\Delta = 3,9$ nm, wenn $\Delta = d \cdot \sin(19^\circ 68')$ angesetzt wird. Die experimentell ermittelte Breite liegt mit etwa 6 nm in diesem Größenbereich.

Die Rampen sind in ursprünglichen $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen ausgedehnt. Im Gd-H System ist zu berücksichtigen, dass die Hydridphase kubisch (fcc) ist. [MAS90] Im fcc-Gitter sind $\{111\}$ -Ebenen Gleitebenen und $\langle 110 \rangle$ -Richtungen Gleitrichtungen. Bei der fcc-hcp Phasenumwandlung wird häufig ein Orientierungsübertrag gefunden,²² bei dem $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen parallel zu $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und $\langle 0001 \rangle$ -Richtungen parallel zu $\langle 111 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Dies wurde zur Orientierung der Schicht angenommen. Gleiten Versetzungen im kubischer Matrix auf $\{111\}$ -Ebenen, bilden sich an der $\{111\}$ -Oberfläche Gleitstufen in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, d.h. ehemaligen $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen der Gd-Schicht. Diese besitzen 60° Winkel untereinander.

Bei weiterem H-Angebot verlängern sich die Gleitstufen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen derart, dass die gesamte Filmoberfläche mit Linien überzogen wird. Dies zeigt Abb. 6.19, in der die das Bild überziehenden Linien 60° Winkel aufweisen. Eine solche starke Oberflächenveränderung zeigen bereits 12 nm dünne Gd-Schichten. In dem Bild ist ebenfalls zu erkennen, dass die Gleitlinien oft in Gruppen auftreten. Dies kann auf Zentren deuten, an denen bereits Versetzungen vorhanden sind oder an denen sich Versetzungen besonders leicht bilden. Da eine Art regelmäßiges Muster zu sehen ist, könnten die Gruppen auch auf bereits nach der Herstellung vorhandene Versetzungen zurückzuführen sein. Solche inhomogene Verteilung von Versetzungen bzw. der zugehörigen Gleitstufen beobachtet man auch bei der plastischen Verformung von massiven Metallen; dort auftretende Anhäufungen von Gleitstufen werden Lüdersbänder genannt.

²²Hayoz et al. haben einen solchen Orientierungsübertrag für Y-H-Schichten nachgewiesen. [HAY98]

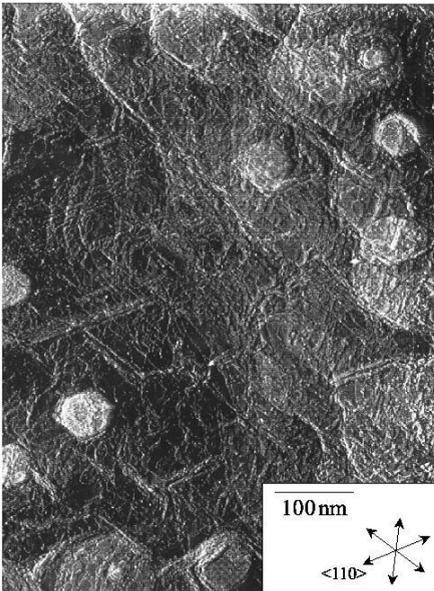


Abbildung 6.19: STM-Aufnahme der Gd-Oberfläche nach starkem H-Angebot von mehr als 3000 L. Gleitstufen in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen überziehen die gesamte Oberfläche. Oft werden Gleitstufengruppen gefunden. Solche Gleitstufengruppen werden in massiven Metallen als Lüdersbänder bezeichnet. (Aufnahme Getzlaff [PUN01a])

6.2.3 Yttrium-Schichten

In diesem Abschnitt sollen Spannungen und Dehnungen, die sich bei der H-Beladung in Y-Schichten ergeben betrachtet werden. In diesen Schichten sind nach dem linear elastischen Modell in der Randphase nur sehr geringe Spannungen zu erwarten (vgl. Tab. 5.2). Im Folgenden wird gezeigt, dass dies, insbesondere für texturierte Schichten, auch für den gesamten Konzentrationsbereich gilt.

6.2.3.1 Spannungen und Dehnungen

Um rein elastische Spannungsentwicklung von (0001)-texturierten Y-Schichten unter H-Beladung bestimmen zu können, wurden mit dem linear elastischen Modell aus Kap. 5.1.1 Spannungen für die verschiedenen Konzentrationsbereiche berechnet. [DOR01, DOR01c] Dornheim hat hierfür elastische Konstanten, [SAV80, SMI60] Phasengrenzen und Ausdehnungen [JUK80, BEA75, DAO92, FOR94] des massiven Materials angesetzt. Zusammengefasst ergibt sich die in Abb. 6.20 dargestellte Spannungsentwicklung in der Y-H-Schicht. [DOR01] Demnach ist über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 3 H/Y nur eine Spannungszunahme von -1,2 GPa zu erwarten.²³ Besonders interessant ist das Verhalten in der Y-H β -Phase (Dihydrid) und dem $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebiet (γ bezeichnet das Trihydrid). Hier entstehen relative Zugspannungsbereiche. Die Abnahme der kompressiven Spannungen in der

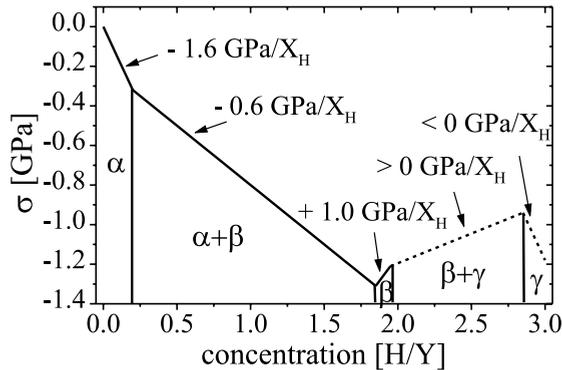


Abbildung 6.20: In einer texturierten Y-Schicht bei der H-Beladung sich aufbauende Laterale Spannungen nach dem linear elastischen Modell. [DOR01] Aufgrund der (0001)-Textur der Schichten wird erwartet, dass die Spannung im β - γ -Zweiphasengebiet abnimmt. Die insgesamt erwarteten Spannungen sind mit -1,2 GPa bei 3 H/Y vergleichsweise gering. [DOR01]

β -Phase lässt sich auf die Besonderheit im Expansionsverhalten der Seltenen Erden zurückführen. [DAO92] In der fcc-Dihydrid-Phase nimmt das Volumen der Einheitszelle mit der H-Konzentration ab (vgl. Kap. 2). Da diese Kontraktion der freien Schicht in allen drei Raumrichtungen stattfindet, kommt es im Falle der haftenden Schicht in diesem Konzentrationsbereich zu lateralen Zugspannungen.

²³Da linear elastisch gerechnet wurde, ist dies auch ist der maximale experimentell zu erwartende Wert.

Im Bereich des $(\beta + \gamma)$ -Zweiphasengebietes dagegen treten laterale Zugspannungsanteile nur in (0001)-texturierten Schichten auf. [DOR01] Eine nicht texturierte Schicht würde in diesem Konzentrationsbereich eine Zunahme der Kompressionsspannungen zeigen. Die Zugspannungsanteile entstehen dadurch, dass die nächsten Nachbar (nn) Atomabstände der hexagonalen Trihydriphase in der (0001)-Basalebene, die in der Schichtebene liegt, kleiner wären als die der kubischen (111)-Ebene. Bei der Phasenumwandlung streckt sich das Gitter in vertikaler Richtung (zur Schichtebene) stark.²⁴ So nimmt das Volumen vom Di- zum Trihydrid zwar von $35,4 \text{ \AA}^3$ auf $38,6 \text{ \AA}^3$ zu, die Gitterabstände, die parallel zur Schichtebene liegen, nehmen aber von $3,68 \text{ \AA}$ auf $3,67 \text{ \AA}$ ab.

Messungen von Dornheim an den texturierten Y-H-Schichten spiegeln das theoretisch zu erwartende Verhalten erstaunlich gut wieder.²⁵ Für geringe Konzentration zeigt dies Abb. 6.21(a), in der die Spannungszunahme als Funktion der H-Konzentration für eine 300 nm Schicht aufgetragen ist. Die Spannung steigt zunächst linear mit $-1,3 \text{ GPa}/c_H$ an und knickt bei etwa $0,3 \text{ H/Y}$ leicht ab, um bei $0,4 \text{ H/Y}$ mit $-0,1 \text{ GPa}/c_H$ weiterzuverlaufen. Diese Konzentration stimmt mit der diffraktometrisch ermittelten Phasengrenze [DOR01a] überein. Das Einsetzen plastischer Prozesse ist im Abweichen vom linear elastischen Verlauf zwischen $0,3 \text{ H/Y}$ und $0,4 \text{ H/Y}$ zu erkennen.

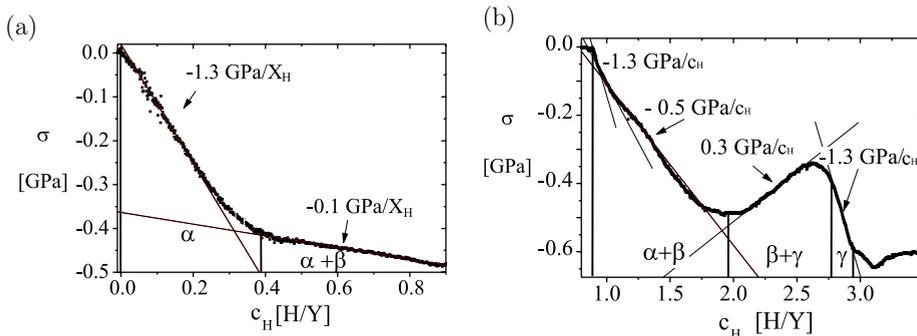


Abbildung 6.21: Spannungszunahme einer 300 nm texturierten Y-Schicht unter H-Aufnahme (a) im niedrigen Konzentrationsbereich. Die Spannungen nehmen linear zu, oberhalb der Phasengrenze werden sie geringer. (b) Spannungszunahme bei H-Aufnahme einer 300 nm (0001)-texturierten Y-Schicht im höheren Konzentrationsbereich. Der rein elastisch berechnete Verlauf von Abb. 6.20 gibt den experimentellen Spannungsverlauf schon sehr gut wieder. [DOR01]

²⁴Das hcp-Trihydrid besitzt ein c/a Achsenverhältnis von $c/a=1,81$, was weit über dem Wert der dichten Kugelpackung mit $c/a=1,63$ und dem der Y-H α -Phase mit $c/a=1,57$ liegt.

²⁵Es wurden (0001)-Y-Schichten von 50 nm bis 500 nm Schichtdicke untersucht, die auf Saphir-Substraten elektronenstrahlaufliegend wurden. [DOR01] Alle Schichten zeigen eine vergleichbare Entwicklung der Spannungen. (Die Schichten wurden in der Arbeitsgruppe von Griessen in Amsterdam hergestellt. Dadurch können unsere Ergebnisse direkt mit denen der Arbeitsgruppe verglichen werden. Die Y-Schichten sind nanokristallin und (0001)-texturiert und mit einer Pd-Deckschicht gegen Oxidation geschützt. Die Konzentrationsbestimmung in diesen Schichten hat sich als problematisch erwiesen. Dornheim et al. [DOR01] konnten zeigen, dass die hier angegebenen H-Konzentrationen jedoch zuverlässig sind.)

Die Spannungsentwicklung im höheren Konzentrationsbereich bis in die Trihydridphase zeigt Abb. 6.21 (b). Im $(\beta + \gamma)$ - Zweiphasengebiet nehmen die kompressiven Spannungen erwartungsgemäß ab. Im Konzentrationsbereich, wo die β -Phase (ca. 2 H/Y) zu erwarten wäre, ist die Spannung zunächst allerdings konstant. (Hier sollten nach Abb. 6.20 relative Zugspannungen auftreten.) Strukturuntersuchungen von Dornheim et al. [DOR01a] an diesen Y-H Schichten zeigen, dass die β -Phase der Schicht während der ersten Beladung einen sehr schmalen Existenzbereich besitzt. Während bei 1,93 H/Y noch α -Phasenreflexe zu sehen sind, treten bei 1,98 H/Y bereits Reflexe der γ -Phase in Erscheinung.²⁶ Dadurch sind die erwarteten Zugspannungsanteile nicht zu erkennen. Der flache Verlauf der Spannungskurve weist auf plastische Prozesse in diesem Bereich.

Im Konzentrationsbereich des Trihydrides nehmen die Kompressionsspannungen wieder mit der H-Konzentration zu. Bei 2,95 H/Y nimmt die Y-Schicht [DOR01]²⁷ keinen Wasserstoff mehr auf. Die gefundenen Phasengrenzen weichen insbesondere im Bereich der β -Phase von denen des massiven Systems ab. Bis hierhin hat sich eine Gesamtspannung von etwa -1,1 GPa in der Schicht aufgebaut, wie aus Abb. 6.21 (a) und (b) abgeschätzt werden kann. Die in den Y-Schichten bei der Bildung des Trihydrides auftretenden kompressiven Gesamtspannungen von etwa -1,2 GPa sind vergleichsweise gering.

Weitere Phasengrenzen stimmen relativ gut mit denen des massiven systems überein, was im Rahmen der hier vorgestellten Interpretation auf die insgesamt geringen Spannungen zurückgeführt werden kann.²⁸

Die Spannungsentwicklung bei der zyklischen Be- und Entladung zwischen Di- und Trihydrid einer 300 nm Y-H Schicht ist in Abb. 6.22 gezeigt. Die erste Beladung (Verlauf von Abb. 6.21) ist zum besseren Vergleich in dem Graph noch einmal mit dargestellt. Nach der ersten Beladung der Probe ist, bei gleichbleibender Konzentration, eine Abnahme der kompressiven Spannungen zu sehen (oberhalb von 3 H/Y, grau markiert). Plastische Relaxationsprozesse reduzieren die lateralen Spannungen in der Schicht.

Die nachfolgenden Wechselbeladungen vom Dihydrid ins Trihydrid und zurück zeigen ein reversibles Verhalten der Schicht. Allerdings stellen sich bei der ersten Entladung in Dihydrid nicht dieselben Spannungen ein, die während der ersten Beladung für das Dihydrid gefunden wurden (obere gestrichelte Linie). Dies zeigt deutlich, dass plastische Prozesse die Schicht irreversibel verändert haben. Strukturun-

²⁶Alle Reflexe in den Diffraktogrammen sind deutlich voneinander zu unterscheiden.[DOR01a]

²⁷In diesem Bereich ist in der Spannungskurve ein weiterer Knick und Spannungsanstieg zu sehen. Dieser rührt von der Beladung der Pd-Deckschicht her, die bei den nun vorhandenen hohen chemischen Potentialen ebenfalls größere Mengen an H aufnehmen kann und sich in das Hydrid umwandelt. Da die Konzentration in H/Y angegeben ist, werden scheinbar Konzentration größer als 2,95 erreicht. Der Bezug der H-Konzentration nur auf die Yttrium-Schicht ist sinnvoll, da deren Plateaudrucke zur Bildung des Di- und des Trihydrides unterhalb des Plateaudruckes zur Bildung des Pd-Hydrides liegen. Damit nimmt die Pd-Deckschicht bis zu hohen chemischen Potentialen maximal 0,02 H/Pd auf (α -Phasengrenze der Pd-Schicht), während die Y-Schicht ins Trihydrid beladen wird. Da die Pd-Schicht zudem sehr dünn ist, kann die H-Aufnahme in ihr bis zu hohen Potentialen hin vernachlässigt werden.

²⁸Die H-Segregation an mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen, Oberflächen und Versetzungen spielen in diesen Schichten eine untergeordnete Rolle.

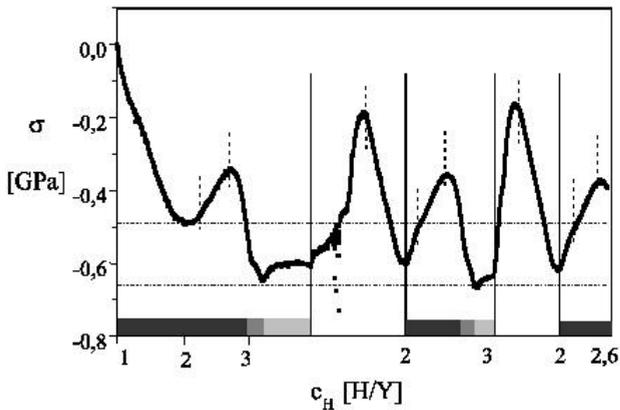


Abbildung 6.22: Spannungszunahme einer 300 nm texturierten Y-Schicht unter H-Aufnahme und nachfolgender Wechselbeladung. Beladungsbereiche sind dunkel markiert (etwas heller, sobald die Pd-Deckschicht beladen wird oder nur Relaxationen stattfinden).[DOR01]

tersuchungen an Schichten nach der ersten Beladung zeigen, dass nun ein breiterer Existenzbereich für die β -Phase vorliegt. Auch finden Dornheim et al. [DOR01a] nun die deutliche Verschiebung der Dihydridreflexe während der H-Beladung zu kleineren Winkeln. Der neue Knickpunkt stimmt mit der nach der ersten H-Beladung verschobenen β -Phasengrenze überein.

Berücksichtigt man nur die Spannungsdifferenz zwischen Di- und Trihydrid, so liegen die Werte nach Überschreiten des Spannungshubes von 0,5 GPa absolut bei 0,0 GPa. (Die scheinbare Differenz von -0,05 GPa entsteht durch Beladung der Pd-Deckschicht.) Damit sind Schichten, die direkt im Dihydrid hergestellt werden, einer nur geringen Spannungsdifferenz, d.h. mechanischen Belastung ausgesetzt (Solche Schichten sollten besonders haltbar und lange zyklierbar sein). Eine genauere Betrachtung der Spannungsentwicklung bei Wechselbeladung in Abb. 6.22 zeigt aber auch, dass sich die Be- und Entladung deutlich unterscheiden. Über der Spannung aufgetragen, ergibt sich eine Hystereseschleife. Der Grund für diese Hysterese soll im Folgenden näher untersucht werden.

6.2.3.2 Hysterese in Y-H-Schichten

Strukturuntersuchungen zeigen,[DOR01a] dass die Probe bei der Entladung aus dem Trihydrid direkt in die niedrigkonzentrierte Dihydridphase entmischt, wie Abb. 6.23 zeigt. Bei der Beladung nimmt die Gitterkonstante in der β -Phase ab. Im Zweiphasengebiet bleibt sie konstant bis 2,7 H/Y. Bei der Entladung verschiebt sich der auftauchende Dihydridreflex stark zu kleineren Werten, um dann bei diesem Wert zu verbleiben. Die eingestellte Gitterkonstante entspricht dem der niedrigkonzentrierten Dihydridphase. So ergibt sich auch für die Gitterkonstanten eine Hysterese. Dieses Verhalten kann verstanden werden, wenn die lateralen Spannungen berücksichtigt werden.([TMR00, DOR01a])

Während der ersten vollständigen Beladung hat sich die Schicht durch plastische Prozesse irreversibel verändert. Wird diese Schicht nun wieder entladen, entstehen relative laterale Zugspannungen in der γ -Phase.(vgl. Abb. 6.22) Durch Ausschleiden der niedrigkonzentrierten β -Phase, die ein größeres Volumen aufweist als die hochkonzentrierte β -Phase, können laterale Zugspannungen reduziert werden. Um-

gekehrt findet bei der H-Beladung zunächst die Volumenabnahme in der β -Phase statt, bevor die höherkonzentrierte γ -Phase gleichen chemischen Potentials ausgedrückt wird. Die Übersättigung erklärt auch die von van Gogh et al. [GOG00] und

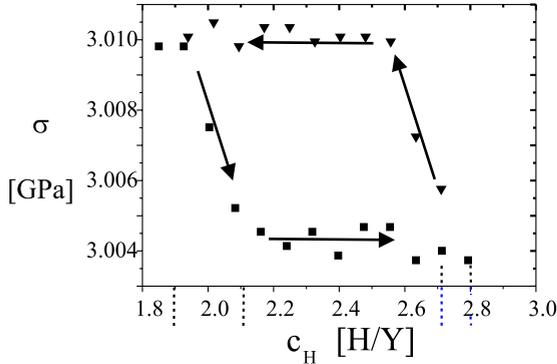


Abbildung 6.23: Gitterkonstante der Dihydridphase während des Zyklirens. Bei der Entladung entmischt das System direkt in die niedrigkonzentrierte β -Phase. Bei Beladen dagegen wird das β -Phasenfeld durchlaufen, wobei es zu einer Gitterkontraktion kommt. Im Verlauf bildet sich so eine Hystereseschleife.[DOR01a]

Kooij et al.[KOO00] gefundenen Hysterese im elektrischen Widerstand und optischer Transmission. Die dort angegebenen stark verschobenen Phasengrenzen, die von van Gogh et al. zur Erklärung herangezogen wurden, konnten von unseren Messungen nicht bestätigt werden.[TMR00, DOR01a] In jüngster Zeit gehen auch Remhof et al. [REM01] davon aus, dass die Phasengrenzen des Y-H-Phasendiagrammes nach dem Zyklieren nicht stark von denen des massiven Y-H Systems abweichen. Remhof et al. [REM01] haben im Einklang mit unserer Interpretation der Hysterese gefunden, dass die optische Transparenz der Domänen (Pixel) beim Beladen anders als beim Entladen ist. Dies lässt ebenfalls auf eine veränderte H-Konzentration während der Be- und Entladung schließen.

Die geringen sich aufbauenden (linear elastischen) Gesamtspannungen werden in dieser Arbeit als Ursache dafür angesehen, dass sich das Phasendiagramm der Schicht nicht stark von dem des massiven M-H Systems unterscheidet. Dies steht im Einklang mit den theoretischen Rechnungen von van Gelderen [GEL00] an freien Y-H-Systemen, die das Verhalten des Dünnschichtsystems bereits gut beschreiben.

6.2.3.3 Optische Domänen, Ridges und Lubrication-walls

Nanokristalline Y-Schichten sind nach Kremers et al.[KRE98] optisch homogen und zeigen einen homogenen Übergang in die transparente Phase. Kersemakers et al. [KER00] haben gefunden, dass in epitaktischen Y-Schichten, die auf CaF_2 -Substraten deponiert werden,[NAG99] Domänen auftreten, die einzeln schalten, d.h. deren optische Transparenz sich innerhalb einer Domäne schlagartig ändert.[KER00] Dieses Domänenmuster besteht aus Mikrometer großen dreieckigen Domänen.[NAG99, KER00] Sie werden berandet von einem sogenannten 'self-organized ridge network'. Dieses Netzwerk zeigt ebenfalls eine optisch veränderte Erscheinung: während sich ein Großteil der epitaktischen Schicht bereits in der transparenten Trihydridphase befindet, verharren 'Ridges' im Dihydrid. Grier et al. [GRI00] berichten auch von 'Ridges', die bei der H-Beladung von epitaktischen Ho-Schichten auftreten, gestreckte dreieckige Strukturen, die etwa 300 nm breit und 20-30 nm hoch sind. Die Dicke

der Ho-Schicht betrug dabei ebenfalls 300 nm. Grier et al. ordnen dies Ridge-Bildung der Ausscheidung der jeweils anderen Phase zu. Ridges in Y-H-Schichten sind, nach Kerssemakers,[KER00] über das Grundniveau erhobene Gebiete der Schicht, die langgestreckt sind, als H-Diffusionsbarrieren wirken und als 'lubrications walls'. Aufgrund der 9,3%-igen vertikalen Expansion der Domänen regen Kerssemakers et al. [KER00] an, diese als mikromechanische Schalter einzusetzen. Die 'Ridge'höhe und ihr typischer Abstand nimmt linear mit der Schichtdicke zu. 'Ridges' rühren nach Kerssemakers [KER00] von verzwilligten Gebieten her, die bei der fcc-hcp Phasenumwandlung entstehen.[HAY98] Charakteristisch sei der typische Zwillingswinkel des hexagonalen Gitters von 5.6° , [KER00] der sich an der Oberfläche abzeichnet.

Eine Kombination unserer Resultate der Spannungs- und Dehnungsmessungen mit den Ergebnissen aus Kap. 6.2.2 ergibt eine etwas andere Interpretation der STM-Aufnahmen von Kerssemakers et al. oder Grier et al. Übertragen wir die an dünnen epitaktischen Gd-Schichten gefundenen Resultate auf die vergleichsweise dicken epitaktischen Y-Schichten, so findet plastische Verformung und Misfitversetzungsbildung bei H-Beladung statt, die zur Bildung von Gleitstufen- bzw. Gleitstufengruppen führt. Für die vorliegende Schichtgeometrie sollten diese in der kubischen Dihydridphase in (110)-Richtungen liegen und 60° - Winkel untereinander zeigen. Die mobilen Versetzungen können sich über ihre Spannungsfelder gegenseitig beeinflussen und an der Bewegung behindern.[HAA94] Dies kann dazu führen, dass ihre Spuren an der Oberfläche, die Gleitstufen an Gleitstufen anderer Richtungen enden, wie Abb.3 in Ref.[KER00] zeigt. Dadurch bildet sich ein über dem Grundniveau der Schicht erhobenes Dreiecksmuster. Bei dem Auftreten von Gleitstufengruppen, wie sie in Abb. 6.19 zu sehen sind, können massive Höhenunterschiede zwischen dem Grundniveau und der Gleitstufengruppe auftreten. Wir interpretieren die 'Ridges' somit als Gleitstufengruppen.[TMR00] Im Gegensatz zu Kerssemakers Interpretation bietet diese Interpretation den Vorteil, dass auch das besondere Verhalten der 'Ridges' zu verstehen ist. Unter den Gleitstufengruppen sind Misfitversetzungen lokalisiert, die durch ihre Kompressions- und Dilatationsfelder nahe des Versetzungskernes, nach dem im Kapitel 3.4 diskutierten, veränderte H-Löslichkeiten und Diffusivitäten gegenüber der Matrix aufweisen. Sie können im Niedrigkonzentrationsbereich als Diffusionskanäle für H dienen mit lokal erhöhter H-Löslichkeit, im Hochkonzentrationsbereich der Trihydridphase dagegen sind sie als lokal erniedrigte Bereiche sichtbar.

Im Zweiphasengebiet werden sich die Trihydridausscheidungen bevorzugt an Defekten, wie Versetzungen bilden. Die Keime wachsen von Versetzungen ('Ridges') aus und bei der Phasenumwandlung des Dihydrides in das Trihydrid findet bei (0001)-texturierten Schichten die starke vertikale Expansion statt, die vorne bereits angesprochen wurde. Spannungen zwischen Keim und Matrix werden zu einem bevorzugten Bilden einer den Zwischenbereich füllenden Ausscheidung führen. Da das Misfitversetzungsnetzwerk vor allem während der H-Beladung der Schicht in das kubisch flächenzentrierte Dihydrid stattfindet (siehe Abs. 6.2.2), oberhalb dessen sich Zug- und Druckspannungen fast die Waage halten (vgl. Abb. 6.22), ist das Netzwerk relativ stabil und die Phasenumwandlung kann ähnlich in aufeinanderfolgenden Zyklen beobachtet werden.

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse an haftenden Schichten zeigen, dass unter H-Aufnahme entstehende Spannungen das thermodynamische Verhalten der Schichten zum Teil deutlich gegenüber dem massiver Proben verändern kann. Die Mikrostruktur der Proben hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die sich entwickelnden Spannungen und Phasengrenzen. Schichtdickeneinflüsse machen sich im Rahmen unserer Untersuchungen derart bemerkbar, dass spannungsrelaxierende Mechanismen schichtdickenabhängig einsetzen und damit zu verschiedenen Spannungen führen. Ein extremes Beispiel lieferte in diesem Zusammenhang eine Nb-Schicht, die mit einer Oxidschicht abgeschlossen war. Hier wurde eine Randlöslichkeit von 0,25 H/Nb gemessen. Phasendiagramme von M-H-Schichten hängen demnach empfindlich von der Mikrostruktur und dem Spannungsrelaxationsvermögen der Schichten ab. Hinweise auf reine Schichtdicken-Effekte, wie sie von Zabel et al. [SON99] beschrieben werden, konnten in unseren Messungen bislang nicht gefunden werden.²⁹

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur H-Beladung an Schichtpaketen vorgestellt, bei denen die Einzelschichtdicke ebenfalls sehr gering ist. Wie Yang et al. [YAN96] gezeigt haben, lässt sich das Ausdehnungsverhalten von Pd/Nb Schichtpaketen im Sinne des linear elastischen Modells gut beschreiben. Die Phasengrenzen sind ebenfalls stark verschoben,³⁰ im Einklang mit dem oben entwickelten Modell. Im folgenden Kapitel werden daher insbesondere Untersuchungen vorgestellt, die sich mit an Grenzflächen auftretenden Effekten beschäftigen.

²⁹Dornheim untersucht momentan Spannungen und Phasengrenzen von epitaktischen 20 nm Nb-H-Schichten auf Saphir und nanokristallinen 20 nm Nb-H-Schichten auf Polycarbonat. Wir hoffen, anhand dieser Schichten in den Bereich der reinen Skalierungseffekte vorzudringen.

³⁰In einem laserdeponierten Pd/Nb-Schichtpaket mit $\Lambda=28$ nm wird eine Randlöslichkeit von 0,20 H/Nb erreicht.[YAN96]

7 Wasserstoff in Schichtpaketen

Eine weitere Gruppe nanoskaliger M-H-Systeme stellen die Schichtpakete dar, bei denen verschiedene Metalle aufeinander deponiert werden. Wie in Kap. 2 ausgeführt (vgl. insbesondere Tab. 2.1), lösen verschiedene Metalle bei gleichem chemischen Potentialen bzw. gleichen externen H_2 -Partialdrücken unterschiedliche Konzentrationen von Wasserstoff im Metallgitter. Chemisch modulierte Schichtpakete besitzen daher auch eine modulierte Wasserstoffkonzentration. Diese Modulation ist in Abb. 4.2 anhand eines SIMS-Tiefenprofils eines wasserstoffbeladenen Palladium-Niob-Schichtpaketes dargestellt. Legen wir die Daten der massiven M-H-Systeme zugrunde (Tab. 2.1), so beträgt der H-Löslichkeitsunterschied in Pd/Nb-Schichtpaketen $3 \cdot 10^{-5}$, d.h. die Wasserstoffkonzentration ist in der Randphase des Palladium-Wasserstoffsystems $3 \cdot 10^{-5}$ mal kleiner als in der Randphase des Niob-Wasserstoffsystems.

Chemisch modulierte Schichtpakete mit stark unterschiedlichen Wasserstofflöslichkeiten können unter Wasserstoffbeladung interessante physikalische Eigenschaften zeigen. So haben Klose et al. [KLO97] durch Metallkombinationen ferromagnetischer Fe-Schichten mit geringer Wasserstofflöslichkeit und paramagnetischen Nb-Schichten mit hoher Wasserstofflöslichkeit die RKKY-Wechselwirkung, d.h. die magnetische Zwischenschichtkopplung, verändern können. Hjörvarsson et al. [HJO97] haben durch kreative Ausnutzung der Dickenabhängigkeit der ferromagnetischen bzw. antiferromagnetischen Kopplung an Fe/V-Schichtpaketen gezeigt, dass die wasserstoffinduzierte Änderung der Zwischenschichtkopplung nicht wesentlich von der Ausdehnung der wasserstofflösenden Zwischenschicht abhängen kann. Vielmehr ist die Änderung der Kopplung hauptsächlich auf eine Änderung der Fermifläche zurückzuführen.

Hjörvarsson et al. [HJO93] und Andersson et al. [AND97] haben für Mo/V- und Fe-V Schichtpakete eine veränderte Wasserstofflöslichkeit in den V-Schichten im Bereich der Grenzflächen gefunden. Sie führen die beobachteten reduzierten Löslichkeiten auf den elektronischen Ladungstransfer an den Grenzflächen der Einzelschichten zurück. Für (110)-orientierte Mo/V-Schichtpakete geben Hjörvarsson et al. zwei Monolagen, für (001)-orientierte Mo/V-Schichtpakete drei Monolagen als Transfer-tiefe an. Die jeweilige Tiefe nimmt ab, sobald anstelle des Mo eine Mo-V-Legierung gewählt wird. Während bei $Mo_{0.75}V_{0.25}/V$ vergleichbare Transfertiefen gefunden werden, ist bei $Mo_{0.5}V_{0.5}/V$ keine Elektronentransferschicht mehr zu finden. [OLA95] Die an der Grenzfläche veränderte Wasserstofflöslichkeit kann sich auf das lokale magnetische Moment der jeweiligen Schicht auswirken. Dies berichtete Zabel auf dem TMR-Treffen in Braunschweig im April 2001. Es ist daher wichtig, Informationen über die lokale Verteilung des Wasserstoffes im Schichtpaket zu gewinnen.

Während Hjörvarsson et al. vornehmlich elektronische Effekte zur Erklärung der lokalen Wasserstoffverteilung im Schichtpaket berücksichtigen, können, wie in Ka-

pitel 3 gezeigt, auch Gitterdefekte zu einer veränderten Wasserstofflöslichkeit an der Grenzfläche führen. Beim Schichtwachstum können Fehlpassungsversetzungen eingebaut werden, die laterale Spannungen durch Fehlpassungen der einzelnen Gitter reduzieren. Nach unseren Untersuchungen aus Kap. 3.4 können Versetzungen die H-Löslichkeit lokal stark verändern. Dabei hängt ihr Einfluss von ihrer Dichte und Polarität ab. Liegt das Dilatationsgebiet im wasserstofflösenden Metall, erhöhen sie zunächst dessen Wasserstofflöslichkeit, das Kompressionsgebiet dagegen erniedrigt die Wasserstofflöslichkeit lokal. Des Weiteren spielt die Grenzflächenschärfe eine wichtige Rolle. Hier muss zwischen Grenzflächenrauigkeit, d.h. lateralen Ineinandergreifens der einzelnen chemisch scharf begrenzten Schichten, und der Existenz eines Interdiffusionsprofils unterschieden werden. Letzteres kann in lateraler Richtung glatt sein. Ein Interdiffusionsprofil wirkt sich z.B. im Kleinwinkelstreubereich eines Röntgendiffraktogramms wesentlich schwächer auf die Intensität der Reflexe aus als Grenzflächenrauigkeit.[VIT99] So kann z.B. das von Granberg et al. [GRA98] untersuchte Fe(3ML)/V(13ML) Schichtpaket mit $\Lambda = 25.1 \text{ \AA}$ mit einer Rauigkeit von 2.5 \AA angepasst werden oder aber mit einem exponentiellen Interdiffusionsprofil, welches selbst mit 20 \AA Ausdehnung noch höhere Ordnungsreflexe aufweist. Stilesjö et al. [STI93] geben in einer früheren Arbeit zu Fe/V-Multischichten an, dass Interdiffusion in dem System bereits oberhalb von 423 K auftreten kann. Sobald an der Grenzfläche Interdiffusionsprofile auftreten oder ein durch den Depositionsprozess bedingtes ballistisches Durchmischen stattgefunden hat, werden elektronische Zustandsdichten lokal durch eben diesen Effekt verändert und besitzen, analog zum Legierungseinfluss, veränderte Wasserstofflöslichkeiten bzw. veränderte magnetische Momente. Des Weiteren können Gitterdehnungen, die bei heteroepitaktischen dünnen Schichten auftreten, zu einer Änderung der Löslichkeit führen.[HJO91] Um die verschiedenen Einflussgrößen voneinander trennen zu können ist es daher wichtig, sowohl Informationen über die lokale Chemie des Schichtpaketes sowie der lokalen Wasserstoffverteilung zu bekommen, als auch über die lokale Struktur. Die lokale Metallatom- und Wasserstoffverteilung solcher Schichtpakete wird im Folgenden mit Hilfe der tomographischen Atomsonde untersucht.

7.1 Grenzflächen von Schichtpaketen

Zur Bestimmung der lokalen chemischen Zusammensetzung und H-Verteilung haben wir in Zusammenarbeit mit Kesten tomographische Atomsondenuntersuchungen (TAP) an Pd/Nb-, W/Nb-, Pd/V- und Fe/V-Grenzflächen durchgeführt.[KES01, KES99] Zunächst wurde dabei der Zustand der unbeladenen Schichten analysiert.

Die hier vorgestellten Schichtpakete zeichnen sich nach Tab. 2.1 durch mittlere bis starke Unterschiede in der Wasserstofflöslichkeit aus. Die bei Zimmertemperatur auftretenden Löslichkeitsunterschiede sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Löslichkeitsunterschiede sind als Verhältnis der für massive M-H-Systeme angegebenen Werte $(K_{M1}/K_{M2})_{300K}$ im Metall 1 (M1) zum Metall 2 (M2) nach Tab. 2.1 angegeben. Tab. 7.1 können ebenfalls die Gitterfehlpassungen (Misfit) zwischen den Gittern entnommen werden. Die Werte ergeben sich bei Gleichorientierung der bcc-Gitter von M1 und M2 an der Grenzfläche. An den fcc/bcc Grenzflächen wurde für M1

M1/M2	$\left(\frac{K_{M1}}{K_{M2}}\right)_{300K}$	Misfit $\left(\frac{d_{M2}-d_{M1}}{d_{M1}}\right) \%$ [100] _{bcc} ; [110] _{bcc}
Pd/Nb	$3 \cdot 10^{-5}$	20,06 ; 0,98
W/Nb	$1 \cdot 10^{-23}$	4,27
Pd/V	$5 \cdot 10^{-4}$	10,02 ; - 4,72
Fe/V	$4 \cdot 10^{-10}$	5,55

Tabelle 7.1: Wasserstoff-Löslichkeitsverhältnisse und Misfit von Metall/Metall-Grenzflächen gewonnen aus Daten massiver Metalle nach Tab. 2.1. Für fcc/bcc-Grenzflächen wird eine Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehung ($[100]_{bcc} \parallel [1/21/20]_{fcc}$ und $[111]_{bcc} \parallel [1/21/20]_{fcc}$) angenommen, bcc/bcc Grenzflächen werden als gleichorientiert angenommen.

und M2 die (von uns für laserdeponierte Nb/Pd-Schichtpakete [BOR00] bestätigte) Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehung angenommen, so dass zwei richtungsabhängige Fehlpassungen entstehen.

W/Nb- und Fe/V-Grenzflächen weisen mittlere Gitterfehlpassungen von 4,27 % bzw. 5,55 % auf. In W/Nb wird hiernach eine eingeschobene Halbebene nach 23 Gitterkonstanten (7,3 nm) in der Wolframschicht erwartet, im Fe/V nach 18 Gitterkonstanten in der Eisenschicht (5,2 nm), d.h. das Dilatationsgebiet läge, sofern die Versetzung direkt an der Grenzfläche säße, jeweils in der wasserstofflösenden Schicht. Die Wasserstofflöslichkeit der jeweiligen Schicht sollte demnach durch Fehlpassungsverzerrungen nahe der Grenzfläche lokal erhöht werden. Bei dünnen Einzelschichtdicken wird die Gitterfehlpassung jedoch zunächst durch elastische Verzerrung aufgefangen, so dass experimentelle Werte unter den oben angegebenen Maximalwerten liegen sollten. In W/Nb- bzw. Fe/V-Schichten wird dabei die jeweils wasserstofflösende Schicht komprimiert. So finden Isberg et al. [ISB97] in Fe/V (3nm/2nm)-Schichtpaketen Gitter, die jeweils tetragonal verzerrt sind, Vanadium um -3,8 % und Fe um 1,7 %. Im Falle der Pd/Nb bzw. W/Nb liegen in den $\langle 100 \rangle_{bcc}$ -Richtungen höhere Fehlpassungen vor, in denen dann auch eine hohe Versetzungsdichte erwartet werden kann. In den $\langle 110 \rangle_{bcc}$ -Richtungen ist die Fehlpassung dagegen vernachlässigbar. Die eingeschobene Halbebene sollte wiederum in den weniger wasserstofflösenden Palladiumschichten sitzen. Die hier behandelten Fehlpassungsverzerrungen sollten damit alle zu einer geringen Erhöhung der Wasserstofflöslichkeit an der Grenzfläche der wasserstofflösenden Schicht führen. Versetzungen können daher den von Hjörvarsson et al. vorgeschlagenen Effekt überdecken. Um das Auftreten von Versetzungen zu vermeiden, sollten Untersuchungen an möglichst dünnen Schichten durchgeführt werden.

Optimales Schichtwachstum findet für V/Mo bei ca. 700°C [HJO91] und für V/Fe bei ca. 300°C [GRA98, ISB98] statt. Bei solch hohen Temperaturen kann aber bereits eine Durchmischung an der Grenzfläche auftreten. Um mögliche Interdiffusionszonen an Grenzflächen schmal zu halten, wurden hier v.a. Schichtpakete bei 20°C hergestellt. Dabei wird auf ein weitreichendes Lagenwachstum verzichtet. Da die TAP-Analyse eine atomare Untersuchungsmethode ist, ist hier nur das lokale Wachstum des Schichtpaketes entscheidend. In dem zentralen, zu analysierenden Bereich der

M1/M2	T _{Dep} [°C]	Δ_M	Δ_D
Fe/V	20	2 nm	2 nm, simultan
Pd/V	20	2 nm	2 nm , verschoben um 2 nm ins V
Pd/Nb*	20	2-4 nm	-
Nb/W*	20	0,5 nm	0,5 nm, simultan
Fe/W	20	0,5 nm	-

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der mittels TAP-Analyse ermittelten Grenzflächenschärfen der M1/M2-Schichtfolgen sowie der dazugehörigen Übergangsbereiche der Deuteriumkonzentration. Der Konzentrationsverlauf der Deuteriumkonzentration folgt dem des wasserstofflösenden Elementes (simultan) oder ist dagegen verschoben. Die Schichten wurden mittels Sputterdeposition (* Laserdeposition) hergestellt.[KES01, KES99]

feldionenmikroskopischen Probe wachsen Schichten häufig lokal epitaktisch in einem großen Korn auf.[PUN95] An solchen Schichtpaketen sollte der Elektronentransfer-effekt damit besonders deutlich zu sehen sein.

Die TAP-Analysen von Kesten an Proben nach der Herstellung zeigen, dass selbst an bei 20°C hergestellten Fe/V-Schichtgrenzen die V-Konzentration über einen Bereich von etwa 2 nm von 95 % V auf 5 % V abfällt. Die Fe/V-Grenzfläche kann damit nicht als atomar bezeichnet werden. Bei Pd/V liegt der Übergangsbereich ebenfalls bei 2 nm, Fe/W-Grenzflächen dagegen sind mit 0.5 nm sehr scharf. Tabelle 7.2 fasst die an verschiedenen Grenzflächen gefundenen chemischen Übergangsbereiche Δ_M zusammen. Pd/Nb-Schichten rissen jeweils bei Erreichen der ersten Grenzfläche, was ein indirekter Hinweis auf eine geringe Durchmischung an diesen Grenzflächen ist. Mittels Laserdeposition hergestellte Pd/Nb-Grenzflächen sind stabil, weisen jedoch breite Durchmischungszonen Δ von 2-4 nm auf.[KES01, KES99] Dabei ist die Durchmischungszone bei der Deposition von Pd auf Nb geringer als die bei der Deposition von Nb auf Pd. Zusätzlich wurde hier ein 1 nm schmaler Bereich mit der intermetallischen PdNb-Phase gefunden. An ebenfalls mittels Laserdeposition hergestellten Nb/W-Schichtfolgen wurde ein Übergangsbereich von 0,5 nm gefunden.

7.2 Wasserstoffkonzentration an Grenzflächen

Im zweiten Schritt wurden vergleichbare Schichtfolgen mit Deuterium beladen und analysiert. Durch die Wahl des Wasserstoffisotops Deuterium kann dessen Einfluss von auf der Oberfläche adsorbierenden Restgaswasserstoffs im Massenspektrum getrennt werden. Zudem ist, wie Kap. 2.4 erwähnt, die Diffusivität von Deuterium bei Temperaturen um 20 K im Messzeitraum vernachlässigbar, da Tunnelprozesse eine wesentlich geringere Rolle spielen als beim Wasserstoff.[TEI86] Somit kann auch die in Kapitel 4 angesprochene Oberflächensegregation, die bei oberflächenabtragenden Methoden (SIMS, TAP) zu erhöhten Konzentrationen und veränderten Profilen führt, vernachlässigt werden. Es bleibt zu prüfen, inwieweit Isotopeneffekte

veränderte Resultate ergäben.¹

Die TAP-Untersuchungen an deuterierten Proben wurden von Kesten bei 20 K durchgeführt, da erst hier die Diffusivität des Deuteriums so gering ist, dass die Oberflächensegregation des gelösten Deuteriums während der Messung vermieden werden kann (vgl. Kap. 4). Nach einer 12-stündigen Vakuumauslagerung bei 200 °C zur Entgasung möglichen Restwasserstoffs aus der Probe wurden die Proben bei Zimmertemperatur mit Deuterium beladen.

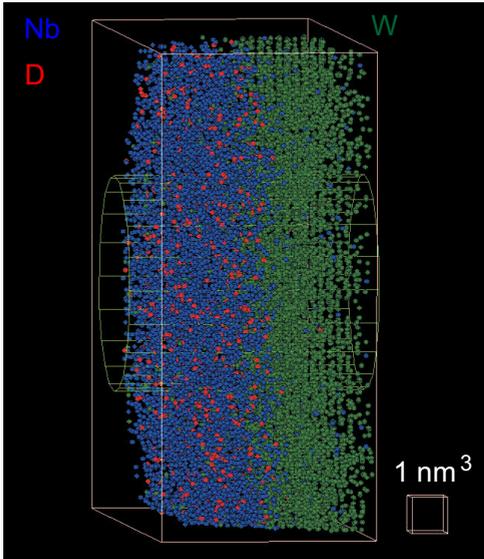


Abbildung 7.1: Atompositionen nach einer TAP-Analyse einer Nb/W-Grenzfläche. W-Atompositionen sind grün eingezeichnet, Nb-Atompositionen blau und D-Positionen rot. Deuterium ist im Nb gelöst, im W ist die D-Löslichkeit sehr gering. Rechts in dem Bild sind zudem die Ebenen des W-Gitters zu erkennen.

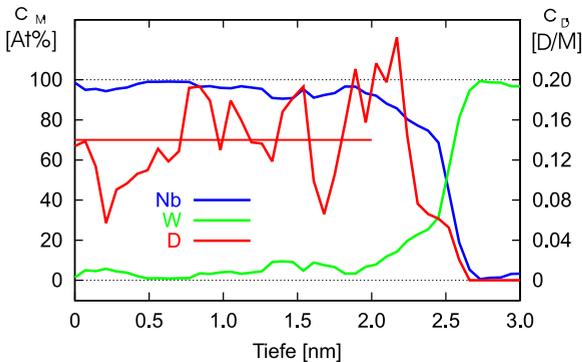


Abbildung 7.2: Konzentrationstiefenprofil einer Nb/W-Grenzfläche, welches aus der TAP-Analyse von Abb. 7.1 in dem dort eingezeichneten Zylinder in einem Bestimmungsvolumen von $0.21 \text{ nm} \times 28.3 \text{ nm}^2$ ermittelt wurde.

Eine TAP-Analyse einer Nb/W-Grenzfläche ist in Abb. 7.1 dargestellt. Das zugehörige Konzentrationsprofil, welches mit einem Analysevolumen von $0.21 \text{ nm} \times 28.3 \text{ nm}^2$ gewonnen wurde, zeigt Abb. 7.2. Die linke Ordinate zeigt die Metallatomkonzentrationen in At%, während an der rechten Ordinate die Deuteriumkonzentrationen in D/M angegeben sind.

¹Die angegebenen Löslichkeiten und Löslichkeitsunterschiede werden für das Wasserstoffisotop Deuterium geringfügig anders ausfallen.

tration in Deuterium pro Metallatom (D/Me) angegeben ist. Die Deuteriumkonzentrationen weisen aufgrund der aufgespreizten Skala eine scheinbar starke Streuung auf.

In der Niobschicht ist eine Deuteriumkonzentration von 0,14 D/Nb zu finden. Diese Konzentration liegt über der Randlöslichkeit der Nb-H-Randphase des massiven Systems.² Die erhöhte Konzentration kann auf den Einfluss von Spannungen zurückgeführt werden, oder, wie Song et al. [SON99] ausführen, auf einen Dünnschichteffekt: sie erwarten in Nb-H ein Absinken der kritischen Temperatur auf 0 K bei einer Einzelschichtdicke von 4 nm (vgl. Kap. 1). In der Wolframschicht liegt die Deuteriumkonzentration bei Null. An der Grenzfläche in einer Tiefe von etwa 2.2 nm fällt die Deuteriumkonzentration simultan mit der Niobkonzentration ab. Da an dieser relativ scharfen Grenzfläche (vgl. Tab. 7.2) mit einem Löslichkeitsunterschied von 10^{-23} und geringer Gitterfehlpassung (vgl. Tab. 7.1) ein besonders ausgeprägter elektronischer Effekt zu erwarten ist, deutet dieser simultane Übergang, der sich auf nur 0.5 nm erstreckt, darauf hin, dass es sich im Wesentlichen um den Einfluss von Legierungseffekten auf die Wasserstofflöslichkeit handelt.³

Auch für die sputterdeponierte V/Fe-Schichtfolge mit einem Löslichkeitsunterschied von $4 \cdot 10^{-10}$ und Gitterfehlpassungen von 5,55 % (vgl. Tab. 7.1) wird an der weniger scharfen Grenzfläche ein simultaner Abfall der Deuterium- und der Vanadiumkonzentration gemessen, wie in Abb. 7.3 dargestellt. Der Abfall erstreckt sich über 2 nm. Der Legierungseinfluss von Fe in V auf die H-Löslichkeit wurde bereits untersucht.[FUK93] Für V-Fe-Legierungen wurde eine direkte Abhängigkeit zwischen der mittleren Zahl an Elektronen pro Atom e/a und der Lösungsenthalpie nachgewiesen. Demnach erhöht sich die H-Lösungsenthalpie mit Zulegen von Fe gegenüber der von reinem V, d.h. die H-Löslichkeit der Legierung nimmt mit der Fe-Konzentration ab. Ein solcher Legierungseinfluss kann das gefundene Wasserstoffkonzentrationsprofil in der Übergangszone erklären.

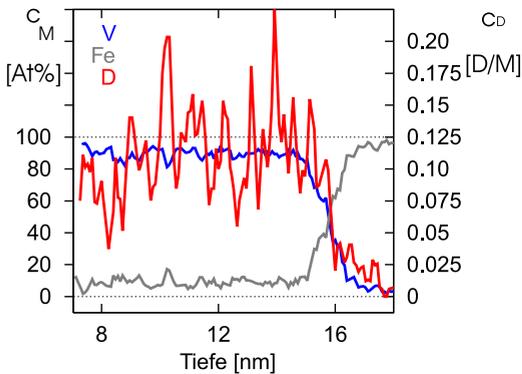


Abbildung 7.3: Konzentrations-tiefenprofil einer sputterdeponierten V/Fe-Schichtfolge, die mit Deuterium beladen wurde. An der Grenzfläche wird ein simultaner Übergang der Vanadium- und Deuterium-Konzentration gemessen.

²Die Konzentration kann aber mit einem absoluten Fehler behaftet sein, da möglicherweise ein größerer Anteil der Deuteriumatome nicht erfasst wird. Für eine korrekte Konzentrationsangabe spricht jedoch, daß wir in stark beladenen Niob-Schichten maximale Konzentrationen von $1H/Nb$ messen.

³Über den Einfluss der Zulegierung von W in Nb auf die H-Löslichkeit liegen bislang keine Publikationen vor.

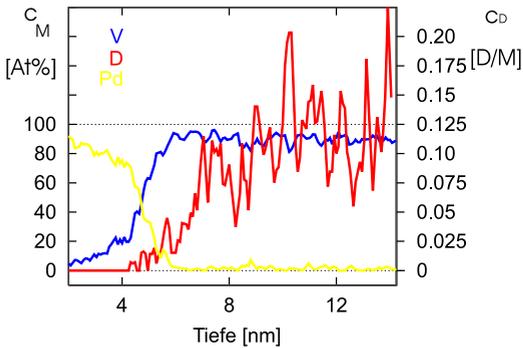


Abbildung 7.4: Konzentrations-tiefenprofil einer sputterdeponierten Pd/V-Schichtfolge, die mit Deuterium beladen wurde. An der Grenzfläche wird eine um 2 nm ins Vanadium verschobene Deuteriumkonzentration gemessen. Da diese Verschiebung einem möglichen Diffusionsprofil entgegengerichtet ist, wird sie als real angenommen.

An der Pd/V-Schichtgrenze (vgl. Abb. 7.4) einer sputterdeponierten Schichtfolge mit geringem Löslichkeitsunterschied von $5 \cdot 10^{-4}$ und einer Gitterfehlpassung von 10,02 bzw. - 4,72, wird dagegen ein um 2 nm ins Vanadium verschobenes Deuteriumkonzentrationsprofil gefunden. Im Palladium liegt eine Deuteriumkonzentration von 0.01 D/Pd vor. Es stellt sich nun die Frage, wie die D-Löslichkeitsisothermen von Pd-V-Legierung verlaufen, sollte ein Legierungseffekt für diese Verschiebung verantwortlich sein. Pd-Legierungen mit geringem V-Anteil besitzen eine etwas geringere Gitterkonstante als das reine Palladium.[WEN82] Hierdurch wird die Lösungsenthalpie der Legierung etwas erhöht, d.h. die Legierung besitzt eine geringere Löslichkeit selbst als das reine Palladium. Dies könnte die erniedrigte D-Konzentration im Bereich der Übergangszone möglicherweise erklären. Der Einfluss des elektronischen Ladungstransfers sollte an dieser Grenzfläche jedenfalls weit weniger ausgeprägt sein als in allen anderen untersuchten Grenzflächen.

Laserdeponierte Pd/Nb-Grenzflächen mit einem Wasserstoff-Löslichkeitsunterschied von $3 \cdot 10^{-5}$ und den höchsten Fehlpassungen von 20,06 % bzw. 0,98 % ließen sich im deuterierten Zustand nicht mehr analysieren, da die Proben insbesondere an den Grenzflächen nicht stabil waren.

Die Ergebnisse an den Pd/V und Pd/Nb Schichtfolgen deuten an, dass die teilweise mit starken Misfit ausgezeichnete bcc/fcc-Grenzfläche einen Einfluss auf die Wasserstofflöslichkeit in deren Nähe hat. Isberg et al. [ISB97] finden in Pd/V-Schichtpaketen Hinweise auf hohe Versetzungsdichten. Auch die Instabilität der Pd/Nb-Schichtfolgen kann als Indiz für die Existenz von grenzflächennahen Versetzungen gewertet werden. Kesten [KES99] hat in H-Diffusionsmessungen an verschiedenen Nb/Pd-Schichtpaketen weitere Hinweise auf energetische Senken der Ausdehnung von 1 nm (mit $4 \cdot 10^7$ mal höherer Löslichkeit als reines Pd) nahe der Nb/Pd-Grenzflächen gefunden. Diese Messungen wurden bei niedrigen Konzentrationen in der α -Phase durchgeführt und deuten ebenfalls auf die Existenz von Versetzungen an der Nb-Pd-Grenzfläche.[KES95] Eine Berücksichtigung von fehlpassungsausgleichenden Versetzungen erklärt, wie eingangs erläutert, den hier gefundenen Löslichkeitsreduktionseffekt jedoch nur, wenn die Dilatationsbereiche der Versetzung in der Niob-Schicht liegen. Eine Berücksichtigung einer homogenen elastischen Verzerrung des kubischen Gitters erklärt die lokale Löslichkeitserhöhung im Bereich der Grenzfläche dagegen nicht: hierdurch wird eine homogen veränderte H-Löslichkeit in

der gesamten Niob-Schicht erwartet. Ergänzende Messungen an bcc/fcc-Metallfolgen könnten zur Klärung dieses Effektes beitragen, wobei die lokale Defektanordnung an der Grenzfläche von besonderem Interesse ist.

Die an bcc/bcc-Grenzflächen gewonnenen TAP-Ergebnisse zeigen, dass elektronische Transfereffekte an Grenzflächen im Lösungsverhalten von Wasserstoff an Grenzflächen eine untergeordnete Rolle spielen. Selbst an bei 300 K hergestellten Grenzflächen wurde ein chemischer Übergangsbereich von 2 nm gefunden. Die lokale Konzentration des Wasserstoffisotopes Deuterium folgt an den untersuchten bcc/bcc Grenzflächen genau diesem chemischen Übergang der Wirtsmetallatome. Die Untersuchungen stützen daher nicht die These elektronischer Grenzflächeneffekte, sondern deuten auf einen Legierungseinfluss hin. Die chemische Übergangszone kann aufgrund der an Grenzflächen lokal chemisch veränderten Umgebung zu einer veränderten D-Löslichkeit im grenzflächennahen Bereich führen. Damit kann es im Bereich von Grenzflächen zu einer verminderten lokalen Wasserstoffkonzentration und sogenannten 'Dead layers' kommen.

8 Wasserstoff in Clustern

Eine weitere Gruppe nanoskaliger Systeme ist die der Cluster. Als Cluster werden in dieser Arbeit Materialbruchstücke verstanden, deren Durchmesser unter 10 nm liegt.¹ Bei Clustern ist ein Großteil der Atome den Oberflächen zuzuordnen. Aus diesem Grunde werden Cluster jüngst verstärkt in der Heterokatalyse (z.B. auch in Brennstoffzellen) eingesetzt, bei der die große Zahl an Oberflächen ausgenutzt wird.[FRI95] Bei vielen dieser Reaktionen spielt der Wasserstoff eine wichtige Rolle. Wie in Anhang B dargestellt, hängt die katalytische Aktivität der Oberfläche stark von Dehnungszustand des Materials ab. Die H-Aufnahme im Metall führt zu einer solchen Dehnung. Demnach wäre schon aus diesem Grund ein starker Einfluss des Wasserstoffes auf die katalytische Aktivität eines Metalles zu erwarten, besonders im Falle nanoskaliger Cluster.

Bevor Untersuchungen von Metall-Legierungsclustern am Beispiel des Palladium-Wasserstoff-Systemes vorgestellt werden, soll zunächst der reine Metallcluster betrachtet werden.

8.1 Metallcluster

Für Cluster der kubisch flächenzentrierten Metalle werden oft Kuboktaeder gefunden, die von (111) und (100) Gitterebenen terminiert sind.[SUG98] Kuboktaeder mit geschlossenen Oberflächenlagen zeigen dabei eine höhere Stabilität als Cluster unabgeschlossener Schalen, weshalb solche Cluster als 'magische' Cluster bezeichnet werden. Einen Kuboktaeder mit der magischen Anzahl von 561 Atomen zeigt Abb. 8.1 a); das rechte Teilbild b) zeigt den Cluster aufgeschnitten, wobei die inneren Atome dunkel dargestellt sind. Jedem 'magischen' Cluster ist eine charakteristische Zahl von Oberflächenatomen und inneren Atomen zugeordnet. Tabelle 8.1 fasst die charakteristischen Größen 'magischer' Palladium-Cluster in dem Größenbereich von 2-5 nm zusammen.²

Palladium-Cluster zeigen nach der Herstellung die typische Facettierung, die auf Kuboktaeder hindeutet. Dies zeigt die elektronenmikroskopischen Hellfeld-Aufnahme in Abb. 8.2 am Beispiel in einem Polymer eingebetteter Cluster. Diese bilden dunkel ab und zeigen sechs- bzw. viereckige Morphologien als zweidimensionale Projektionen von Kuboktaedern.

Für sehr kleine Cluster werden aber auch andere Strukturen gefunden, die bei makroskopischen Proben nicht auftreten. Kleine Gold-, Palladium- und Kupferclu-

¹Die Einschränkung gilt in allen Raumrichtungen. Bruchstücke dieser Größe werden z.T bereits als Kolloid bezeichnet.

²Durchmesser und Oberfläche sind für Palladium-Cluster berechnet, wobei die Gitterkonstante des massiven Palladiums zugrunde gelegt wurde.

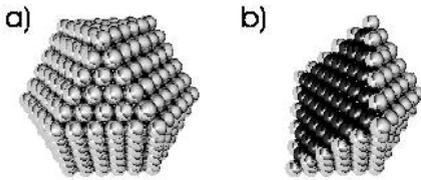


Abbildung 8.1: 561 Atome enthaltender 'magischer' Kuboktaeder mit abgeschlossener Schale. Die Oberflächen bilden (111)- und (100)-Ebenen. Das rechte Teilbild zeigt den Cluster aufgeschnitten, wobei innere Atome dunkel dargestellt sind. (nach Sachs [SAC98])

Tabelle 8.1: Besonders stabile (magische) Pd-Kuboktaeder: Cluster mit abgeschlossenen Schalen besitzen N_{ges} Gesamtatome und N_i Oberflächenatome. Der Durchmesser $\varnothing_{(111)}$ des Pd-Kuboktaeders in $\langle 111 \rangle$ - Richtung sowie die Oberfläche A ist ebenfalls angegeben. [SAC98]

Schale	N_{ges}	N_i	$\frac{N_i}{N_{ges}}$	$\frac{N_i+N_{i-1}}{N_{ges}}$	$\varnothing_{(111)}$ [nm]	A [nm ²]
4	309	162	0,52	0,82	1,94	11.46
5	561	252	0,45	0,73	2,33	17.90
6	923	362	0,92	0,66	2,72	25.78
7	1415	492	0,35	0,60	3,11	35.08
8	2057	642	0,31	0,55	3,50	45.82
9	2869	812	0,28	0,51	3,89	58.00
10	3871	1002	0,26	0,47	4,28	71.60
11	5083	1212	0,24	0,43	4,67	86.64
12	6525	1442	0,22	0,41	5,06	103.10

ster bilden Ikosaeder und Dodekaeder. [MAR94, HAL91, INO66] Hierbei handelt es sich um aus Tetraedern zusammengesetzte Strukturen, bei denen eine fünfzählige Symmetrie auftritt, die keine translatorischen Gitteroperationen zulässt und sonst nur in Quasikristallen gefunden wird. [JON94] Oberhalb einer sogenannten kritischen Größe stellen sich die makroskopischen Strukturen des massiven Metalles ein. [SUG98, SCH94, JON94] Diese Größenabhängigkeit der Struktur wurde vor kurzem von Reinhard et al. an Cu-Cluster-Ensembles nachgewiesen. [REI97, REI98] Über die kritische Größe einzelner Metalle liegen momentan jedoch widersprüchliche Ergebnisse vor. Für Palladium-Cluster berichten Penisson et al. [PEN89] von 11 nm großen Ikosaedern, während Schmid et al. [SCH94a] bei 4 nm großen Pd-Clustern bereits kubische Strukturen finden. Die hier untersuchten Cluster zeigen in der elektronenhochauflösenden Aufnahme die für kubische Cluster typischen Fringes, wie in Abb. 8.3 zu sehen ist.

Cluster können in reiner Form nur einzeln frei-fliegend im Hochvakuum untersucht werden. Sobald sich reine Cluster untereinander berühren, agglomerieren sie, wobei sie den Oberflächenenergiebeitrag zur Gesamtenergie reduzieren und ihre Größe zunimmt. Die Clustergröße ist daher in der freien Form nicht stabil. XRD- oder HREM-Strukturuntersuchungen oder Sorptionsmessungen können unter diesen Bedingungen nicht durchgeführt werden - hierfür müssen Cluster stabilisiert werden. Eine Stabilisation kann innerhalb einer Matrix (z.B. im Polymer [FRI95] oder im nanokristallinen Gefüge [WEI99]) erfolgen oder durch Verteilung auf der Oberfläche eines

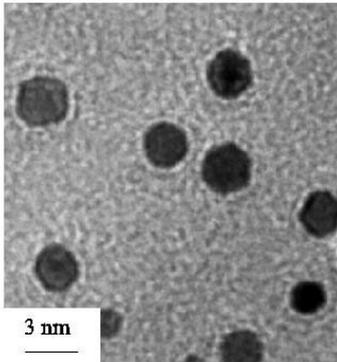


Abbildung 8.2: Elektronenmikroskopische Hellfeld-Aufnahme von Pd-Clustern, die in eine Polymermatrix eingebettet sind. Die dunklen Pd-Cluster zeigen sechs- bzw. viereckige Morphologien als Schnitte durch Kuboktaeder. Die Facettierung ist gut zu erkennen.[SAC98]

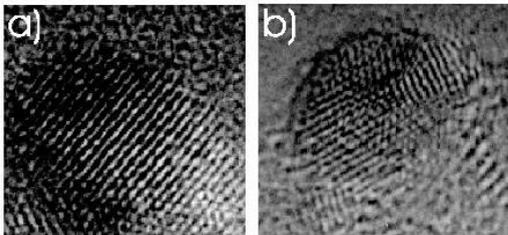


Abbildung 8.3: HREM-Aufnahme von quasi-freien Pd-Clustern, die in eine Tensidhülle eingebettet sind. Teilbild (a) zeigt das für kubische Strukturen typische Fringemuster, Teilbild (b) einen multiverzwilligten Cluster. 60 % der Cluster zeigen das kubische Fringemuster, nur wenige sind multiverzwilligt.[BOR01]

Trägers (z.B. auf Pyrolyten [OHS96], auf polymeren Substraten [FAU00] oder auf Si [ABE68]) erreicht werden. Weiterhin lassen sich Cluster mit Liganden umhüllen, die einen Kontakt verschiedener Cluster untereinander verhindern.[REE94, REE95, SCH94a] Auf diese Weise sind Strukturuntersuchungen möglich. Die vorliegenden Ergebnisse sowohl zur Struktur von Clustern als auch zur H-Löslichkeit sind jedoch sehr widersprüchlich.

Bei der Untersuchungen von M-H-Schichten haben wir einen Einfluss von Spannungen, die bei der H-Beladung zwischen der Schicht und dem Substrat auftreten, auf die Phasenstabilitäten gefunden.[LAU99, PUN00, DOR01] So tritt eine Erhöhung der Randlöslichkeit sowie eine Einengung der Mischungslücke bei solchen Schichten auf, bei denen Spannungen schlecht abgebaut werden können. H-induzierte Spannungen könnten auch das thermodynamische Verhalten von Clustern verändern. Die Vermutung liegt nahe, dass die widersprüchlichen Aussagen über die kritische Größe von Clustern von mechanischen Spannungen zwischen den Clustern und ihrer Unterlage bzw. Matrix herrühren. Spannungen könnten bestimmte Strukturen stabilisieren.

Um dem Verhalten des freien Clusters möglichst nahe zu kommen, wurden von uns Untersuchungen an Clustern vorgenommen, die quasi-frei in einer elastisch weichen Hülle stabilisiert sind. Diese Cluster sollten sich spannungsfrei ausdehnen können. Wir bezeichnen sie daher als quasi-freie Cluster.

Bezeichnung	$D \pm \Delta D$ [nm]	Stabilisator
T-2 nm	$2,1 \pm 0,4$	(Oct) ₄ NBr
T-3nm	$3,1 \pm 0,4$	(Bu) ₄ NBr
T-3nm	$5,0 \pm 0,7$	(Oct) ₄ NBr
PAI-3m	$3,6 \pm 0,8$	Polyimid(amid)

Tabelle 8.2: Experimentelle Daten der verschiedenen quasi-freien Pd-Cluster. Angegeben ist die mittlere Größe der Cluster $\bar{D} \pm \Delta\bar{D}$ und der eingesetzte Stabilisator.

8.2 Quasi-freie Pd-H-Cluster

Die Stabilisation von Pd-Clustern in eine elastisch weiche Hülle kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden. Ausgewählt wurden zwei verschiedene Methoden, bei denen Pd-Cluster (a) von Liganden umhüllt sind bzw. (b) in eine Polymermatrix eingebettet sind.

Ligandenstabilisierte Pd-Cluster mit mittleren Durchmessern von 2, 3 und 5 nm sind uns von Reetz, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim, zur Verfügung gestellt worden.[REE95] Die Cluster wurden in einer elektrochemischen Zelle hergestellt, indem eine Pd-Anode gelöst wird. Die Reduktion der Metall-Kationen führt zur Bildung von Adatomen, die in Anwesenheit eines Stabilisators zur Clusterdispersion aggregieren.[REE95] Die mittlere Clustergröße kann durch Variation der Stromdichte verändert werden. Der Palladiumgehalt im Pd-Tensid-Gemisch liegt bei etwa 80 Gew.% .

Polymerstabilisierte Cluster, die in einem Polyimid/amid (PAI) eingebettet sind, hat uns Fritsch, Forschungszentrum Geesthacht, zur Verfügung gestellt.[FRI95] Die Cluster werden als Palladiumacetat $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ einer Polymerlösung (Poly(amidimid) in N-Methylpyrrolidon) zugesetzt, homogen verrührt und getrocknet.[TRO97] Der entstandene Film wird in eine NaBH_4 -Lösung getaucht, wodurch das Palladiumsalz reduziert wird und Pd-Atome im aufgequollenen Polymer diffundieren und zu Clustern agglomerieren. Durch anschließendes Trocknen wird dieser Prozess beendet. Die Trocknungsrate bestimmt bei dieser Methode die mittlere Clustergröße. Der Palladiumgehalt liegt bei etwa 15 Gew.% .

Die tensidstabilisierten Cluster weisen eine enge Größenverteilung mit einer Halbwertsbreite von nur etwa $\pm 0,5$ nm auf, wie elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen.[TRO97, PUN99, SAC98, SAC01] Die Größenverteilung der polymerstabilisierten Cluster dagegen ist bimodal, wobei 95 % der Cluster eine mittlere Größe von $3,6 \pm 0,8$ nm besitzen.³ Aus röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich immer eine geringere Clustergröße, was auf eine Palladiumoxidschicht zurückzuführen ist, die die Cluster nach der Herstellung bedeckt.[SAC01, SAC98] Tab. 8.2 fasst die wesentlichen Größen der Cluster zusammen.

³Es treten zusätzlich Pd-Kolloide mit einer mittleren Größe von 11,6 nm auf. Damit werden die Ergebnisse der PAI-stabilisierten Cluster leicht in Richtung der für massives Material zu erwartenden Ergebnisse verschoben.

8.2.1 Pd-H-Cluster Isothermen

Druck-Konzentrations-Isothermen der quasi-freien Pd-H-Cluster, die bei 37 °C gasvolumetrisch aufgenommen wurden, zeigt Abb. 8.4.[PUN99, SAC98, SAC01] Sachs Messwerte sind mit quadratischen Symbolen eingezeichnet. Die Daten der in PAI-stabilisierten Cluster sind lediglich bis 10^{-1} H/Pd angegeben. In Abb. 8.4 zeigt sich ein nur geringer Unterschied zwischen den Isothermen der zwei quasi-frei stabilisierten Typen von Pd-Clustern (Tensid und PAI): Die Daten der in PAI eingebetteten Cluster zeigen scheinbar eine leicht erhöhte Löslichkeit. Wie Sachs [SAC01, SAC98] zeigen konnte, lassen sich die Unterschiede im Wesentlichen auf eine stark eingeschränkte Kinetik im Falle der polymerstabilisierten Cluster zurückführen, die auf der geringen H-Permeabilität des Polymers beruht.⁴

In Abb. 8.4 ebenfalls eingezeichnet ist die von Aben [ABE68] publizierte Isotherme für Pd-Cluster ($\bar{D}=2,5$ nm), die auf SiO₂ stabilisiert wurden. Durch eine vorherige Desorption bei 650 °C sollte die Oberfläche dieser Cluster nach Aussage von Aben sauber sein, was die deutlich erhöhte Löslichkeit verglichen zu den Tensid- bzw. PAI- stabilisierten Clustern erklärt.⁵ Ebenfalls eingetragen ist eine Isotherme von Züttel et al.[ZUE00] für in eine Ligandenhülle eingebettete Pd-Cluster. Diese Pd-Cluster wurden von Züttel et al. weiter stabilisiert, indem sie mit einem Kupferpulver vermischt und unter 500 MPa eingepresst wurden.⁶ Züttels Isotherme liegt insgesamt zu höheren Konzentrationen hin verschoben. Da die Cluster nicht speziell vorbehandelt wurden, ist zu erwarten, dass diese Cluster ebenfalls eine Oxidschicht aufweisen. Dies würde die H-Löslichkeitsisotherme zu höheren Werten hin verschieben. Des Weiteren fällt die außergewöhnlich steile Zunahme des chemischen Potentials im Niedrigkonzentrationsbereich auf, die weit über dem theoretisch erwarteten Verlauf bei H-Absorption oder H-Adsorption (vgl. Kap. 2) liegt. Dies deutet ebenfalls auf zusätzliche Prozesse in der Probe. Punktiert eingezeichnet ist in Abb. 8.4 auch der theoretische zu erwartende Verlauf einer Isotherme des massiven Pd-H-Systems bei 37°C [FRI73]. Generelle Eigenschaften der Pd-H Cluster Isothermen sind eine gegenüber der Isotherme des massiven Pd-H-Systems erhöhte Löslichkeit und eine erhöhte Randlöslichkeit in der α -Phase. Die Isothermen sind bis zu 10^{-1} H/Pd deutlich zu höheren H-Konzentrationen hin verschoben. Die Randlöslichkeit in der α' -Phase ist erniedrigt, was zu einem eingegengten Zweiphasengebiet führt. Des Weiteren bleibt der Gleichgewichtsdruck im Bereich der kritischen Konzentration nicht konstant, sondern steigt mit ansteigender Gesamtkonzentration leicht an. Diese Punkte sollen in den folgenden Abschnitten näher behandelt werden.

⁴Eine ausführliche Behandlung zur Kinetik im Falle der polymerstabilisierten Cluster von Sachs et al. kann Ref. [SAC01] entnommen werden. Durch die eingeschränkte Kinetik kann die auf den Pd-Clustern vorhandene Oxidschicht nur unzureichend entfernt werden. Diese Oxidschicht führt durch Wasserbildung an der Clusteroberfläche zu einer scheinbaren Erhöhung der Löslichkeit in den Clustern und erklärt die Verschiebung der Kurve zu etwas höheren Werten. Sachs wies nach, dass die Kurve der PAI-Cluster direkt mit der der tensidstabilisierten Cluster übereinstimmt, wenn diese nicht ausreichend vorbehandelt wurden.[SAC98]

⁵Eine entsprechende Behandlung Tensid- bzw. PAI- stabilisierter Cluster ist nicht möglich, da die Ligandenhülle bei erhöhten Temperaturen zerstört wird. Agglomeration tritt bei T-2nm bei 100°C, bei T-3nm bei 90°C und bei T-5nm bei 190°C auf.[SAC98]

⁶Die H-Beladung konnte so aus dem Elektrolyten erfolgen.

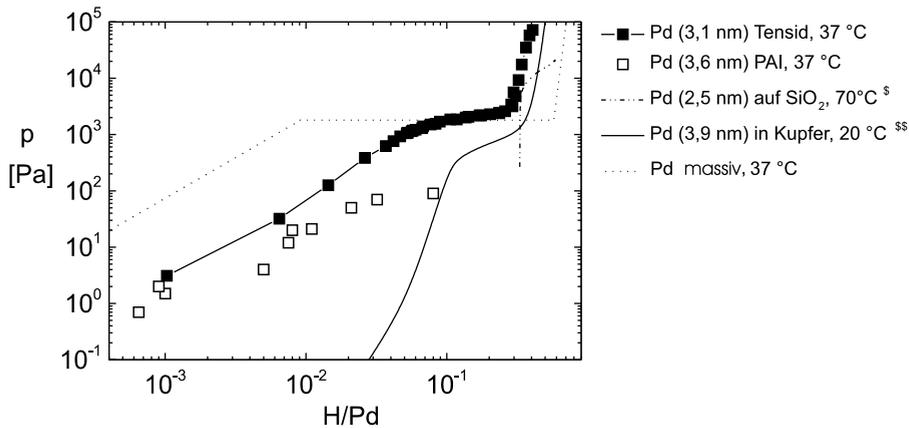


Abbildung 8.4: Isothermen für unterschiedlich stabilisierte, ca. 3 nm große Pd-Cluster: Quasi-freie Cluster (gefüllte Quadrate T-3nm, offene Quadrate P-4nm[PUN99, SAC01]), auf SiO_2 haftende (\$, nach Aben [ABE68]) bzw. in eine Cu-Matrix eingepresste Pd-Cluster (\$\$, nach Züttel et al.[ZUE00]). Die auf dem harten SiO_2 -Substrat stabilisierten Cluster und die eingepressten Cluster zeigen eine sehr hohe H-Löslichkeit. Alle Isothermen besitzen gegenüber der Isotherme des massiven Systems verschobene Löslichkeiten (Die Isotherme des massiven Pd-H ist für 37°C aus Daten von Frieske und Wicke [FRI73] berechnet).

8.2.2 Existenz eines Zweiphasengebietes

Abb. 8.4 zeigt für alle dargestellten Cluster einen Bereich, in dem die Isotherme sehr flach verläuft. Die Steigung im Bereich der kritischen Konzentration (Plateaubereich) könnte so gedeutet werden, dass sich das Pd-H Cluster-System bereits oberhalb der kritischen Temperatur für die bei massivem Pd-H auftretende α - α' -Entmischung befindet (vgl. Kap. 2): In Anlehnung an das Skaling-Verhalten, von dem Song et al. [SON99] für dünne Nb-H-Schichten berichten, könnte auch bei nanoskaligen Pd-H-Clustern eine Reduzierung der kritischen Temperatur zu erwarten sein. Auch Monte-Carlo-Simulationen von Lee et al. [LEE95] an einem 500 Atome beinhaltenden Pd-H-Cluster geben Anlass zu der Vermutung, dass in solch kleinen Clustern keine Entmischung mehr stattfindet.⁷ Ad- und Desorptionsmessungen, wie sie für (a) 2 nm, (b) 3 nm und (c) 5 nm große Pd-H-Cluster in Abb. 8.5 dargestellt sind, zeigen jedoch eine Hysterese in dem Bereich der kritischen Konzentration: Der Gleichgewichtsdruck bei der H-Beladung liegt deutlich höher als der Gleichgewichts-

⁷Lee und Wolf haben Monte-Carlo-Simulationen für einen kubischen facettierten 500-Atome beinhaltenden Pd-Cluster durchgeführt.[LEE95, WOL94] wobei sie EAM-Potentiale angesetzt haben. Wolf et al. beschreiben für ein unendliches Pd-H Gitter die Entmischung zwischen α und α' -Phase, wobei die Konzentration der Hydridphase bei 1 H/Pd liegt.[WOL93] In den Simulationen von Pd-H Clustern fanden sie eine stark erhöhte H-Löslichkeit. Dabei werden die Zwischengitterplätze von außen nach innen aufgefüllt. Die berechnete Isotherme zeigt eine Änderung der Steigung, sobald die H-Beladung von der Oberfläche in den Innenbereich übergeht. Die berechneten Werte liegen jedoch weit oberhalb den experimentell ermittelten. Ein Zweiphasengebiet erwarten Lee und Wolf für kleine Cluster nicht.

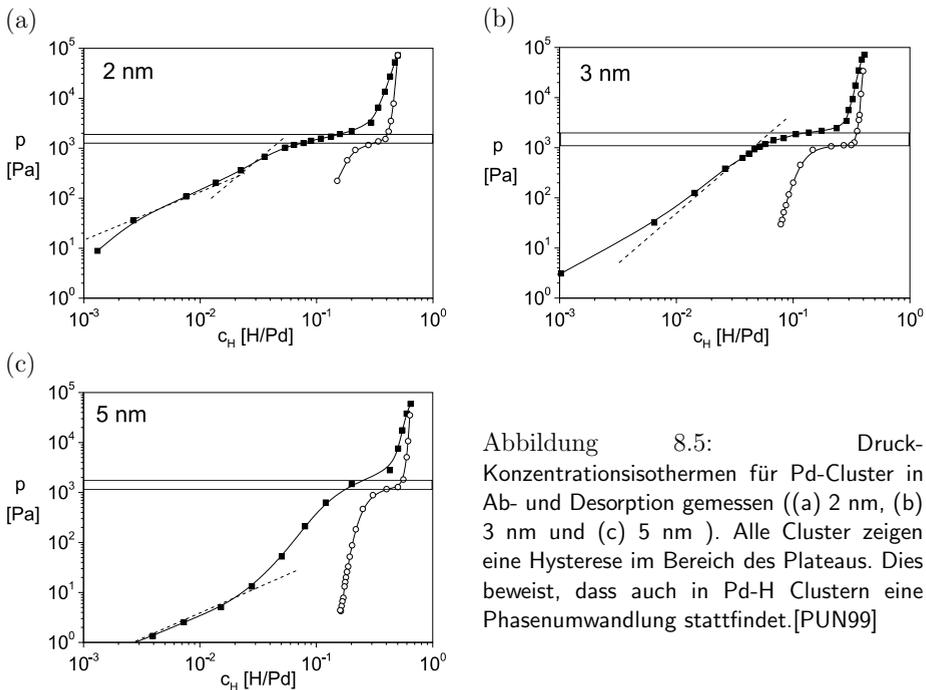


Abbildung 8.5: Druck-Konzentrationsisothermen für Pd-Cluster in Ab- und Desorption gemessen ((a) 2 nm, (b) 3 nm und (c) 5 nm). Alle Cluster zeigen eine Hysterese im Bereich des Plateaus. Dies beweist, dass auch in Pd-H Clustern eine Phasenumwandlung stattfindet. [PUN99]

druck bei der H-Entladung.⁸ Diese Hysterese kann als Beweis für die Existenz eines Zweiphasengebietes in Clustern gedeutet werden.

8.2.3 Löslichkeit und Breite des Zweiphasengebietes

Die Löslichkeiten aller Pd-H Cluster sind, im Niedrigkonzentrationsbereich, gegenüber dem massiven System stark erhöht. (Abb. 8.4 bzw. Abb. 8.5 für a) 2 nm, b) 3 nm und c) 5 nm Cluster. Die Absorptionsisothermen der quasi-freien Cluster zeigen im Niedrigkonzentrationsbereich die für die H-Absorption typische Steigung von 2. Nur die Absorptionsisotherme der 5 nm Cluster zeigt bei sehr geringen Konzentrationen eine Steigung, die für die Aufnahme von molekularem Wasserstoff spricht.

Eine stark erhöhte Löslichkeit kleiner Cluster ist, nach dem im Kapitel 3.1 gezeigten, aufgrund der vielen Plätze im oberflächennahen Bereich zu erwarten. Übertragen wir die an planaren Oberflächen gewonnene Information auf die Oberflächen von

⁸Zwischen der Absorptions- und Desorptionsisotherme zeigt sich zudem eine laterale Lücke, die nicht thermodynamischen Ursprungs ist. Da die Probe aus einer Pulverschüttung der Cluster bestand, vermuten wir, dass ein Strömungsausgleich über die offenen Poren der Schüttung bei kleinen Drücken nur sehr langsam verläuft (in Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten langsamen Annäherung an den stationären Zustand, der oft einige Tage dauerte). Zudem ergeben sich die kleinen Konzentrationen der Desorption als Differenz zweier großer Zahlen und sind deshalb naturgemäß stark mit Fehlern behaftet. Auch konnte in der Versuchsführung ein H-Verlust durch Ausgasen während des kurzzeitigen Abpumpens auftreten. Diese lateral auftretende Differenz hat jedoch keinen Einfluss auf den experimentellen Befund der Hysterese.

Clustern, kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenplätze besonders attraktive Positionen zur Adsorption von Wasserstoff darstellen, dicht gefolgt von den H-absorbierenden Subsurface-Plätzen. Die Untersuchungen an verschiedenen Pd-Oberflächen zeigen jedoch auch, dass um Zimmertemperatur Oberflächenphasen mit erhöhter H-Konzentration stabil sind. Das bedeutet, dass die Oberflächen der Cluster nach der ersten H-Bildung zur Oxidreduzierung mit H belegt sind.[PUN99, SAC01] Diese Plätze stehen bei der anschließenden H-Beladung (der eigentlichen Messung) nicht mehr zur Verfügung. Des Weiteren ist ein Teil der Oberflächenplätze durch die Liganden blockiert.[REE95] Wir können daher davon ausgehen, dass die H-Beladung in Subsurface-Plätze erfolgt.

Die Breite des Zweiphasengebietes nimmt, wie in Tab. 8.3 zusammengefasst, relativ zum massiven System mit der Clustergröße ab. Die Randkonzentration der α -Phase verschiebt sich zu höheren Konzentrationen hin, die der α' -Phase zu kleineren Konzentrationen. Ein ebensolches Verhalten wurde von Mütschele und Kirchheim für nanokristallines Palladium gefunden [MUE87, KIR88] und auf die veränderte H-Löslichkeit im Bereich der Korngrenze zurückgeführt. Sie konnten das Verhalten der Proben mit einem Schalenmodell beschreiben, wobei sich der innere Teil des Nanokristallits wie massives Palladium verhält und der Korngrenzbereich eine H-Löslichkeit wie amorphes Material aufweist. Die mittlere Löslichkeit setzt sich aus diesen zwei Komponenten zusammen.

Im Folgenden wird dieses Modell auf die Pd-H-Cluster übertragen. Wie oben argumentiert, erfolgt die H-Aufnahme zunächst in energetisch günstigen Subsurface-Plätzen, die, nach Kap. 3.1, gegenüber der α -Phase massiven Palladiums eine erhöhte H-Löslichkeit aufweisen. Dieser Bereich wird der äußeren Schale zugeordnet, in der aufgrund des veränderten H-Lösungsverhaltens keine $\alpha - \alpha'$ Phasenumwandlung stattfindet. Bei höheren chemischen Potentialen findet im Clusterinneren die Phasenumwandlung statt, während der Subsurface-Bereich seine H-Konzentration kaum ändert. Hierdurch wird die mittlere Löslichkeit der α' -Phase des Clusters reduziert. Die Einengung der Mischungslücke und die erhöhte Löslichkeit in der α -Phase könnten so erklärt werden. Wenden wir das Modell von Mütschele und Kirchheim auf Cluster (cl) an [PUN99, SAC01], gilt

$$\frac{N_{ss}}{N_{ges}} = 1 - \frac{c_{\alpha',cl} - c_{\alpha,cl}}{c_{\alpha',poly} - c_{\alpha,poly}} \quad (8.1)$$

mit $c_{\alpha'}^{poly} = 0,607$ H/Pd und $c_{\alpha}^{poly} = 0,008$ H/Pd.[WIC78] Auf diese Weise lässt sich N_{ss}/N_{ges} bestimmen, der Anteil der Subsurface-Plätze an der Gesamtzahl der Plätze. Im Falle der 2 nm Cluster und für 3 nm Cluster ergibt sich aus den in Tab.8.3 aufgelisteten Randlöslichkeiten für $N_{ss}/N_{ges}=63$ %.[SAC01] Wird angenommen, dass die Zahl der oberflächennahen Plätze der Zahl der Pd-Atome in den obersten zwei Lagen entspricht, so kann aus Tab. 8.1 für den Cluster mit 5 Schalen und einem Durchmesser von 2,33 nm ein Verhältnis von 73 % abgelesen werden. Für den 7-schaligen Cluster mit 3,11 nm Durchmesser ergibt sich ein Verhältnis von 60 %. Beide Werte liegen im Bereich des experimentell ermittelten Wert von 63 %.⁹ Die Berücksichtigung von zwei oberflächennahen Subsurfacedlagen erklärt die Einengung der

⁹Eine andere Abzählung von Sachs führt auf etwas geringere Werte (2 nm: 64% und 3 nm: 50 %).[SAC98]

Mischungslücke somit befriedigend. Bereits ein einfaches Schalenmodell beschreibt demnach das H-Lösungsverhalten der 2 nm und 3 nm Cluster.¹⁰

Aus der Löslichkeitserhöhung im Bereich der α -Phase der Cluster kann nun die Energie der Subsurface-Plätze berechnet werden. Die Anzahl $N_{H,ss}$ der in der Schale der Subsurfaceplätze V_{ss} sorbierten H-Atome steht mit der Anzahl $N_{H,i}$ der im Clusterinneren V_i sorbierten Atome über

$$\frac{N_{H,ss}}{V_{ss}} = \frac{N_{H,i}}{V_i} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (8.2)$$

Hieraus ergibt sich durch Umstellen und $V_i + V_{ss} = V$

$$\frac{N_{H,ss} + N_{H,i}}{N_{H,i}} = 1 + \frac{V_{ss}}{V_i} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (8.3)$$

Das Verhältnis $f = (N_{H,ss} + N_{H,i})/N_{H,i}$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Konzentrationen H/Nb im Cluster und der massiven Probe. Aus Abb. 8.4 kann $f = 6$ abgelesen werden. Das Verhältnis der Volumina V_{ss}/V_i kann abgeschätzt werden, indem wieder die Zahl der H-Plätze mit der Zahl der jeweiligen Pd-Atome angenähert wird. Aus Tab.8.1 ergibt sich für den 3,11 nm großen 7-schaligen Cluster mit 1415 Atomen und zwei Subsurfacelagen $(1415-561)/561=1,5$. Damit ergibt sich

$$RT \ln((6 - 1)/1,5) = -\Delta E = -3,0 \text{ kJ/mol} \quad (8.4)$$

d.h. 3,0 kJ/mol bzw. 31 meV als Energiedifferenz zwischen den Subsurfaceplätzen des Clusters und dem Clusterinneren.

Diese Energiedifferenz ist etwas geringer als die, die an den Oberflächen des massiven Palladiums gefunden wird. Aus Berechnungen von Dong et al. [DON98] ergibt sich für die (100)-Oberfläche ein Energiedifferenz von 7,8 kJ/mol und bzw. für die (111)-Oberfläche 9,7 kJ/mol zwischen der Lösungsenergie von H in einem Subsurfaceplatz und einem inneren Platz (Tab. 3.1 und $E_{\text{sol}}=9,6$ kJ/mol). Hier ist jeweils nur die Energie der obersten Subsurfacelage angegeben. Es ist zu vermuten, dass Energie der tieferen Subsurfacelage (wie sie im Cluster auftritt) energetisch näher an der Energie der inneren Plätze liegt, was die mittlere Energie und die Energiedifferenz verringert.

8.2.4 Steigung des chemischen Potentials im Zweiphasengebiet

Im Bereich des Phasenüberganges wird, bei allen Clustern,¹¹ eine Steigung des chemischen Potentials gefunden, die bei massivem Pd-H nicht vorkommt. Eine Einflussgröße, die in Hinblick auf die bei Clustern gefundenen Steigung im Plateaubereich diskutiert wird, ist der Einfluss der Oberflächenkrümmung kleiner Cluster auf die Lage des chemischen Potentials. So haben Salomons et al. [SAL88] die von ihnen gefundene Steigung auf eine breite Clustergrößenverteilung (log-normalverteilt) von 10,7 nm zurückgeführt. Nach Salomons [SAL88] verschiebt der Beitrag gekrümmter

¹⁰Später wird gezeigt, dass im Falle der 5 nm Cluster gleichzeitig eine Strukturumwandlung stattfindet, weshalb diese einfache Behandlung bei diesen Clustern nicht sinnvoll ist.

¹¹Eine Steigung ist auch in Ergebnissen von Salomons et al. [SAL88] zu sehen.

Oberflächen, der von der jeweiligen Clustergröße abhängt, das chemische Potential derart, dass die Steigung erklärt wird. Für 7,3 nm große kugelförmige Cluster ergäbe sich ein Energiebeitrag $\Delta\mu = 4\gamma\bar{V}_H/D = 31,7$ meV. Die Größenabhängigkeit dieses Energiebeitrages ist in Abb. 8.6 dargestellt, wobei die durchgezogene Kurve die von Salomons für Pd bestimmte Oberflächenenergie von $\gamma=3,2$ N/m berücksichtigt. Ein geringerer Beitrag $\Delta\mu$ ergibt sich bei Einsetzen einer Oberflächenenergie nach Miedema [MIE78]. Die Verschiebung des chemischen Potentials sollte nach Abb. 8.6 bei sehr kleinen Clustern um 2 nm etwa 100 meV betragen. Damit müsste das Plateau (in Absorption) bei 2 nm Clustern bei $8,6\cdot 10^4$ Pa liegen.

Die Messungen an quasi-freien Clustern (Abb. 8.5 (a)-(c)) zeigen jedoch, dass der Einfluss der Oberflächenkrümmung weitaus geringer ist als von Salomons et al. angenommen. Bei einem deutlichen Beitrag der Oberflächenkrümmung müsste der mittlere Plateaudruck (in Absorption) für verschieden große Cluster unterschiedlich sein. Der mittlere Absorptionsplateaudruck ist aber in etwa gleich (vgl. auch Tab. 8.3).

Diese Diskrepanz wird noch deutlicher, wenn man die sich aus den Plateaudrücken ergebenden chemischen Potentialunterschiede betrachtet.¹² Diese Werte sind ebenfalls in Abb. 8.6 eingezeichnet.¹³ Sie lassen sich nach dem Modell der Oberflächenkrümmung nur mit $\gamma=0,1$ N/m beschreiben, was eine Größenordnung unter den typischen Werten liegt. Diese starke Diskrepanz lässt sich damit erklären, dass in dem Modell des Einflusses der Oberflächenkrümmung auf das chemische Potential eine Facettierung metallener Cluster (Abb. 8.2 und Abb. 8.3) unberücksichtigt bleibt. Lokale Krümmungen existieren nur noch auf atomarer Skala im Bereich von Kanten- und Eckplätzen. Das makroskopische Konstrukt der Oberflächenkrümmung ist im Bereich kleiner Cluster nicht mehr sinnvoll. Für die Erklärung der Steigung im

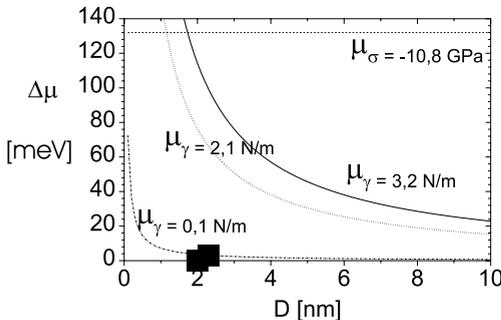


Abbildung 8.6: Änderung des chemischen Potentials durch gekrümmte Oberflächen mit der Oberflächenenergie $\gamma=3,1$ N/m nach Salomons et al. und 2,1 N/m nach Miedema. In Quadraten sind die Werte aus unseren Messungen eingetragen, die sich nach dem Modell nur mit einem extrem niedrigen $\gamma=0,1$ N/m anpassen lassen.

Plateaubereich muss es demnach eine andere Ursache geben. Dies soll im Folgenden anhand unserer Daten und der aus der Literatur diskutiert werden.

¹²Die Berechnung erfolgte über $\Delta\mu = kT \ln(p_{cl}/p_{poly})$, mit der Boltzmann Konstante k und Temperatur T , wobei der Referenzdruck p_{poly} aus Daten von Frieske [FRI73] für 310 K zu 1800 Pa ermittelt wurde.

¹³Der Wert für die 5 nm Cluster wurde nicht berücksichtigt, da das mittlere Plateau (in Absorption) unter dem des massiven Pd-H Systems liegt und sich negative Werte für $\Delta\mu$ ergeben. Eine Erklärung hierfür folgt im Abschnitt 8.3.

Die Cluster von Züttel et al., die ebenfalls monodispers sind und eine schmale Größenverteilung aufweisen, zeigen ebenfalls einen Anstieg im Plateaubereich, wie in Abb.8.4 gezeigt. Die Steigung $\vartheta \ln p / \vartheta \ln c_H$ ist im Falle der haftenden und eingepressten Cluster jedoch größer als bei den quasi-freien Clustern. Sie finden auch, dass die Steigung im Plateaubereich mit der Größe der Cluster (1 nm und 2,6 nm) zunimmt.[ZUE00] Züttel et al. zeigen in Ref. [ZUE00] eine Isotherme für 50 μm Pd-Pulver (Abb. 2), in der ebenfalls ein Anstieg des chemischen Potentials bzw. des Gleichgewichtspartialdruckes im Zweiphasengebiet zu sehen ist. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es nicht nur der Clustergrößeneinfluss ist, der zu einer Steigung im Plateaubereich führt.

Eine Verschiebung des Plateaudruckes von 20 mbar auf 30 mbar erfordert einen Energiebeitrag von 10 meV. Ein solcher Energiebeitrag wird aber bereits erhalten, wenn Spannungen zwischen Cluster und Substrat berücksichtigt werden: Zwischen einem auf dem Substrat haftenden Cluster und dem Substrat würden, wenn er sich wie eine ideal haftende Schicht¹⁴ verhielte,¹⁵ Spannungen von -10,8 GPa auftreten. Dies ergäbe nach Gl. 3.2¹⁶ einen hohen energetischen Beitrag von $\mu_{el}=132$ meV. Berücksichtigen wir nun noch Zunahme der H-induzierten Spannungen mit mit der H-Konzentration (vgl. Abb. 6.13), so führt dies zu einem Anstieg des Plateaudruckes.¹⁷

Die Zunahme der Spannungen mit der H-Konzentration sollte sowohl die Steigung des Plateaubereiches als auch den mittleren Plateaudruck bei Salomons, Abens und auch Züttels Clustern beeinflussen. Wird nach dem hier vorgestellten Schalenmodell eine Hydridbildung im Innenbereich des Clusters zugelassen, so kann hiermit sogar die Zunahme der Steigung mit Abnahme der Clustergröße erklärt werden: Durch Einengung des Cluster-Zweiphasengebietes tritt die starke Spannungszunahme bei Hydridbildung in einem engeren Konzentrationsbereich auf, was die Steigung erhöht. Der vernachlässigte Einfluss von Spannungen kann auch erklären, weshalb für Cluster immer zu große Werte für Oberflächenenergien ermittelt werden.[SAL88, SOL85]

Im Falle der quasi-freien Cluster wird auch noch eine Steigung im Plateaubereich gefunden. Diese ist deutlich geringer als die der Cluster von Aben, Züttel et al. oder Salomon et al. Die Existenz einer Steigung deutet darauf hin, dass selbst in unseren durch eine mechanisch weiche Tensidhülle eingebetteten Clustern noch geringe Spannungen auftreten.¹⁸ Beträchtigt man die von Reetz et al. ermittelten

¹⁴-18 GPa-0,6 H/Pd = -10,8 GPa, siehe hierzu Tab. 5.2.

¹⁵Die in einem haftenden Cluster auftretenden H-induzierten Spannungen sind nicht bekannt, fallen aber vermutlich geringer aus als die hier aufgeführte Näherung. Im Gegensatz zur Schicht kann sich der Cluster bei H-Aufnahme in vom Substrat entfernten Gebieten lateral dehnen und so Spannungen abbauen.

¹⁶ $\mu_{el} \approx 2/3 \sigma \bar{V}_H = 132$ meV

¹⁷Feenstra et al.[FEE86] finden auch für haftende 50 nm Pd-H-Schichten eine Steigung im Plateaubereich, die bei teilweise abgelösten 300 nm Pd-H-Schichten nicht auftritt. Munter und Heuser [MUN98] berichten ebenfalls von einer Steigung im Plateaubereich ihrer haftenden Pd-H Schichten. Sie finden auch einen gegenüber massivem Pd-H erhöhten mittleren Plateauwert.[MUN98] Diese Ergebnisse an Schichten sind ein weiterer Hinweis für den starken Einfluss von Haftspannungen bei der H-Beladung.

¹⁸In Zusammenarbeit mit Suleiman werden zur Zeit Messungen durchgeführt, um die Einflussparameter auf die Steigung näher zu untersuchen.

Strukturmodelle für die Stabilisation durch Tenside, so sitzt der Cluster in einer Hülle von tetraederförmigen Polymerketten, von denen jeweils drei Arme auf der Clusteroberfläche aufliegen.[BEC95] Es stellt sich nun die Frage, ob diese eigentlich locker gebundenen Polymerarme die freie Ausdehnung des Clusters behindern können, etwa indem der Tetraederwinkel starr beibehalten wird. Nach Kreibig sind Einflüsse von Tensidhüllen nicht zu vernachlässigen.[KRE01a]

8.2.5 Hystereseeffekte

Im folgenden soll die Ursache für die Hysterese in den Clustern untersucht werden. Eine Hysterese tritt bei massiven M-H-Systemen ebenfalls auf. Sie wird auf die Bildung von Versetzungen bei der Ausscheidung der zweiten Phase zurückgeführt.¹⁹ Wiese et al. [WIE72] und Jamieson [JAM76] haben gezeigt, dass die Versetzungserzeugung im Falle der Hydrierung ($\alpha \rightarrow \alpha'$) und bei der Ausscheidung der α -Phase ($\alpha' \rightarrow \alpha$) in gleicher Größenordnung erfolgt. Auf diese Weise wird in beiden Richtungen Energie dissipiert und eine Hysterese entsteht. Im Falle von Clustern ist die Bildung von Versetzungen jedoch unwahrscheinlich: wir erwarten vielmehr, dass sich die Matrix elastisch verzerrt. Als Vergleich sei hier auf das Verhalten von Ausscheidungen in einer Matrix verwiesen, die bei einem Misfit von $\delta=3,36\%$ ²⁰ bis zu einer kritischen Größe von 4,1 nm kohärent wachsen würden²¹. Auch die im Kap.5.1.2 erwähnten Ergebnisse zur Misfitversetzungsbildung in dünnen Schichten zeigen, dass auf kleinen Skalen die Gitterverzerrung gegenüber der Bildung von Versetzungen bevorzugt wird. Wir gehen daher davon aus, dass in den hier untersuchten Clustern keine Versetzungen entstehen und wir es mit einer kohärenten Phasenausscheidung zu tun haben.

Es stellt sich nun die Frage nach einer alternativen Erklärung der Hysterese in Clustern. Schwarz und Khatchaturian [SCH99] haben 1995 eine Deutung zur Hysterese in Pd-H vorgestellt, die sich an die Thermodynamik kohärenter Systeme nach Cahn und Larché [CAH84] anlehnt. Diese thermodynamische Betrachtung führt zu einer Vielzahl von Effekten, die bei der klassischen Gibbsschen Betrachtung von Zweiphasensystemen nicht auftreten. So hängt z.B. die Freie Energie des Systems im Zweiphasengebiet nichtlinear von den Volumenbruchteilen der Phasen ab.[KHA83] Die Verzerrungsenergie²² hängt von der Mikrostruktur ab, wodurch die Mikrostruktur zu einem thermodynamischen Parameter wird.[KHA83] Kohärente Gleichgewichte können nicht mit der Tangentenregel beschrieben werden und sollen teilweise nicht einmal der Gibbsschen Phasenregel gehorchen.[CAH84, ROY84] Für weitere Eigenschaften kohärenter Systeme sei u.a. auf die Publikationen von Cahn und Larché verwiesen.[CAH84] Allerdings sind die Fälle, in denen reine kohärente thermodynamische Systeme erwartet werden, sehr selten. Lee zeigte sogar, dass alle Effekte verschwinden, wenn der Gitterparameter der Vegardschen Regel gehorcht.[LEE94]

¹⁹Flanagan et al. [FLA80] sowie Makenas und Birnbaum.[MAK80]

²⁰Fehlpassung für Pd-H zwischen α - und α' -Phase.

²¹Abschätzung nach dem Brooks-Kriterium, mit $D = b/\delta$, b ist hierbei der Burgersvektor, D der Ausscheidungsdurchmesser.[SAU76]

²²Nach Eshlby [ESH56] ist die Verzerrungsenergie in klassischen Systemen unabhängig von der Anordnung der Atome im Gitter.

Ein experimenteller Nachweis der Theorie steht daher momentan noch aus.

Im Falle des offenen, kohärenten Systems, wie es M-H-Systeme sind, wären nach Schwarz und Khatchaturyan [SCH99] jedoch eine Vielzahl von experimentell messbaren Effekten zu erwarten: So führen Kohärenzspannungen zu einer Aufhebung des klassischen Zweiphasengleichgewichtes und gleichzeitig zu einem thermodynamisch reversiblen Hysterese-Effekt. Gitterverzerrungen erzeugen zwischen den beiden Phasen eine Energiebarriere, die durch thermische Fluktuationen nicht überwunden werden kann. Damit ist ein 'normales' Zweiphasengleichgewicht in offenen Systemen nicht möglich. Schwarz et al. zeigen, dass das System bei Erreichen eines bestimmten chemischen Potentials instabil wird und direkt in die neue Phase transformiert. Die von Schwarz und Khatchaturian aufgestellte Instabilitätsgleichung zeigt, dass das System an der (Spannungen nicht enthaltenden) chemischen Freien Energie-Kurve F_{chem} instabil wird, wie es auch nach der klassischen Tangentenregel zu erwarten ist. Die dazugehörigen chemischen Potentiale ergeben sich aber aus den die Spannungen beinhaltenden Freien Energiekurven F_{el} und liegen damit anders. Abb. 8.7 zeigt die beschriebene Situation bei der Entmischung.[SCH99]

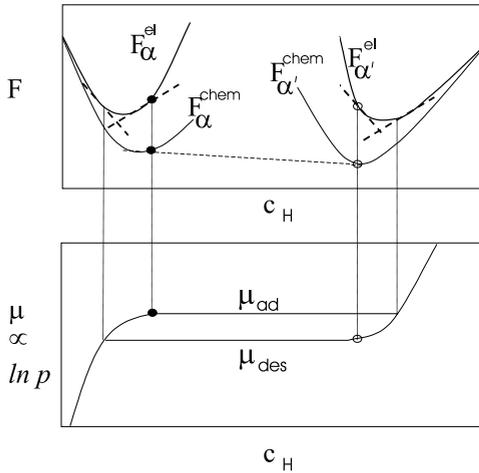


Abbildung 8.7: Skizzen der a) Freien Enthalpie und b) chemischen Potentiale als Funktion der H-Konzentration zur Erklärung der Entmischung im kohärenten offenen System nach Schwarz und Khatchaturyan.[SCH99] Die Instabilitätsgrenze der Phase bestimmt die Tangentenregel an der chemischen Freien Enthalpie-Kurve. Die dazugehörigen chemischen Potentiale werden der Freien Enthalpie entnommen, die die elastischen Beiträge beinhaltet. Im Zyklus entsteht so eine Hystereseschleife.

Nach der Thermodynamik des offenen, kohärenten Systemes erwarten Schwarz und Khatchaturian ein charakteristisches Verhältnis zwischen den auftretenden Adsorptions- und Desorptionsdrücken, p_{ad} und p_{des} :

$$\ln \frac{p_{ad}}{p_{des}} = \frac{4\Omega_o G_s \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon_o^2 (c_{\alpha'}^{st} - c_{\alpha}^{st})}{kT}, \quad (8.5)$$

wobei Ω_o das Volumen eines Wasserstoffatoms im Palladium bezeichnet, G_s den Schermodul, ν die Poisson-Querkontraktionszahl, ε_o die Gitteraufweitung, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. $c_{\alpha'}^{st}$ und c_{α}^{st} sind die experimentell ermittelten Grenzen des Zweiphasengebietes.

Mit $\Omega_o = 2.607 \text{ \AA}^3$ [WIC78], $G_s = 47.7 \text{ GPa}$, $\nu = 0.385$, $\varepsilon_o = 0.063$ [PEI78] und den Grenzen des Zweiphasengebietes für massives Palladium ($\hat{c}_{\alpha, \max} = 0.008$, $\hat{c}_{\alpha', \min} =$

0.607 nach [WIC78]) ergibt sich für das Verhältnis der Drücke des massiven Pd-H Systems ein Wert von

$$\frac{p_{ad}}{p_{des}} = 1.86 \quad . \quad (8.6)$$

Tab. 8.3 fasst die für die 2 nm, 3nm und 5 nm Pd-H-Cluster gewonnenen Drücke in Absorption und Desorption, Randlöslichkeiten und Druckverhältnisse zusammen. Die Druckverhältnisse der Cluster stimmen mit dem Wert relativ gut überein, der sich aus den Plateaudrücken der massiven Probe ergibt.

Tabelle 8.3: Randkonzentrationen des Zweiphasengebietes verschieden großer Cluster in Absorption und mittlere Plateaudrücke, sowie p_{ad}/p_{des} [SAC01, SAC98]

Probe	Absorption			Desorption	$\frac{p_{ad}}{p_{des}}$
	$\hat{c}_{\alpha,max}$ [H/Pd]	$\hat{c}_{\alpha',min}$ [H/Pd]	$p_{Plateau}^{ad}$ [Pa]	$p_{Plateau}^{des}$ [Pa]	
2nm	0,06	0,29	1800	1400	1,3
3nm	0,06	0,28	2000	1100	1,8
5nm	0,13	0,41	1600	1000	1,6

Dies ist insofern erstaunlich²³, da bei der Berechnung des Referenzwertes der massiven Probe angenommen wurde, dass sich die Hysterese dort im Wesentlichen aus der Thermodynamik des kohärenten offenen Systemes ergibt.[SCH99] Die Energie-dissipation durch Versetzungsgeneration und Bewegung spielten demnach eine untergeordnete Rolle, was bei den auftretenden hohen Versetzungsdichten so nicht zu erwarten ist. Andererseits sind bei dieser Behandlung noch keine Größenabhängigkeiten berücksichtigt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Berücksichtigung der Thermodynamik des offenen, kohärenten Zweiphasensystems die Existenz der Hysterese in Clustern erklärt. Pd-H-Cluster könnten als experimentelles Modellsystem für die Thermodynamik des offenen, kohärenten Zweiphasensystems dienen.²⁴

Ob es sich bei der gemessenen Mischungslücke um die für diese Systeme erwartete Instabilität oder um ein klassisches Zweiphasengleichgewicht innerhalb eines Cluster handelt, ist bislang noch offen. Der ansteigende Gleichgewichtsdruck im Zweiphasengebiet ließe sich qualitativ im Rahmen der Theorie von Cahn und Larché verstehen, wenn mit steigendem Volumenbruchteil des Hydrides diese Phase zunehmend unter Kompressionsspannung geriete. Allerdings ist ein Zweiphasengleichgewicht in einem

²³Demnach verhielte sich das 3 nm und 5 nm große M-H-System physikalisch wie das massive M-H-System. Bei den 5 nm Clustern ist der mittlere Adsorptionsdruck p_{ad} aufgrund weniger Messpunkte mit einem großen Fehler von ± 200 Pa anzusetzen. Für die 2 nm Cluster liegt das Druckverhältnis p_{ad}/p_{des} mit 1,3 etwas niedriger.

²⁴Sofern quasi-freie Pd-H-Cluster ein Modellsystem für die Untersuchung der Thermodynamik kohärenter Systeme darstellen, müssen zur Verifizierung der Theorie Untersuchungen bei konstantem Druck (zur Gewährleistung des offenen Systems) durchgeführt werden, d.h. in einem entsprechend großen Rezipienten. Es eignet sich hier die Gravimetrie (s.u.). Entsprechende Messungen werden zur Zeit von Suleiman in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.[SUL01]

Cluster von wenigen Nanometern Größe schwer vorstellbar. Eine quantitative Berechnung, die von einer Lösung des zugehörigen sphärischen Problems im Rahmen der Kontinuumsmechanik mit kohärenten Grenzflächen ausgeht, steht noch aus.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass im Falle der 5 nm Pd-H-Cluster bei der Phasenumwandlung die kubische Gitterstruktur nicht erhalten bleibt.²⁵

8.3 Gitterdehnung bei H-Aufnahme

Zur Bestimmung der Gitterstruktur während der H-Beladung wurden in Zusammenarbeit mit Jisrawi, Suleiman und Dornheim *in-situ* Messungen²⁶ an 2 nm und 5 nm großen Pd-Clustern durchgeführt. [PUN01d] Die Diffraktogramme der Pd-Cluster im ursprünglichen Zustand zeigen einen breiten (111)- und (200)-Reflex, deren Intensität nach der ersten H-Beladung und nachfolgender Entladung ansteigt.²⁷ Dies zeigt Abb. 8.8 für den Fall 5 nm großer Cluster. [PUN01d]

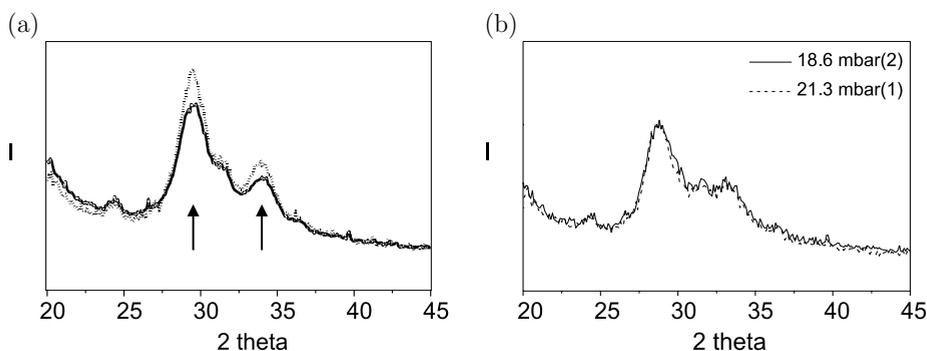


Abbildung 8.8: (a) Diffraktogramme der 5 nm Cluster im ursprünglichen Zustand und nach einem H-Beladungszyklus. Die Pfeile markieren den breiten (111)- bzw. (200)-Reflex. Die Cluster beinhalten in beiden Fällen keinen Wasserstoff. Ein deutlicher Anstieg der Reflexintensität ist nach dem ersten Beladungszyklus zu sehen. Dies wird mit der Reduktion der Oxidschicht interpretiert. (b) Diffraktogramme nach dem ersten und zweiten H-Beladungszyklus. Die Cluster beinhalten in beiden Fällen eine vergleichbare Menge an Wasserstoff. Die Diffraktogramme sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. [PUN01d]

Die niedrigere Intensität der Reflexe der unbehandelten Cluster ist auf eine Pd-Oxidschicht zurückzuführen, durch die ein Teil der Intensität in den Untergrund streut. In seltenen Fällen finden wir sogar einen zusätzlichen Pd-Oxid-Reflex, der auf Oxidcluster weist. [SAC01, TRO97] Die Struktur der Cluster nach der Herstellung (mit Oxidschicht) wurde durch HREM-Untersuchungen als kubisch identifiziert.

²⁵In diesem Fall gilt es zu prüfen, ob ein solcher Cluster noch die Randbedingungen der Kohärenz erfüllt.

²⁶Die Messungen fanden am HASYLAB (Strahl B2) statt. Die Cluster befanden sich hierzu in einer speziellen Gasvolumetrieapparatur mit Mylar-Fenster für den Strahlein- und austritt. Der Druck und die H-Aufnahme wurde mit 1000 mbar Baratrons (MKS) mit einer Genauigkeit von 0,1 mbar kontrolliert.

²⁷Die kleinen Reflexe bei 24,5 ° und 32 ° sind Untergrundreflexe.

ziert. Da die Intensität in beiden Reflexen bei der Oxidreduktion gleichartig zunimmt, kann angenommen werden, dass die Gitterstruktur der reinen Pd-Cluster nach der Oxidentfernung ebenfalls die kubische ist. Nach dieser Vorbehandlung ist das Diffraktogramm der entladenen Probe jedes Zyklus identisch. Zwei solcher Diffraktogramme vor bzw. nach dem zweiten Beladungszyklus 5 nm großer Cluster zeigt Abb. 8.8.[PUN01d]

Bei der H-Aufnahme verschieben sich die Reflexe zu kleineren Winkeln, was mit einer Dehnung des Gitters erklärt werden kann. Dies zeigt Abb. 8.9, bei der den Clustern Wasserstoffpartialdrücke von bis zu 19 mbar angeboten wurden. Diese Verschiebung haben wir auch an 2 nm Clustern zeigen können, wo jedoch Einzelheiten aufgrund der großen Peakbreite schwer zu erkennen sind.

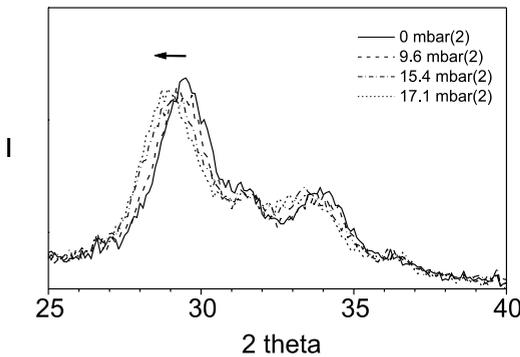


Abbildung 8.9: Diffraktogramme von 5 nm Clustern unter verschiedenen H_2 -Gaspartialdrücken $p < 19$ mbar. Die Reflexe verschieben sich in diesem Bereich zu kleineren Winkeln hin, einhergehend mit einer Gitterdehnung bei H-Aufnahme.

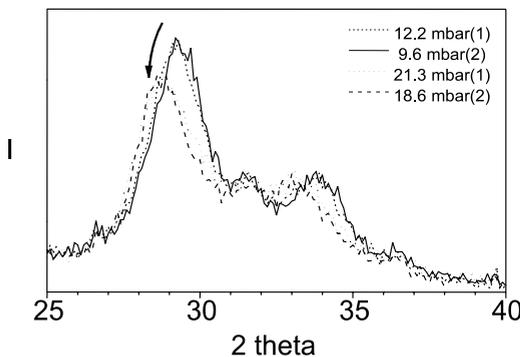


Abbildung 8.10: Diffraktogramme von 5 nm Clustern unter verschiedenen H_2 -Gaspartialdrücken um 19 mbar. Die Diffraktogramme ändern ihr Erscheinungsbild, was durch eine Strukturumwandlung erklärt werden kann. Diese Umwandlung ist reversibel, wie die Diffraktogramme aus dem zweiten und dritten Zyklus zeigen.[PUN01d].

Oberhalb von 19 mbar zeigen die 5 nm Pd-H-Cluster eine Veränderung des Diffraktogrammes (Abb. 8.10): Die Intensität des ersten Reflexes sinkt, die integrierte Intensität über den untersuchten Winkelbereich sinkt und die Breite des zweiten Reflexes nimmt zu. Diese Änderung, die bereits in den Rohdaten sichtbar ist, wird in Abb. 8.11 noch einmal deutlich. Hier ist der gemessene Untergrund abgezogen worden und die verbleibenden zwei breiten Reflexe mit zwei Gaußprofilen²⁸ angepasst worden. Beim Durchlaufen eines $\alpha - \alpha'$ -Zweiphasengebietes wird im Rahmen

²⁸Eine Anpassung mit zwei Gaußkurven wurde gewählt, obwohl im Bereich des Zweiphasengebietes 2 Gaußkurven je Peak erwartet werden, da Lösungen mit 4 Gaußkurven nicht sehr stabil sind. Pseudo-Voigt- oder Lorentz-Kurven beschreiben die Peakform weitaus schlechter.

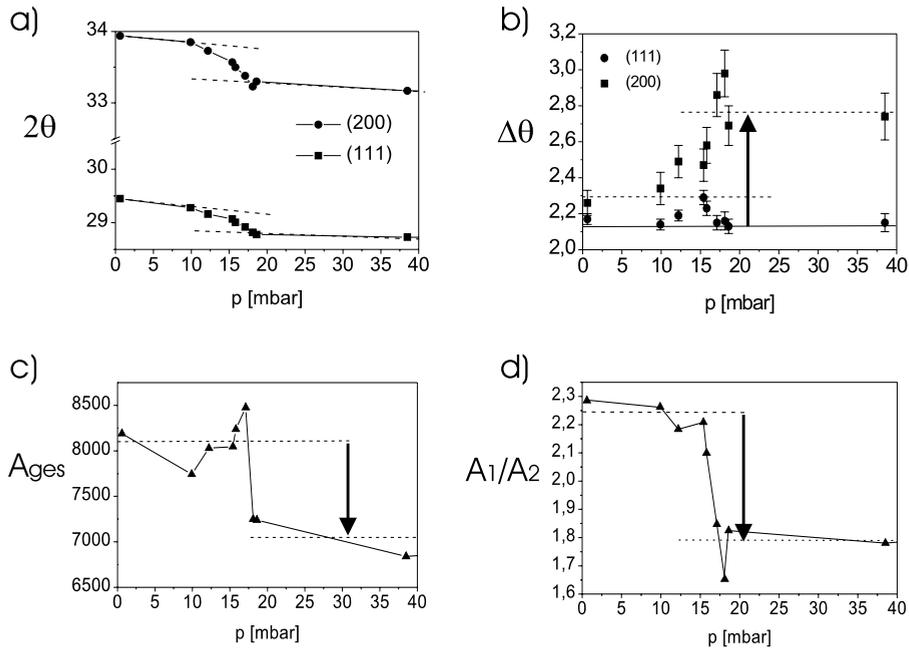


Abbildung 8.11: Ergebnisse der Anpassung (2 Gaußlinien) der Diffraktogramme von 5 nm Clustern als Funktion der H_2 -Gaspartialdrücke. Um 19 mbar ändert sich die mittlere Reflexlage (2θ), die Reflexbreite ($\Delta\theta$), die integrale Intensität A_{ges} im betrachteten Winkelbereich und das Verhältnis zwischen dem ersten und zweiten Reflex A_1/A_2 . [PUN01d]

dieses Ansatzes eine Verbreiterung des Peaks (als Summe zweier Reflexe) erwartet. Dabei sollte sich die mittlere Peakposition, als Summe der beiden Einzelpeaks, stark verschieben. Ein solches Verhalten kann Abb. 8.11 a) entnommen werden. Nach Erreichen der α' -Bereiches sollte die Peakbreite wieder auf die ursprüngliche Peakbreite zurückgehen. Dies ist nach Abb. 8.11 b) eindeutig nicht der Fall. Während die Halbwertsbreite des ersten Reflexes (bei 29°) auf den ursprünglichen Wert zurückgeht, bleibt die Halbwertsbreite des zweiten Reflexes (bei 31°) auf einem hohen Wert. Auch die integrierte Intensität²⁹ nimmt um 19 mbar stark ab, um sich auf einem niedrigeren Wert zu stabilisieren, wie in Abb. 8.11 c) zu sehen ist. Das Verhältnis der beiden Reflexe bleibt nicht konstant, wie bei einer α - α' -Phasenumwandlung zu erwarten wäre, sondern es verändert sich in der in Abb. 8.11 d) dargestellten Weise. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Änderung des Diffraktogrammes eine Änderung der Struktur der Pd-H-Cluster zugrunde liegt.

Die gefundenen Ergebnisse an 5 nm großen Clustern zeigen, dass bei H-Beladung nanoskaliger Systeme neue Strukturen (Phasen) auftreten können. Eine vergleichbare Phasenumwandlung gibt es im Phasendiagramm des massiven Systems nicht. Hinweise auf eine Phasenumwandlung dieser Art haben wir bei den 2 nm kleinen

²⁹Integriert wurde im Winkelbereich zwischen $2\theta = 25$ und 45° .

Clustern bislang nicht gefunden.³⁰

Im folgenden Abschnitt 8.4 soll mit Hilfe von Computersimulationen versucht werden, Hinweise auf die mögliche Struktur solcher Cluster zu bekommen.

8.4 Computersimulationen

Über die Gleichgewichtsstruktur und -morphologie nanoskaliger Pd-Cluster liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor. So verwenden Lee et al. [LEE95] zur Monte-Carlo Bestimmung der H-Verteilung einen 500 Pd-Atome enthaltenden kubischen Cluster. Auch die hier vorgestellten quasi-freien Cluster zeigen zunächst kubische Strukturen, die auch nach der Oxidreduktion erhalten bleiben. Penisson et al. finden experimentell allerdings bei einer Größe von 11 nm Pd-Ikosaeder.[PEN89]

Um die Gleichgewichtsstruktur freier Pd-Cluster zu gewinnen, haben wir in unserer Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit Jisrawi und Teichler molekulardynamische Simulationen an verschiedenen großen Pd-Clustern durchgeführt.[PUN01d, JIS01] Verwendet wurden die von Baskes entwickelten modifizierten 'embedded-atom method' (MEAM) -Potentiale, die die elastischen Moduli, die Sublimationsenergie, den Gleichgewichtsgitterparameter, sowie die thermische Ausdehnung des massiven Metalles gut wiedergeben. Zur Simulation wurde das von Foiles entwickelte Programmpaket DYNAMO eingesetzt.[BAS92, FOI99] Eine Zusammenfassung der sich nach diesen Simulationen ergebenden Strukturen ist in Abb. 8.12 gezeigt.[JIS01] Als Ausgangskonfiguration wurden Kuboktaeder konstruiert, die die magische Anzahl von Atomen besitzen (vgl. Tab.8.1). Kleinste Kuboktaeder gehen nach Abb.8.12 direkt in eine neue Gitterstruktur über, wie aus der Zeitentwicklung der Energie pro Atom zu entnehmen ist (erste Spalte in Abb. 8.12). Über die ersten 2 ps nimmt die Energie kontinuierlich ab um sich dann bei einer niedrigen Energie zu stabilisieren. Die Endstruktur ist ein Ikosaeder³¹ Größere Cluster zeigen dagegen zunächst ein Einrasten in der relaxierten kubischen Phase, die nach einiger Simulationszeit von wenigen Picosekunden in eine neue, stabilere Phase übergeht. Auch hier stellt sich wieder die ikosaedrische Gitterstruktur ein.³²

³⁰Die Strukturanalyse wird hierbei allerdings durch die sehr breiten Reflexe, die stark überlappen, erschwert.

³¹Dies zeigt die rechte Spalte in der Abbildung, wobei die fünfzählige Achse (in dieser Projektion scheinbar zehnzählig) zu sehen ist.

³²Größere Cluster zeigen den Übergang bei 300 K nicht mehr. Sie bleiben über einen Simulationszeitraum von 20 ps in der relaxierten kubischen Phase. Die Abwesenheit der Transformation ist jedoch auf die Begrenzung der Simulationszeit zurückzuführen. Simulationen, die bei höherer Temperatur (in jedem Falle unterhalb der Schmelztemperatur) durchgeführt wurden, zeigen wieder einen Phasenübergang im Simulationszeitraum. Wird die Energie der bei 300 K relaxierten Kuboktaeder mit der Energie der neuen Phase nach Relaxation bei 300 K verglichen,[JIS01] so finden wir wieder eine Absenkung der Energie zugunsten der neuen Phase, die wiederum einen Ikosaeder darstellt. Der größte von uns bislang berechnete Ikosaeder beinhaltet 2057 Pd-Atome.[JIS01]

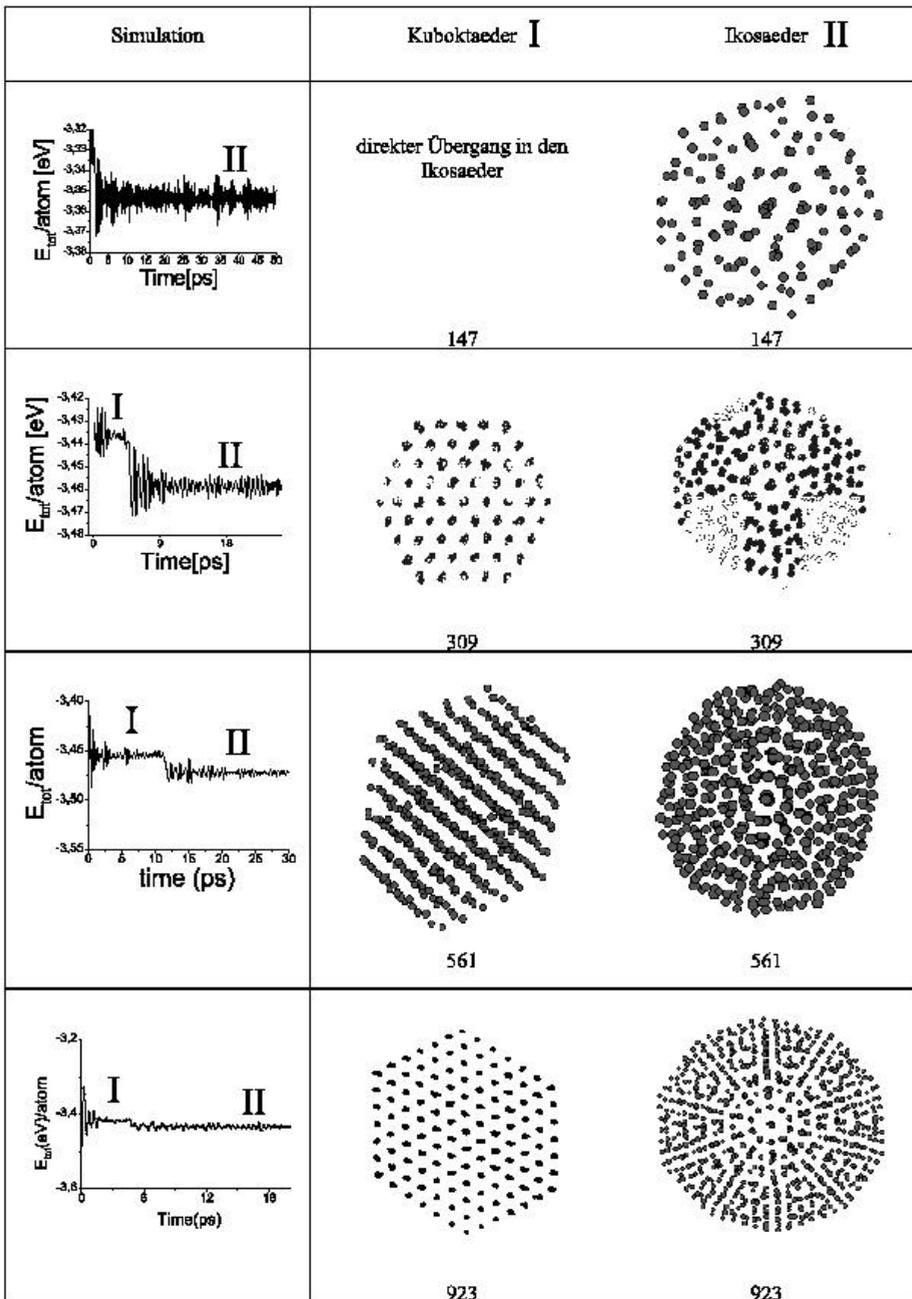


Abbildung 8.12: Strukturen verschieden großer magischer Pd-Cluster nach molekulardynamischen Simulationen mit MEAM-Potentialen. Die linke Spalte zeigt die zeitliche Entwicklung der inneren Energie, die jeweils nach einigen ps einen Sprung aufweist. Die mittlere Spalte gibt die Cluster in der relaxierten kuboktaedrischen Gestalt wieder und die dritte Spalte zeigt die Endstruktur in Richtung einer 5-zähligen Achse. Der 147-Pd-Cluster transformiert direkt in den Ikosaeder.[JIS01]

Die Differenz der inneren Energien von Kuboktaeder und Ikosaeder nimmt mit der Clustergröße ab (Abb. 8.12). Aus der Auftragung der Energie über der $1/\sqrt{N}$ ergeben sich für beide Strukturen Geraden, die sich bei $N \approx 10.000$ schneiden. In diesem Größenbereich erwarten wir, dass die kubische Phase stabil bleibt und die ikosaedrische Phase nicht mehr auftritt.³³ Die kritische Größe dieses Überganges lässt sich aus den berechneten Energien allerdings nicht einfach extrapolieren, da entropische Beiträge³⁴ nicht berücksichtigt (und nicht bekannt) sind. Diese können die kritische Größe, oberhalb der die kubische Phase stabil ist, verschieben.

Der Einfluss des Wasserstoffes auf diese Gitterstruktur lässt sich mit den vorhandenen H-H-Wechselwirkungspotentialen schwer zeigen.[JIS01] Da H-Atome hochmobil sind, ist deren Verhalten auf einer anderen Zeitskala zu berechnen.[TEI86] So wurden einzelne H-Atome in einen relaxierten 561-Pd-Cluster gesetzt und deren Einfluss auf die Zeitentwicklung der Energie verfolgt. Jisrawi fand aber, dass die Phasenumwandlung in die ikosaedrische Phase durch das Vorhandensein des H-Atoms beschleunigt wird, d.h. unterstützt wird.[JIS01] Bei Vernachlässigung eines Vakuumpotentials verlassen die H-Atome allerdings sehr schnell den Cluster.[JIS01] Untersuchungen der Entmischung oder Bestimmung der Pd-Cluster-Gleichgewichtsstruktur in Anwesenheit von Wasserstoff sind somit mit den vorhandenen Potentialen nur begrenzt möglich.[JIS01]

Die Computersimulationen haben gezeigt, dass im Bereich der nanoskaligen Palladium-Cluster zwei Gitterstrukturen auftreten können, die energetisch nahe beieinander liegen: die ikosaedrische und die kubische Struktur. Es soll nun überprüft werden, ob die H-induzierte Umwandlung, die im Experiment an den 5 nm Clustern nachgewiesen wurde, mit den in der Simulation gefundenen Strukturen vergleichbar ist. Hierzu hat Guerdane aus den Atompositionen Diffraktogramme³⁵ berechnet, die in Abb. 8.13 exemplarisch für zwei 2057 Atome beinhaltende Cluster dargestellt sind.³⁶ Die kubische Phase zeigt die typischen (111)- und (200)-Gitterreflexe. Die ikosaedrische Phase zeigt in diesem Bereich ebenfalls Reflexe, die gegenüber denen des Kuboktaeders verbreitert sind und eine verringerte Amplitude besitzen. Die integrale Intensität in dem Winkelbereich ist für den Ikosaeder etwas geringer als für den Kuboktaeder.

Eine H-Aufnahme im Gitter würde zu einer Reflexverschiebung um etwa $1,5^\circ$ zu kleineren Winkeln führen (ico'). Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Diffraktogrammen zeigt eine gute Übereinstimmung im Verhalten der Amplituden des ersten Reflexes. Im Bereich des zweiten Maximums dagegen ist die Übereinstimmung nicht mehr gegeben. Dies lässt sich aber schon auf das Ausgangsdiffraktogramm der kubischen Phase zurückführen. Bereits der Vergleich der Diffraktogramme des Kuboktaeders und der quasi-freien Cluster zeigt, dass die Amplitude des (200)-Reflexes geringer ist als nach den Berechnungen erwartet. Demnach besitzen die quasi-freien

³³Dieses Verhalten muss gefunden werden, da ein Übergang von der nanoskaligen Struktur in die makroskopische Struktur stattfinden muss.

³⁴Der konfigurable Entropiebeitrag des Ikosaeders ist geringer als der des Kuboktaeders, über die Schwingungsentropien können wir bislang keine Aussage machen.

³⁵Es wurde eine Fouriertransformation der radialen Verteilungsfunktion durchgeführt.

³⁶Dieser Pd-Cluster ist bereits 3,5 nm groß und kommt dem experimentellen Wert am nächsten. Für größere Ikosaeder gibt es (auch in der Literatur) bislang keine Daten.

Cluster nicht die ideale kuboktaedrische Morphologie.³⁷ Rechnungen für andere Ausgangsmorphologien stehen noch aus.³⁸ Es lässt sich somit sagen, dass bereits die an

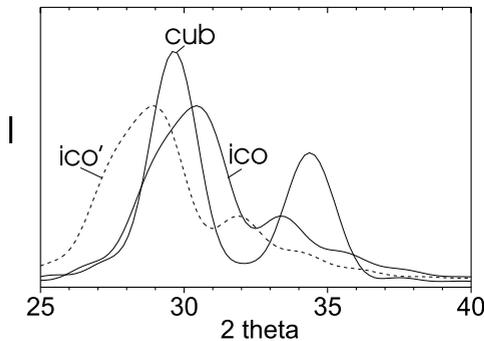


Abbildung 8.13: Aus den Strukturen des 2056 Pd-Atome beinhaltenden Clusters berechnete Difraktogramme. Der Kuboktaeder (cub) zeigt den (111)- und (200)-Reflex. In dessen Nähe befinden sich auch Reflexe des Icosaeders (ico). Um diese Verläufe mit den experimentell (unter H-Aufnahme) ermittelten Difraktogrammen besser vergleichen zu können, ist diese Kurve noch einmal um $1,5^\circ$ verschoben (ico') dargestellt. Eine solche Verschiebung träte bei H-Aufnahme im Gitter auf.[PUN01d]

Idealstrukturen durchgeführten Computersimulationen eine Veränderung der Gitterstruktur von Pd-Cluster nahelegen. Die hieraus ermittelten Difraktogramme weisen darauf hin, dass es sich dabei möglicherweise um einen Übergang zwischen einer kubischen und einer ikosaedrischen Phase handelt.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit der experimentell ermittelten Difraktogramme wäre auch eine H-induzierte Morphologieänderung, bei der die Kristallstruktur kubisch bliebe. Dies könnte, wenn die ursprünglich kuboktaedrischen Cluster durch H-Aufnahme in (200)-Richtung einen kleineren und in (111)-Richtung einen größeren Durchmesser bekämen, eventuell die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Reflexe erklären und möglicherweise auch die neuen Verhältnisse der beiden Reflexe zueinander. Eine reversible H-induzierte Morphologieänderung erscheint allerdings unwahrscheinlich. Diese Morphologieänderung wäre zudem mit Pd-Diffusion verbundenen, und müsste, nach unseren Ergebnissen, bei 300 K innerhalb sehr kurzer Zeiten stattfinden. Auch dies ist unwahrscheinlich. Die postulierte Umwandlung vom Kuboktaeder in den Icosaeder ist dagegen nicht-diffusiv und daher wesentlich wahrscheinlicher.

Strukturelle Übergänge vom Icosaeder, der Struktur des nanoskaligen Systems, in den Kuboktaeder, als Struktur des massiven Systems, sind auch in HREM-Studien gefunden worden.[ILJ86] Im Elektronenstrahl werden Fluktuationen vom Icosaeder in die kubische Phase gefunden, wobei häufig verzwilligte Strukturen auftreten. Diese Fluktuationen sind schnell und nicht kontrollierbar.³⁹ Die unter H-Beladung

³⁷Ihre Gitterstruktur ist dennoch die kubische.

³⁸Die Berücksichtigung einer geringeren Intensität im (200)-Reflex der kubischen Phase würde zu einer besseren Übereinstimmung der Difraktogramme führen. Inwieweit sich das Difraktogramm eines sich aus einer veränderten Ausgangsmorphologie ergebenden Icosaeders verändert, ist bislang nicht geklärt. Um die Stabilität einer veränderten Morphologie und den Einfluss einer strukturellen Transformation dieser Art auf die Difraktogramme zu studieren, sind weitere Computer-Simulationen nötig.

³⁹Bei unseren Untersuchungen im niederenergetischen Elektronenstrahl haben wir bislang keine Hinweise auf strukturelle Fluktuationen unserer Pd-Cluster im Strahl gefunden.[BOR01] Erste

gefundene Strukturumwandlung ist dagegen kontrollierbar. Zusammenfassend ergibt sich für das Pd-H-System in der nanoskaligen Form des Cluster folgendes Bild: Das besondere H-Lösungsverhalten von Clustern lässt sich durch Berücksichtigung energetisch attraktiver Oberflächenplätze (zwei Subsurfacelagen) bereits gut beschreiben. Eine Mischungslücke kann sich bilden, weil ein Teil des Clusters die Phasentransformation ($\alpha - \alpha'$) durchführt. In dem Bereich wird eine Hysterese gefunden, die sich nicht wie üblich durch plastische Verformung erklären lässt, sondern die auf die Thermodynamik kohärenter, offener Systeme zurückgeht. Die starke Nähe des Verhaltens solch kleiner Cluster zum Verhalten massiver Proben wird auch durch Untersuchungen an Au-Clustern bestätigt.[BOY01] Demnach zeigen tensidstabilisierte Cluster bis zu einer Größe von 1,17 nm (55 Au Atomen) gegenüber dem massiven Au-System noch keine deutlich veränderten elektronischen Zustandsdichten. Sowohl die Breite der Zustandsdichte als auch die typische Lage der Maxima bleiben bis zu dieser Größe hinunter erhalten, die Lage des Fermi-niveaus weist immer noch auf metallische Eigenschaften. Die Steigung im Bereich des Phasenüberganges weist auch bei quasi-freien Clustern noch auf einen Einfluss mechanischer Spannungen hin, der von den auf der Oberfläche sitzenden Tensidteradern ausgeübt werden muss. Vermutlich wird hierdurch die kubische Phase kleiner Cluster stabilisiert.

Bei den 5 nm Pd-H Clustern lässt jedoch sich weder das Lösungsverhalten noch die Strukturinformation mit einem einfachen, vom massiven System abgeleiteten Verhalten beschreiben. Hier findet unter H-Absorption eine strukturelle Umwandlung statt, die das massive System (auch unter Spannungen) nicht zeigt. Sie kann daher der geringen Größe des Systems zugeordnet werden. Diese Umwandlung wird momentan als struktureller Übergang vom Kuboktaeder in den Ikosaeder interpretiert.⁴⁰ Die strukturelle Umwandlung kann mit Hilfe des Wasserstoffpartialdruckes kontrolliert werden. Hierdurch kann der interessante Übergang vom mesoskopischen in das makroskopische System detailliert untersucht werden.

Messungen am Elektronenmikroskop in Oxford, welches über eine Gasbeladungszelle verfügt, zeigten eine Wanderung kleiner Pd-Cluster im Elektronenstrahl. Der höherenergetische Elektronenstrahl beeinflusst demnach die Messung. Untersuchungen zur *in-situ* H-Beladung während der HREM-Analyse stehen noch aus.

⁴⁰Der postulierte H-induzierte strukturelle Phasenübergang wird noch durch alternative Messungen überprüft werden.

9 Zusammenfassung

Das Verhalten von nanoskaligen Metall-Wasserstoffsystemen wird von einer Vielzahl von Einflussgrößen bestimmt. Diese Einflussgrößen wurden in der vorliegenden Arbeit in zwei Gruppen unterteilt: Parameter, die durch die spezielle Mikrostruktur von nanoskaligen Systemen auftreten und Parameter, die durch die mechanische Halterung nanoskaliger Systeme an Substraten beeinflusst werden.

Für Metall-Wasserstoffsysteme hat sich die Halterung an einem Substrat als zentrale Einflussgröße herauskristallisiert. Am Beispiel von Schichten konnte gezeigt werden, dass bei der interstitiellen H-Aufnahme im Metallgitter Spannungen im GPa-Bereich auftreten. Diese Spannungen wurden erstmals konzentrationsabhängig gemessen und ihr Verlauf in Bezug auf die Mikrostruktur der jeweiligen Probe diskutiert. Es wurde gezeigt, dass die Schichten diesen hohen Spannungen begegnen, indem sie sich oberhalb einer kritischen H-Konzentration plastisch verformen oder sich, im Falle geringer Haftung, unter Musterbildung vom Substrat lösen. Im Falle der starken Haftung zum Substrat wurden zwei verschiedene plastische Verformungsprozesse gefunden: Erstens die Bildung von Misfitversetzungen zwischen der Schicht und dem Substrat und zweitens die Emission extrinsischer Versetzungsringe bei der Hydridbildung. Es wurde gezeigt, dass die Misfitversetzungsbildung bei einer charakteristischen H-Konzentration einsetzt, die für ein System von der Schichtdicke, der Korngröße, der Versetzungsdichte und der Präsenz von Oxiddeckschichten in Korngrößen abhängig ist. Diese plastische Verformung führt auch zu einer Änderung der Oberflächenmorphologie. Frühstadien der beiden plastischen Prozesse wurden nachgewiesen, die in lokal begrenzten Gebieten der Probe auftreten. Es wurde gezeigt, dass die plastische Verformung zunächst lokal stattfindet. In späteren Stadien führt die plastische Verformung zu einer massiven Änderung der Oberflächenmorphologie, wobei Gleitstufen das Erscheinungsbild prägen.

Die Mikrostruktur der Proben hat einen starken Einfluss auf die Spannungsentwicklung oberhalb der kritischen H-Konzentration. So weisen Proben mit nanokristallinem Korngefüge oder erhöhter Defektdichte eine wesentlich höhere Fließ- und Endspannung auf als einkristalline Proben. Es wurde nachgewiesen, dass diese sich aufbauenden Spannungen die thermodynamischen Daten wesentlich beeinflussen.¹ So konnte sowohl die Verschiebung von Randlöslichkeiten in Schichten als auch die Entwicklung des chemischen Potentials in Clustern auf Spannungen zurückgeführt werden. Gekoppelt mit der starken Abhängigkeit von der Mikrostruktur können Phasendiagramme nanoskaliger Systeme damit deutlich verschieden sein. Dies erklärt das Auftreten einer Vielzahl unterschiedlicher Ergebnisse in der Literatur.²

¹In Nb-H- und Pd-H Schichten verschiebt sich die Randlöslichkeit zu höheren Werten hin, in Y-H-Schichten ist der Existenzbereich der Dihydridphase stark eingengt.

²Unterschiedliche Angaben für chemische Potentiale, Phasengrenzen und Löslichkeiten finden sich z.B. in Ref.[FEE83, FEE86, MUN98, SON96, SON99, LAU99].

Diese hier am Beispiel der M-H Systeme gefundenen Einflüsse mechanischer Spannungen auf Phasengleichgewichte nanoskaliger Systeme spielen auch bei anderen nanoskaligen Systemen eine wichtige Rolle, bei denen z.B. Spannungen durch strukturelle Übergänge oder Entmischungsreaktionen auftreten.

Einen deutlichen Einfluss auf die H-Löslichkeit nanoskaliger Systeme hat schließlich deren spezielle Mikrostruktur, selbst in Abwesenheit von Spannungen. So treten an (bei nanoskaligen Systemen immer bedeutender werdenden) Oberflächen energetisch günstige Plätze zur H-Sorption auf. Diese führen zu einer dort lokal erhöhten H-Konzentration.³ In oberflächennahen Plätzen sorbierte H-Atome beeinflussen insbesondere die Randlöslichkeiten bei M-H Clustern, so dass hier eine sehr eingeeengte Mischungslücke gefunden wird.

Korngrenzen und andere Gitterdefekte bieten ebenfalls energetisch günstige Plätze für die H-Sorption an. So werden die an semikohärenten inneren Grenzflächen zur Spannungsakkommodation eingebauten Stufenversetzungen die H-Löslichkeit erhöhen. Eine lokale Segregation von Wasserstoff an Stufenversetzungen in Form von Hydridschlächten mit Durchmessern im Nanometerbereich konnte nachgewiesen werden. Dies kann zu einer lokalen Konzentrationserhöhung, speziell im Bereich von Heterogrenzflächen oder auch in defektreichen Systemen, führen. Die lokale Konzentration an Heterogrenzflächen wird des Weiteren stark von der lokalen chemischen Zusammensetzung bestimmt. Selbst glatte Heterogrenzflächen weisen in vielen Fällen einen chemischen Gradienten über 1-2 nm auf.⁴ Die lokale H-Konzentration folgt bei allen untersuchten homostrukturellen Grenzflächen der lokalen Zusammensetzung der Wirtsgitter - Hinweise auf die von Hjörvarsson vorgeschlagenen elektronischen Einflüsse auf die lokale Löslichkeit werden nicht gefunden.

Erstaunlicherweise lässt sich das physikalische Verhalten von nanoskaligen M-H Systemen bereits gut durch Berücksichtigung dieser, auf dem Verhalten von Defekten und Spannungen basierenden, Einflüsse beschreiben. Selbst in nanoskaligen Clustern mit 2 nm Durchmesser wurde noch eine Phasenseparation gefunden,⁵ die sich durch einen Kern des 'massiven' M-H-Systems beschreiben lässt. Allerdings gehen einige der gefundenen Effekte auch über diese Extrapolation der Effekte der makroskopischen Welt hinaus. So ist die Phasenumwandlung in M-H Clustern von einer Hysterese begleitet, die sich aus der Thermodynamik offener, kohärenter Systeme ergibt. Klassische Ansätze zur Erklärung der Hysterese, wie die Energiedissipation durch Versetzungsbildung und -bewegung, greifen in nanoskaligen Systemen dieser Größe nicht mehr. In Clustern wurden aber auch neue Strukturen nachgewiesen. So konnte für 5 nm Pd-H Cluster eine Entmischung in eine neue Struktur gefunden werden, die nicht im Phasendiagramm des massiven Systems auftaucht. Coputersimulationen legen eine ikosaedrische Struktur dieser Phase nahe. Die Phasenumwandlung von der kubischen in die postulierte ikosaedrische Phase lässt sich durch die Wasserstoffkonzentration kontrollieren.

³Es wurde gezeigt, dass dies bei oberflächenabtragenden Messmethoden (SIMS, TAP) zu einem Diffusionsstrom in Richtung der Oberfläche führen kann.

⁴Dieser chemische Gradient ist bei der klassischen Röntgenstrukturanalyse nicht deutlich sichtbar.

⁵Dies steht im Widerspruch zu den Skaleneffekten [SON99], die andere Gruppen an dünnen Schichten finden. Demnach sollte die kritische Temperatur bei solch kleinen Systemen bereits weit unter 300 K abgesenkt sein.

Insgesamt haben die vorliegenden Untersuchungen nanoskaliger M-H-Systeme gezeigt, dass verschiedenste Einflussparameter das komplexe physikalische Verhalten solcher Systeme bestimmen und eine einfache Klassifizierung des nanoskaligen Systems nach seiner Größe zur Beschreibung nicht ausreicht. Effekte, die allein auf die Ausdehnung eines nanoskaligen Systems zurückzuführen sind, können nur an (quasi-) freien, einkristallinen Proben gefunden werden. Insbesondere an solchen Systemen kann der interessante Übergang vom makroskopischen in das mesoskopische System detailliert untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [ABE68] P.C. Aben, *J. Catalysis* **10** (1968) 224.
- [ALE69] G. Alefeld, *Phys. Stat. Sol.* **32** (1969) 67.
- [ALE72] G. Alefeld, *Ber. Bunsenges.* **76** (1972) 746.
- [ALE78] Hydrogen in Metals I, Bd 28 von Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [ALE78a] Hydrogen in Metals II, Bd 29 von Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [ALK98] T. Al-Kassab, H. Wollenberger und D. Blavette, *Phys. Bl.* **51** (1995) 927.
- [ALK01] T. Al-Kassab, H. Wollenberger, G. Schmitz und R. Kirchheim, *High Imaging and Spectroscopy of Materials*, Kap. Tomography by Atom Probe, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Hrsg. M. Rühle und F. Ernst.
- [AND97] G. Andersson, B. Hjörvarsson und P. Isberg, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 1774.
- [ARZ98] E. Arzt, *Acta Mater.* **46** (1998) 5611.
- [ATK58] H.H. Atkinson und P.B. Hirsch, *Phil. Mag.* **8** (1958) 213.
- [AUD99] B. Audoly, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4124.
- [AUE74] W. Auer und H.J. Grabke, *Ber. Bunsenges.* **78** (1974) 58.
- [BAN99] J. Bankmann, Diplomarbeit am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen 1999.
- [BAR78] B. Baranowski, Hydrogen in Metals II, Bd 29 von Topics in Applied Physics, Kap.4, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [BAS92] M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 2727.
- [BEA72] A.G. Beattie, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 3219.
- [BEA75] B.J. Beaudry und F.H. Spedding, *Metall. Trans. B* **6** (1975) 419.
- [BEC95] J.A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J.H. Wendorff, J. Pebler, S.A. Quaiser, W. Helbig und M.T. Reetz, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 2520.
- [BEH80] R. J. Behm und K. Christmann, G. Ertl, *Surf. Sci.* **99** (1980) 320.
- [BEH83] R.J. Behm, V. Penka, M.G. Cattania, K. Christmann und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 7486.
- [BIC98] M. Bicker, U. v. Hülsen, U. Geyer, U. Laudahn und A. Pundt, *Rev. Sci. Instr.* **69** (1998) 460.
- [BOL61] D. I. Bolef, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 100.
- [BOR00] C. Borchers, U. Laudahn, A. Pundt, S. Fähler, H.-U. Krebs und R. Kirchheim, *Phil. Mag. A* **80** (2000) 543.
- [BOR01] C. Borchers, M. Suleiman, A. Pundt, unveröffentlichte Untersuchungen am CEM2000, Universität Göttingen.

- [BOY01] H.-G. Boyen, G. Kästle, P. Ziemann, J.P. Spatz, M. Möller, R. Wahrenberg und P. Oelhafen, Vortrag (O 34.2) auf der DPG-Taug, Hamburg (2001).
- [BRA83] E.A. Brandes, *Smithells Metals Reference Book*, Butterworth & Co (1983).
- [BRO98] F.J.A. den Broeder, S.J. van der Molen, M. Kremers, J.N. Huisberts, D.G. Nagengast, A.T.M. van Gogh, W.H. Huisman, N.J. Koeman, B. Dam, J.H. Rector, S. Plota, M. Haaksma, R.M.N. Hanzen, R.M. Jungblut, P.A. Duine und R. Griessen, *Nature* **394** (1998) 656.
- [CAH83] E. Hornbogen in *Physical Metallurgy*, Kap. 16, North-Holland Physics Publishers Amsterdam (1983), Ed: R.W. Cahn und P. Haasen.
- [CAH84] J.W. Cahn und F. Larché, *Acta Metall.* **32** (1984) 1915.
- [CHO89] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch und H. Gleiter, *Scripta Metall.* **23** (1989) 1679.
- [CHR76] K. Christmann und G. Ertl, *Surf. Sci.* **60** (1976) 365.
- [CHR88] K. Christmann, *Interaction of hydrogen with solid surfaces*, Elsevier Science Publ. (1988).
- [COB79] R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1679.
- [COL00] J. Colin, F. Cleymand, C. Coupeau und J. Grillhé, *Phil. Mag.* **80** (2000) 2559.
- [COM80] G. Comsa, R. David und B.J. Schumacher, *Surf. Sci.* **95** (1980) L210.
- [CON74] H. Conrad, G. Ertl und E.E. Latta, *Surf. Sci.* **41** (1974) 435.
- [COT64] A.H. Cottrell, *Theorie of Crystal Dislocations*, Documents in Modern Physics, Gordon Breach, New York (1964).
- [COU00] C. Coupeau, *Thin Solid Films* **353** (2000) 194.
- [COX90] D.M. Cox, P. Fayet, R. Brickmann, M. Y. Hahan und A. Kaldor, *Cat. Lett.* **4** (1990) 271.
- [DAO92] J.N. Daou, P. Vajda, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 10907.
- [DAW86] M. S. Daw und S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 2128.
- [DOE86] M.F. Doerner, D.S. Gardner und W.D. Nix, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 845.
- [DON98] W. Dong, V. Ledentu, P. Sautet, A. Eichler und J. Hafner, *Surf. Sci.* **411** (1998) 123.
- [DOR01] A. Dornheim, A. Pundt, S.-J. van der Molen, S. Koiij, R. Griessen, H. Harms, U. Geyer und R. Kirchheim, in Vorbereitung.
- [DOR01a] A. Dornheim, A. Pundt, S.-J. van der Molen, S. Koiij, R. Griessen, und R. Kirchheim, in Vorbereitung.
- [DOR01b] M. Dornheim, N.Jisrawi und A. Pundt, unveröffentlichte Messungen.
- [DOR01c] M. Dornheim, laufende Arbeit am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen.
- [EAS93] J. A. Eastman, L. J. Thompson und B. J. Kestel, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 84.
- [EDE97] R. Eder, H.F. Pen und G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10115.
- [ELS90] C. Elsässer, *Ab-initio-Elektronentheorie für Übergangsmetall-Wasserstoff-Verbindungen*, Habilitationsschrift, Fakultät Physik der Universität Stuttgart (1994).
- [ESH56] J.D. Eshelby, *Continuum Theory of Defects*, in *Solid State Physics*, Academic Press, New York (1956), Vol 3, S. 79.
- [EYM93] J.-P. Eymery, *Scripta Met. Mat.* **28** (1993) 633.

- [FAR97] D. Farias, M. Patting und K.H. Rieder, Phys. Stat. Sol. (a) **159** (1997) 255.
- [FAU99] F. Faupel, A. Thran, V. Zaporojtchenko, M. Kiene, T. Strunskus und K. Behnke, in Stress Induced Phenomena in Metallization: Fifth Workshop, Hrsg. O. Kraft (1999).
- [FAU00] T. Strunskus, M. Kiene, R. Willecke, A. Thran, C. von Bechtolsheim und F. Faupel, Materials Corrosion **49** (1998) 180.
- [FAY90] P. Fayet, A. Kaldor und D.M. Cox, J. Chem. Phys. **92** (1) (1990) 254.
- [FEE86] R. Feenstra, D.G. de Groot, J.H. Rector, E. Salomons und R. Griessen, J. Phys. F: Met. Phys. **16** (1986) 1953.
- [FEE83] R. Feenstra, G. J. de Bruin-Hordijk, H. L. M. Bakker R. Griessen und D.G. der Groot, J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) L13.
- [FLA80] T.B. Flanagan, B.S. Bowerman, und G.E. Biehl, Scripta Metall. **14** (1980) 443.
- [FOI99] S.M. Foiles und M.I. Baskes, Programm-Paket DYNAMO 1999.
- [FOR94] M. Forker, U. Hütten und M. Lieder, Phys. Rev. B **49** (1994) 8556.
- [FRI73] H. Frieske und E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77** (1973) 48.
- [FRI95] C. Fritsch und K.V. Peinemann, Catal. Today **25** (1995) 277 und J. Membr. Sci **99** (1995) 29.
- [FRO76] E. Fromm, E. Gebhardt, Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 26, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer Verlag (1976)
- [FUK93] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen-System, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1993).
- [GEL00] P. van Gelderen, P.A. Bobbert, P.J. Kelly, and G. Brocks, Phy. Rev. Let. **85** (2000) 2989.
- [GET98] M. Getzlaff, M. Bode und R. Wiesendanger, Surf. Sci. **410** (1998) 189.
- [GET99] M. Getzlaff, M. Bode, S. Heinze, R. Pascal und R. Wiesendanger, J. Magn. Mag. Mater. **184** (1998) 155.
- [GEY98] U. Geyer und A. Pundt, Messungen am I Physikalischen Institut (Tiefemperaturphysik) der Universität Göttingen 1998, unveröffentlicht.
- [GIL84] G. Gille und B. Rau, Thin Solid Films **120** (1984) 109.
- [GIO97] G. Gioia und M. Ortiz, Adv. Appl. Mech. **33** (1997) 119.
- [GLE00] H. Gleiter, Acta Mater. **48** (2000) 1.
- [GOG00] A.T.M. van Gogh, D.G. nagengast, E.S. Kooij, N.J. Koeman und R. Griessen, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 2156.
- [GRA66] T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. **156** (1866) 415.
- [GRA76] C. G. Grandqvist und R. A. Buhrman, J. Appl. Phys. **47** (1976) 2200.
- [GRA98] P. Granberg, P. Isberg, E.B. Svedberg, B. Hjörvarsson, P. Nordblad und R. Wäppling, J. Mag. Magn. Mat. **186** (1998) 154.
- [GRI88] R. Griessen und T. Riesterer, Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Bd 63 von Topics in Applied Physics, Kap.6, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1988), Hrsg.: L. Schlapbach.
- [GRI97] R. Griessen, Phys. Bl. **53** (1997) 1207.
- [GRI97a] R. Griessen, J.N. Huiberts, M. Kremers, A.T.M. van Gogh, N.J. Koeman, J.P. Decker, and P.H.L. Notten, J. Alloys Comp. **253-254** (1997) 44.

- [GRI00] E.J. Grier, O. Kolosov, A.K. Petford-Long, R.C.C. Ward, M.R. Wells, B. Hjörvarsson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000) 894.
- [GRI00a] E.J. Grier, M.L. Jenkins, A.K. Petford-Long, R.C.C. Ward, M.R. Wells, *Thin Solid Films* **358** (2000) 94.
- [GSC95] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Bd. **20** (1995) Hrsg.: K. A. Gschneidner und L. Eyring.
- [HAA68] P. Haasen und H. Alexander, *Solid State Phys.* **22** (1968) 27.
- [HAA94] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag Berlin (1994).
- [HAL91] B.D. Hall, M. Flüeli, R. Monot und J.P. Borel, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 3906.
- [HAY98] J. Hayoz, S. Sarbach, T. Pillo, E. Boschung, D. Naumović, P. Aebi und L. Schlapbach, *Phys. Rev. B.* **58** (1998) 4270.
- [HEM00] S. Hemon, R.A. Cowley, R.C.C. Ward, M.R. Wells, L. Douysset, H. Ronnow, *J. Physics - Cond. Matter* **12** (2000) 5011.
- [HER50] C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 437.
- [HES00] H. Th. Hesemann, P. Müllner, O. Kraft und E. Arzt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **594** (2000) 219.
- [HJO91] B. Hjörvarsson, J. Rydén, E. Karlsson, J. Birch und J.-E. Sundgren, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6440.
- [HJO93] B. Hjörvarsson, S. Ólafsson, F. Stillesjö, E. Karlsson, *Z. Phys. Chem.* **181** (1993) 343.
- [HJO97] B. Hjörvarsson, J.A. Dura, P. Isberg, T. Watanabe, T.J. Udovic, G. Andersson und C.F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 901.
- [HJO97a] A. Hjörvarsson, J. Birch, F. Stillesjö, J.-E. Sundgren und E. Karlsson, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 73.
- [HOL96] M. Holmblad, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, L. Stensgaard, E. Loegsgaard, P. Kratzer, B. Hammer und J.K. Nørskov, *Catal. Lett.* **40** (1996) 131.
- [HUA00] H. Huang und F. Spaepen, *Acta mater.* **48** (2000) 3261.
- [HUI96] J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Decker, D.G. de Groot, and N.J. Koeman, *Nature* **380** (1996) 231.
- [HUI96a] J.N. Huiberts, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, S. Jetten, D.G. de Groot, B. Dam, N.J. Koeman and R. Griessen, *J. Alloys Comp.* **239** (1996) 158.
- [HUI97] J.N. Huiberts, R. Griessen, R.J. Wijngaarden, M. Kremers, and C. Van Haesendonck, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3724.
- [HUI99] M.C. Huisman, S.J. van der Molen und R.D. Vis, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **158** (1999) 451.
- [ILJ86] S. Iijima und T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 616.
- [INO66] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** (1966) 346.
- [ISB97] P. Isberg, B. Hjörvarsson, R. Wäppling, E. Svedberg und L. Hultman, *Vacuum* **48** (1997) 483.
- [ISB98] P. Isberg, P. Granberg, E.B. Svedberg, B. Hjörvarsson, R. Wräppling und P. Nordblad, *Phys. Rev. B.* **57** (1998) 3531.
- [JAI97] S.C. Jain, A.K. Harker und R.A. Cowley, *Phil. Mag. A* **75** (1997) 1461.
- [JAM76] H.C. Jamieson, G.C. Weatherly und F.D. Manchester, *J. Less Common Metals* **50** (1976) 85.

- [JAN97] S. Janssen, H. Natter, R. Hempelmann, T. Striffler, U. Stuhr, H. Wipf, H. Hahn und J.C. Cook, *Nanostructured Mat.* **9** (1997) 579.
- [JIS01] N. Jisrawi, A. Pundt, R. Kirchheim, H. Guerdane und H. Teichler, in Vorbereitung.
- [JIS01a] N. Jisrawi, A. Pundt, M. Dornheim, B. Ocko und M. Strongin, in Vorbereitung.
- [JIS01b] N. Jisrawi, M. Dornheim und A. Pundt, unveröffentlichte Messungen.
- [JON94] L.J. de Jongh, in *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds: Molecular Structures, physics and chemistry of materials with low-dimensional structures*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1994), Bd. 18, Kap. 1, Hrsg. L.J. de Jongh.
- [JUK80] C. Juckum, Ph.D.-Arbeit, University of Paris VI (1980).
- [JUN00] J. M. Jungk, B. T. Crozier, A. Bandyopadhyay, N.R. Moody und D.F. Bahr, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **594** (2000) 225.
- [KAR98] A. Kara, T.S. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1453.
- [KEL88] P.J. Kelly, J.P. Dekker und R. Stumpf, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1315.
- [KER00] J.W.J. Kersemakers, S.J. van der Molen, N.J. Koeman, R. Günther, R. Griessen, *Nature* **406** (2000) 489.
- [KES95] P. Kesten, Diplomarbeit am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen, Göttingen 1995.
- [KES99] P. Kesten, Dissertation am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen, Göttingen 1999.
- [KES01] P. Kesten, A. Pundt, G. Schmitz, R. Kirchheim, angenommen zur Publikation in *J. of All. and Comp.* (2001).
- [KHA83] A.G. Khachaturyan, *The Theory of Structural Transformations in Solids*, Wiley & Sons, New York (1983).
- [KHA88] D. Khatamian und F.D. Manchester, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **9** (1988) 252.
- [KIR81] R. Kirchheim, *Acta Metall.* **29** (1981) 835.
- [KIR86] R. Kirchheim, *Acta Metall.* **34** (1986) 37.
- [KIR88] R. Kirchheim, *Prog. Mat. Sci.* **32** (1988) 261.
- [KIR88a] R. Kirchheim, T. Mütschle, W. Kieninger, H. Gleiter, R. Birringer und T.D. Kolbe, *Mat. Sci. Eng.* **99** (1988) 457.
- [KLO97] F. Klose, C. Rehm, D. Nagengast, H. Maletta und A. Weidinger, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1150.
- [KOC94] R. Koch, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 9519.
- [KOC97] R. Koch, 'Intrinsic stress of epitaxial thin films and surface layers', Kap. 12 in 'Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers', Eds. D.A. King und D.P. Woodruff.
- [KOO00] E.S. Kooij, A.T.M. van Gogh, D.G. Nagengast, N.M. Koeman und R. Griessen, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 10088.
- [KRE98] M. Kremers, N.J. Koeman, R. Griessen, P.H.L. Notten, R. Tolboom, P.J. Kelly, P.A. Duine, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 4943.
- [KRE99] H.-U. Krebs, *Non-Equilibrium Proc.* **10** (1997) 3.
- [KRE01] H.-U. Krebs, mündliche Mitteilungen.
- [KRE01a] U. Kreibitz, mündliche Mitteilungen.

- [KUA82] T.S. Kuan und M. Murakami, Metall. Trans. A **13** (1982) 383.
- [KUE66] A. Küssner, Z. Naturf. **21a** (1966) 515.
- [LAN79] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Gruppe III (11), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1979), Hrsg.: K.-H. Hellwege.
- [LAN89] L.D. Landau und E.M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik: Elastizitätstheorie (1989) Akademie-Verlag Berlin.
- [LAN92] B. Lang, R.W. Joyner und G.A. Somorjai, Surf. Sci. **50** (1992) 454.
- [LAU98] U. Laudahn, Dissertation am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen, Cuvillier Verlag Göttingen (1998).
- [LAU99] U. Laudahn, A. Pundt, M. Bicker, U. v.Hülsen, U. Geyer, T. Wagner und R. Kirchheim, J. All. Comp. **293-295** (1999) 490.
- [LAU99a] U. Laudahn, S. Fähler, H.U. Krebs, A. Pundt, M. Bicker, U.v. Hülsen, U. Geyer, and R. Kirchheim, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 647.
- [LEE94] J.K. Lee, W. Tao, Acta Metall. Mater. **84** (1994) 569.
- [LEE95] M.W. Lee, R.J. Wolf und J.R. Ray, J. All. Compounds **231** (1995) 343.
- [LEI00] F.P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, B. Klötzer und K. Hayek, Surf. Sci. **445** (2000) 380.
- [LEU00] O.S. Leung und W.D. Nix, Mat.Res. Soc. Symp. Proc. **594** (2000) 51.
- [LI66] J.C.M. Li, A. Oriani und L.S. Darken, Z. Phys. Chem. **49** (1966) 271.
- [LOH00] W. Lohstroh, O. Schulte, W. Felsch, F. Klose, H. Maletta, G.P. Felcher, H. Lauter, J. Magn. Mag. Mater. **210** (2000) 357.
- [MAK80] B.J. Makenas und H.K. Birnbaum, Acta Metall. **28** (1980) 979.
- [MAR71] W. Marshall und S.W. Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering, Clarendon Oxford (1971).
- [MAR94] L.D. Marks, Rep. Prog. Phys. **57** (1994) 603.
- [MAS90] T.B. Massalsky, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International (1990).
- [MAT74] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27** (1974) 118.
- [MAT75] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **29** (1975) 273.
- [MAT75a] J.W. Matthews, J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 126.
- [MAT81] M. Matuda, S. Baba und A. Kinbara, Thin Solid Films **81** (1981) 301.
- [MAX00] M. Maxelon, Dissertation, Institut für Materialphysik der Universität Göttingen, Göttingen 2000.
- [MAX01] M. Maxelon, A. Pundt, W. Pyckhout-Hintzen, J. Barker und R. Kirchheim, angenommen zur Publikation in Acta Mater. 2001.
- [MAX01a] M. Maxelon, A. Pundt, W. Pyckhout-Hintzen und R. Kirchheim, Scripta Mater. **44** (2001) 817.
- [MER63] J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. **34** (1963) 123.
- [MIC91] P. F. Miceli, H. Zabel, J.A. Dura, C.P. Flynn, J. Mater. Res. **6** (1991) 964.
- [MIE78] E. R. Miedema, Philips Techn. Rev. **38** (1978) 257.
- [MIL80] J.F. Miller, D.G. Westlake, Trans. Jpn. Inst. Metals (Suppl.) **21** (1980) 153.
- [MIL89] M.K. Miller und G.D.W. Smith, Atom Probe Microanalysis, Materials Research Society Pittsburgh (1989).

- [MIL99] R.E.Miller und V.B. Shenoy, *Nanotechnology* **11** (2000) 139.
- [MOL99] S.J. van der Molen, J.W.J. Kerssemakers, J.H. Hektor, N.J. Koeman, B. Dam und R. Griessen, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6107.
- [MOT36] N.F. Mott und H. Jones, *The Theory and Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, London (1936).
- [MUE68] W.M. Mueller, J.P. Blackledge und G.G. Libowitz, *Metal Hydrides*, Academic Press, New York (1968).
- [MUE87] T. Mütschele und R. Kirchheim, *Scripta Met.* **21** (1987) 1101.
- [MUE87a] T. Mütschele und R. Kirchheim, *Scripta Met.* **21** (1987) 135.
- [MUE87b] T. Mütschle, Dissertation am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, 1987.
- [MUN98] A. Munter und B. Heuser, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 678.
- [MUN99] A. Munter und B. Heuser, persönliche Mitteilungen GRC 1999, Henniker, NH.
- [MUS97] U. Muschiol, P. K. Schmidt und K. Christmann, *Surf. Sci.* **395** (1998) 182.
- [NAB48] F.R.N. Nabarro, *Bristol Conf. on Strength of Solids* (1948) 75.
- [NAG99] D.G. Nagengast, J.W.J. Kerssemakers, A.T.M. van Gogh, B. Dam und R. Griessen, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1724.
- [NAG99a] D.G. Nagengast, A.T.M. van Gogh, E.S. Kooij, B. Dam und R. Griessen, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2050.
- [NAT96] H. Natter, T. Krajewski und R. Hempelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 55.
- [NG97] K.K. Ng, F.C. Zhang, V.I. Anisimov und T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1311.; *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5398.
- [NIX89] W.D. Nix, *Metall. Trans. A* **20** (1989) 2217.
- [NOT96] P.H.L.Notten, M. Kremers und R. Griessen, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3349.
- [OHR92] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Kap. 9, Academic Press, San Diego (1992).
- [OHS96] T. Ohsuna, O. Terasaki und K. Hiraga, *Mat. Sci. Engin.* **A217/218** (1996) 135.
- [OKU98] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima und T. Aruga, *Surf. Sci.* **401** (1998) 344.
- [OKU99] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima und T. Aruga, *Surf. Sci.* **427** (1999) 277.
- [OLA95] S. Ólafsson, B. Hjörvarsson, F. Stuillesjö, E. Karlsson, J. Birch und J.-E. Sundgren, *Phys. Rev. B.* **52** (1995) 10792.
- [OUW98] M. Ouwerkerk, *Solid State Ionics* **113** (1998) 431.
- [PEI78] H. Peisl, *Hydrogen in Metals I*, Bd 28 von *Topics in Applied Physics*, Kap.3, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [PEN89] J.M. Penisson und A. Renou, *Z. Phys. D.* **12** (1989) 113.
- [PEY00] P. Peyla, *Phys. Rev. E.* **62** (2000) 1501.
- [PON99] P. Poncharal, Z. Wang, D. Ugarte und W.A. de Heer, *Science* **283** (1999) 1513.
- [PUN95] A. Pundt, Dissertation am Institut für Metallphysik der Universität Göttingen, Göttingen 1995.
- [PUN97] A. Pundt und C. Michaelsen, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 14352.

- [PUN99] A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M.T. Reetz, D. Fritsch und R. Kirchheim, *J. All. Compounds* **293-295** (1999) 480.
- [PUN00] A. Pundt, U. Laudahn, U.v. Hülsen, U. Geyer, T. Wagner, M. Getzlaff, M. Bode, R. Wiesendanger, and R. Kirchheim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **594** (2000) 75.
- [PUN01a] A. Pundt, M. Getzlaff, M. Bode, R. Kirchheim and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9964.
- [PUN01a] A. Pundt und P. Pekarski, eingereicht zur Publikation bei *Acta Mater.*
- [PUN01b] A. Pundt, P. Kesten, R. Kirchheim, in Vorbereitung.
- [PUN01c] A. Pundt, M. Dornheim, K. Nörthemann, U. Laudahn, R. Kirchheim, in Vorbereitung.
- [PUN01d] A. Pundt, M. Dornheim, H. Guerdane, H. Teichler, H. Ehrenberg, M.T. Reetz und N. Jisrawi, eingereicht.
- [RAV71] K. V. Ravi und R. Gibala, *Metall. Trans.* **2** (1971) 1219.
- [REE94] M.T. Reetz und W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7401.
- [REE95] M.T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer und R. Vogel, *Science* **267** (1995) 387.
- [REH99] C. Rehm, H. Fritsche, H. Maletta und F. Klose, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3142.
- [REI92] P.M. Reimer, H. Zabel, C.P. Flynn, J. A. Dura, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 11426.
- [REI93] P.M. Reimer, H. Zabel, C.P. Flynn, J. A. Dura, K. Ritley, *Z. Phys. Chem.* **181** (1993) 375.
- [REI93a] P.M. Reimer, H. Zabel, C.P. Flynn, A. Matheny, K. Ritley, J. Steiger, S. Blässer, A. Weidinger, *Z. Phys. Chem.* **181** (1993) 367.
- [REI96] G. Reisfeld, N.M. Jisrawi, M. W. Ruckman und M. Strongin, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 4974.
- [REI97] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti und R. Monot, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1459.
- [REI98] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti und R. Monot, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 4917.
- [REM99] A. Remhof, D. Labergerie, G. Song, C. Sutter, K. Theis-Bröhl, H. Zabel und B. Hjörvarsson, *J. Magn. Mag. Mater.* **198-199** (1999) 264.
- [REM00] A. Remhof, G. Song, C. Sutter, D. Labergerie, M. Hübener, J. Härtwig und H. Zabel, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 2164.
- [REM01] A. Remhof et al., vorgetragen auf dem TMR-Treff März 2001 in Braunschweig, Paper in Vorbereitung.
- [RIC01] T.J. Richardson, J.L. Slack, R.D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis und M.D. Rubin, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3047.
- [RIE83] K. H. Rieder, M. Baumberger und W. Stocker, *Rhys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1799.
- [RIE94] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin New York (1994).
- [ROD92] J.A. Rodriguez und D.W. Goodman, *Science* **257** (1992) 897.
- [ROS94] D.K. Ross und K.L. Stefanopoulos, *Z. Phys. Chem.* **183** (1994) 225.
- [ROT99] K. von Rottkay, M. Rubin, F. Michalak, R. Armitage, T. Richardson, J. Slack und P.A. Duine, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3039.
- [ROT99a] K. von Rottkay, M. Rubin und P.A. Duine, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 408.

- [ROY84] A.L. Roytburd, *Sov. Phys. - Solid State* **26** (1984) 1229.
- [RUB97] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver und J.K. Norskov, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **115** (1979) 421.
- [SAC98] B. Sachs, Diplomarbeit, Institut für Materialphysik der Universität Göttingen 1998
- [SAC01] C. Sachs, A. Pundt, R. Kirchheim, M. Winter, M.T. Reetz und D. Fritsch, *Phys. Rev. B* (2001) im Druck.
- [SAL87] E.M. Salomons, R. Feenstra, D.G. de Groot, J.H. Rector und R. Griessen, *J. Less-Common Metals* **130** (1987) 415.
- [SAL88] E. Salomons, R. Griessen, D.E. de Groot und A. Magerl, *Europhys. Lett.* **5** (1988) 449.
- [SAN92] J.E. Sanchez und E. Arzt, *Scripta Mater.* **27** (1992) 285.
- [SAN99] D. Sander, *Rep. Prog. Phys.* **62** (1999) 809.
- [SAU76] G. Sauthoff, *Z. Metallkde* **67** (1976) 25.
- [SAV80] S.J. Savage, S.B. Palmer, D. Fort, R.G. Jordan und D.W. Jones, *J. Phys. F: Metal Phys.* **10** (1980) 347.
- [SCH88] Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Bd 63 von Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1988), Hrsg.: L. Schlapbach.
- [SCH88a] Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Bd 64 von Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1988), Hrsg.: L. Schlapbach.
- [SCH88b] L. Schlapbach in Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Bd 64 von Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1988), Kap. 2, Hrsg.: L. Schlapbach.
- [SCH01] J. Schleiwiess, Dissertation am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen 2001.
- [SCH94] G. Schmid, in Clusters and Colloids. From Theory to Applications, VCH Verlags-GmbH Weinheim (1994), Hrsg. G. Schmid.
- [SCH94a] G. Schmid, in Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds, C: Molecular Structures, physics and chemistry of materials with low-dimensional structures, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1994), Bd. 18, Kap. 3, Hrsg. L.J. de Jongh.
- [SCH98] G. Schmitz, P. Kesten, R. Kirchheim und Q. Yang, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7333.
- [SCH73] T. Schober, *Scripta Met.* **7** (1973) 1119.
- [SCH78] T. Schober und H. Wenzl, Hydrogen in Metals II, Bd 29 von Topics in Applied Physics, Kap.2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Vökl.
- [SCH99] J. Scholz, H. Züchner, H. Paulus und K.-H. Müller, *J. Alloys and Compounds* **253-254** (1999) 202.
- [SCH99] R.B. Schwarz und A.G. Khachatryan, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2523.
- [SCH01] P.K. Schmidt, K. Christmann, G. Kresse, J. Hafner, M. Lischka und A. Groß, unveröffentlicht.
- [SCH01a] M. Schwickert, II Physikalisches Institut (Atom- und Kernphysik) der Universität Göttingen, persönliche Mitteilungen.
- [SCO78] T.E. Scott in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company Amsterdam (1978), Bd. 1, Kap.8, Hrsg.: K. A. Gschneidner und L. Eyring.

- [SIB98] D.S. Sibirtsev, A.V. Skripov, N. Natter und R. Hempelmann, *Solid State Comm.* **108** (1998) 583.
- [SIE29] A. Sieverts, *Z. Metallkde* **21** (1929) 37.
- [SLU97] P. van der Sluis, M. Ouwerkerk und P.A. Duine, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3356.
- [SLU98] P. van der Sluis, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1826.
- [SMI60] J.F. Smith und J.A. Gjevre, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 645.
- [SOL85] C. Solliard und M. Flueli, *Surf. Sci.* **156** (1985) 487.
- [SOM72] V.A. Somenkov, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972) 733.
- [SON96] G. Song, M. Geitz, A. Abromeit und H. Zabel, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 14093.
- [SON97] G. Song, A. Remhof, K. Theis-Bröhl und H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 5062.
- [SON99] G. Song, A. Remhof, D. Labergerie, H. Zabel, *Jahresbericht der Ruhr-Universität Bochum 1999*, S. 41 und S.43.
- [SON99a] G. Song, A. Remhof, D. Labergerie und H. Zabel, *Vortrag (M 21.2) auf der DPG-Tagung Münster (1999)*.
- [STE94] J. Steiger, S. Blässer und A. Weidinger, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 5570.
- [STI93] F. Stillesjö, B. Hjörvarsson und B. Rodmacq, *J. Magn. Mag. Mat.* **126** (1993) 102.
- [STO09] G.G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **82** (1909) 172.
- [STR00] T. Striffler, U. Stuhr, H. Wipf, H. Hahn und S. Egelhaaf, *Physica B* **276-278** (2000) 880.
- [STU95] U. Stuhr, H. Wipf, T.J. Udovic, J. Weißmüller und H. Gleiter, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 219.
- [STU97] U. Stuhr, T. Striffler, H. Wipf, H. Natter, B. Wettmann, S. Janssen, R. Hempelmann und H. Hahn, *J. Alloys Comp.* **253-254** (1997) 393.
- [STU00] U. Stuhr, H. Wipf, K.A. Andersen und H. Hahn, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1449, bzw. U. Stuhr, H. Wipf, K.A. Andersen und H. Hahn, *Physica B* **276-278** (2000) 882.
- [SUG98] S. Sugano und H. Koizumi, *Microcluster Physics*, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin (1998), Bd. 20.
- [SUL01] M. Suleiman, laufende Arbeit am Institut für Materialphysik der Universität Göttingen.
- [SWI78] A.C. Switendick, *Hydrogen in Metals I*, Bd 28 von *Topics in Applied Physics*, Kap.5, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [TEI86] H. Teichler und A. Klamt, *Phys. Lett.* **108 A** (1985) 281.
- [THO93] C.V. Thompson, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 237, und C. V. Thompson, *Scripta Mater.* **28** (1993) 168.
- [TMR00] Beitrag der Göttinger Arbeitsgruppe zum TMR-Bericht 2000.
- [TRO97] L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring und D. Fritsch, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1279.
- [VAJ95] P. Vajda, *Hydrogen in Rare-Earth Metals including RH_{2+x} Phases*, Kap. 137 in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Bd. 20 (1995) Eds.: K. A. Gschneidner und L. Eyring.
- [VEN92] R. Venkatraman und J.C. Bravman, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2040.
- [VIT99] S. Vitta, T.H. Metzger und J. Peisl, *Appl. Optics* **36** (1997) 1472.
- [VOL76] J. Völkl und G. Alefeld, *Nuovo Cimento* **33B** (1976) 190.

- [WAG44] C. Wagner, Z. Phys. Chem. A **193** (1944) 407.
- [WAG74] H. Wagner, Hydrogen in Metals I, Bd 28 von Topics in Applied Physics, Kap.2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [WEN82] H. Wenzl, Intern. Metals Rev. **27** (1982) 140.
- [WEI99] J. Weissmüller und C. Lemier, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 213.
- [WIC78] E. Wicke, und H. Brodowsky, Hydrogen in Metals II, Bd 29 von Topics in Applied Physics, Kap.3, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1978), Eds.: G. Alefeld und J. Völkl.
- [WIE72] M. Wiese, J. Farr, I.R. Harris und J.R. Hirst, L'hydrogene dans les metaux, Bd.1, Kap.1, Paris, Editions Science (1972).
- [WIL94] S. Wilke, D. Hennig und R. Löber, Phys. Rev. B **50** (1994) 2548.
- [WIN01] D.L. Windt, Programmpaket IMD zur Simulation von Streufunktionen (2001).
- [WOL93] R.J. Wolf, M.W. Lee, R.C. Davis, P.J. Fay und J.R. Ray, Phys. Rev. B **48** (1993) 12415.
- [WOL94] R.J. Wolf, M.W. Lee und J.R. Ray, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 557.
- [WON79] E. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Science **277** (1997) 1971.
- [WOR57] J.E. Worsham (Jr.), M. K. Wilkinson und C.G. Shull, J. Phys. Chem. Sol. **3** (1957) 303.
- [WRI70] H.A. Wriedt und R.A. Oriani, Acta Metall. **18** (1970) 753.
- [WUE97] R. Würschum, S. Größ, B. Gissibl, H. Natter, R. Hempelmann und H.-E. Schaefer, Nanostructured Mat. **9** (1997) 615.
- [WUT01] T. Pedersen, C. Liesch, H. Weis, C. Salinga und M. Wuttig, Vortrag (DS 21.2) auf der DPG-Tagung, Hamburg (2001).
- [YAN96] Q.M. Yang, G. Schmitz, S. Fähler, H.U. Krebs und R. Kirchheim, Phys. Rev. B **54** (1996) 9131.
- [YU91] H.Y. Yu, C. Kim und S.C. Sanday, Thin Solid Films **196** (1991) 229.
- [ZAB80] H. Zabel und H. Peisl, Phys. Stat. Sol. A **37** (1976) K67.
- [ZAB79] H. Zabel und H. Peisl, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 511.
- [ZAB01] H. Zabel, Vortrag (M 26.1) auf der DPG-Tagung Hamburg 2001 und TMR-Tagung Westerbürg, März 2001.
- [ZIE00] SRIM-Programmpaket, The stopping and range of ions in matter, J.F. Ziegler (IBM-Research Yorktown) und J.B. Biersack (Hahn-Meitner Institut Berlin) (2000).
- [ZUE00] A. Züttel, Ch. Nützenagel, G. Schmid, Ch. Emmenegger, P. Sudan und L. Schlapbach, Appl. Surf. Sci. **162** (2000) 571.
- [ZUE00a] A. Züttel, Ch. Nützenagel, G. Schmid, D. Chartouni und L. Schlapbach, J. All. Comp. **293-295** (1999) 472.

A Analogie zwischen Verformungs- und Spannungskurven

Im folgenden soll kurz auf Analogien zwischen Spannungs-Dehnungs-Kurven massiver Nb-Proben und den Ergebnissen an dünnen Schichten eingegangen werden.

Eine experimentell ermittelte Spannungs-Dehnungskurve (Verformungskurve) für einen Niob Einkristall ist in Abb. A.1 a) dargestellt. Die Messkurve basiert auf Zugversuchen von Ravi und Gibala.[RAV71] Die Verformungskurve des massiven Einkristalls zeigt bis zur kritischen Schubspannung σ_0 ein elastisches Verhalten. Oberhalb der kritischen Schubspannung σ_0 setzt der Bereich I ein, in dem fast keine Verfestigung auftritt, die Spannungs-Dehnungskurve verläuft fast horizontal. Eine

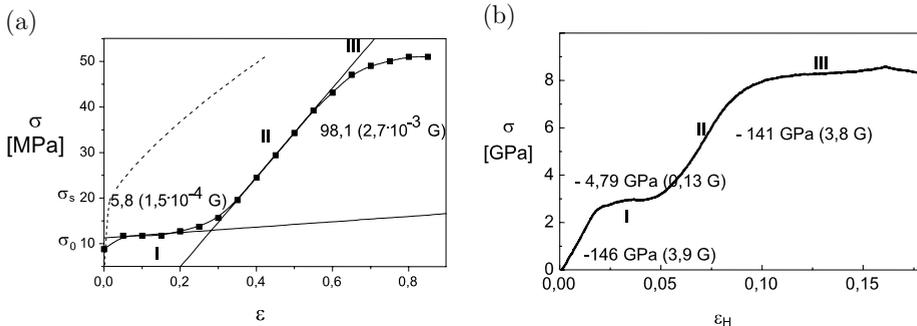


Abbildung A.1: (a) Spannungs-Dehnungskurve eines Nb-Einkristalls im Zugversuch.(nach [RAV71]) Mit eingezeichnet (gestrichelt) ist ein typischer Verlauf eines Polykristalls. (b) Spannungsmessung einer epitaktischen und einer nanokristallinen Nb-Schicht (200 nm) unter H-Beladung. Die 'Dehnung' wurde aus der Konzentration berechnet unter Annahme idealer Dehnung $\epsilon_H = 0,058 c_H$. Die in der dünnen Schicht gemessenen Spannungen sind weit höher als die der massiven Probe. Deutliche Parallelitäten sind aber zu erkennen. Dies legt nahe, dass auch in dünnen Schichten Versetzungsbewegungen eine wesentliche Rolle spielen.

polykristalline Schicht besäße dagegen nach der Hall-Petch-Beziehung eine höhere kritische Schubspannung und verfestigt sich oberhalb dieses Wertes stärker als der Einkristall.[HAA94] Dies ist in Abb. A.1 a) gestrichelt markiert.

Die an dünnen Schichten aufgenommenen Spannungskurven können ebenfalls als Spannungs-Dehnungskurven interpretiert werden.[PUN00] Im Fall der H-beladenen dünnen Schichten wird die Schicht lateral auf die Größe des Substrates 'zurückgedehnt'. Rechnen wir die Konzentrationen auf fiktive Dehnungen um, indem wir die ideale Dehnung der freien Schicht $\epsilon_H=0.058 c_H$ ansetzen, und tragen die kompressiven Spannungen auf, so erhalten wir das rechte Teilbild b) von Abbildung A.1.

Eine starke Ähnlichkeit des Verhaltens der epitaktischen Schicht zu dem Verhalten des Einkristalls ist zu erkennen. Um dies zu unterstreichen, sind die mit den Bereichen I-III vergleichbaren Abschnitte auch in der Graphik der dünnen Schicht miteingezeichnet. Die in der dünnen Schicht zugrundeliegenden Mechanismen sind bislang noch nicht geklärt, so dass die Bezeichnungen I-III nicht mit den von Einkristallen bekannten Mechanismen korreliert werden dürfen.¹ Die gemessenen Absolutwerte der Spannungen, die kritische Spannung und die Steigungen liegen im Falle der epitaktischen Schicht weit über den Werten des Einkristalls. Das Verhalten der nanokristallinen Schicht zeigt bei H-Beladung in dieser Auftragung ebenfalls eine stärkere Verfestigung.

¹Erstaunlicherweise nimmt jedoch die Verfestigung von I zu II in ähnlichem Maße zu: der Einkristall in a) zeigt eine 18-mal größere Steigung und die epitaktische Schicht in b) eine 27-mal größere Steigung.

B Gitterdehnung und katalytische Aktivität eines Metalles

Eine einfache Gitterdehnung kann einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften eines Metalls ausüben. Ruban und Koautoren haben für Metalloberflächen Computereperimente durchgeführt, um getrennt den Einfluss von elektronischen und geometrischen Effekten auf die katalytische Oberflächenreaktivität von Metallen zu berechnen.[RUB97] Dabei wird ein starker Einfluss geometrischer Eigenschaften des Metalles, d.h. Änderungen der Gitterkonstanten, auf die Oberflächenreaktivität ermittelt. Untersuchungen der Gruppe haben zu der Formulierung eines vereinfachten Bildes zur Oberflächenreaktivität von Edelmetallen und Übergangsmetallen geführt. Die Fähigkeit einer Oberfläche, Bindungen zu brechen bzw. zu bilden hängt demnach hauptsächlich von drei Einflussgrößen ab:

- (i) der Lage des Zentrums des d-Bandes,
- (ii) dem Füllungsgrad des d-Bandes und
- (iii) dem Kopplungsmatrixelement zwischen den Adsorbatzuständen und den Metall-d-Zuständen.

Zurückgeführt wird dies darauf, dass die anfänglich stattfindende Kopplung mit den sp-Zuständen für alle Edelmetalle und Übergangsmetalle relativ gleich beschrieben werden kann. Sie bewirkt eine Verschiebung und Verbreiterung der Adsorbatzustände, und trägt zu einem großen Teil zur Adsorptionsenergie bei. Diese neuen Zustände koppeln dann mit den Metall-d-Zuständen, die nun Trends der Wechselwirkungsenergie bestimmen. Die Breite und Feinstruktur des d-Bandes führt dahingegen zu kleineren Korrekturen.[RUB97] Da das d-Band-Zentrum von seiner lokalen Umgebung abhängt, kann die Reaktivität eines Metalles durch epitaktisches Aufwachsen dünner Schichten unter Spannungen [ROD92] oder durch Zulegierung verändert werden.[HOL96] Verschiebungen des d-Band-Zentrums des Palladium-M-Systemes von bis zu 2 eV können hier erreicht werden.

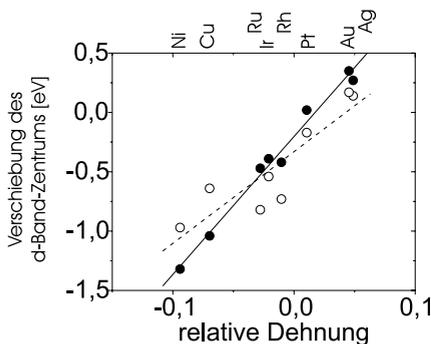


Abbildung B.1: Durch eine Gitterdehnung kommt es nach Ruban et al.[RUB97] zu einer Verschiebung des d-Band-Zentrums. Die Lage des d-Band-Zentrums beeinflusst die katalytische Aktivität sehr stark.

Diese gefundenen Verschiebungen lassen sich nach Ruban et al. bereits durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Gitterkonstanten erklären: Durch Änderung der Gitterkonstante wird der Überlapp der d-Orbitale verringert (bzw. vergrößert) und es kommt zur Verschmälerung (bzw. Verbreiterung) der d-Zustandsdichte. Um die relative Füllung des d-Bandes nicht zu verändern, muss sich nun das d-Band-Zentrum energetisch verschieben. Überträgt man die von Ruban et al. publizierten Daten für Palladium auf die relative Änderungen der Gitterkonstanten, so kann eine relative Gitterdehnung um -0.1 zu einer Verschiebung des d-Band-Zentrums um -1.36 eV führen. Abbildung B.1 zeigt diesen Zusammenhang für Pd-Verunreinigungen bzw. Monoschichten in bzw. auf M-Substraten, die auf der oberen Achse sind. Wesentlich ist hier, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der relativen Dehnung des Palladiumgitters (untere Achse) und der Energieverschiebung des Palladium d-Bandzentrums gibt, welches in entscheidendem Maße zur Oberflächenreaktivität des Metalles beiträgt.

Diese Dehnungen sind in der Größenordnung derer, die durch Wasserstoffsorption in einem M-H-System entstehen können. Es ist daher zu erwarten, da H-Sorption einen starken Einfluss auf die katalytische Oberflächenreaktivität des Metalles hat.

Worte des Dankes

Für die Möglichkeit, unter sehr freien Bedingungen und guter apparativer Ausstattung mit einer Arbeitsgruppe arbeiten zu können, möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. R. Kirchheim bedanken. Mit Tipps, Ratschlägen und stimulierenden Fragen hat er mein Interesse in immer neue Richtungen gelenkt.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe, Dr. U. Laudahn, Dr. P. Kesten, Dr. M. Maxelon, Dr. F. Wang, Dipl. Phys. C. Sachs, Dipl. Phys. M. Dornheim, Dipl. Phys. J. Mertins, Dipl. Phys. J. Bankmann, Dipl. Phys. K. Nörthemann, Dipl. Chem. M. Suleiman und Dr. O. Dankert, die es durch Einsatz, Mut und Freude an den Themen möglich gemacht haben, viele auch schwierige Fragestellungen anzugehen und zu bearbeiten, möchte ich ebenfalls herzlich danken. Es war und ist mir eine Freude, mit euch zu arbeiten. Dr. N. Jisrawi, der in dem einem Jahr, in dem er als Humboldt-Fellow in der Arbeitsgruppe war, möchte ich für die vielen Anregungen danken, die schöne Zusammenarbeit und die Einführung am Synchrotron.

Herrn Prof. H. Teichler, Dr. H. Guerdane und den weiteren Theoretikern des Hauses möchte ich für viele spannende Diskussionen danken und die stimulierende Zusammenarbeit, Dipl. Phys. K. Brinkmann für die Erzeugung des Filmes unserer Simulationen. Für die gute Zusammenarbeit mit Herrn Prof. H.-U. Krebs und seiner Arbeitsgruppe möchte ich mich ebenfalls sehr bedanken, insbesondere auch für das tolle Einspringen, wenn mal Not an Proben war. Dr. C. Borchers möchte ich für ihr Interesse an unseren Gruppensitzungen und ihre Beiträge dazu danken, sowie für die vielen elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die 'nebenbei' entstanden sind. Ihr und Dr. F. Hartung möchte ich insbesondere für die Einführung in die Magie der HREM-Querschliffprobenpräparation danken, die es mir ermöglicht hat, am HREM in Oxford messen zu können.

Den Mitgliedern des SFB 345 'Festkörper weit weg vom Gleichgewicht' möchte ich für ihr Interesse und Anregungen auch bei der Planung unseres neuen Projektes danken. Dr. U. Geyer (I. Physikalisches Institut) und seiner Arbeitsgruppe möchte ich für dafür danken, dass wir trotz starker Auslastung an der Spannungsmessapparatur messen konnten (auch wenn wir uns manchmal etwas spät angemeldet haben). Dr. S. Schneider (I. Physikalisches Institut) und ihrer Arbeitsgruppe sei gedankt für die Möglichkeit der Probenherstellung an der Verdampfungsanlage. Prof. G. Eckold (Physikalische Chemie) und seiner Arbeitsgruppe möchte ich für die beginnende Zusammenarbeit danken.

Prof. T.M. Reetz und Dr. M. Winter (MPI für Kohlenforschung Mühlheim) möchte ich für die Bereitstellung von Clustern danken und die gute Unterstützung und Hilfe bei der Entwicklung unserer eigenen Clusterproduktion im Hause. Dr. D. Fritsch (GKSS Geesthacht) danke ich für die Herstellung von Clustern in Polymeren.

Dr. M. Getzlaff (Universität Hamburg) möchte ich für die spannende Zusammenarbeit danken, die schönen Messungen und anregenden Diskussionen. Prof. R. Wiesendanger sei für die Möglichkeit gedankt, unsere außerplanmäßigen Messungen durchführen zu können.

Den Mitgliedern des TMR-Projektes 'Metal-Hydride films with switchable physical properties', den Arbeitsgruppen von Prof. R. Griessen (Vrije Universiteit Amsterdam), Prof. H. Zabel (Ruhr-Universität Bochum), Prof. J. Schonenes (TU Braunschweig), Prof. R. Cowley (University of Oxford) und Prof. B. Hjörvarsson (Universität Stockholm) möchte ich für die vielen anregenden Diskussionen danken. In diesem europäischen Projekt mitzuwirken bereitet ebenfalls sehr viel Freude. Insbesondere der Arbeitsgruppe von R. Griessen sowie Dr. R. Ward und Dr. M. Wells möchte ich für die Herstellung von Proben danken.

Den Betreuern der Messlinie B2 am HASYLAB um Dr. H. Ehrenberg (Universität Darmstadt) sowie Dr. B. Ocko an der Messlinie X11 (Brookhaven) möchte ich für ihren steten Einsatz bei unseren Messungen danken. Dr. B. Inkson, Prof. J. Hutchison und R. Doole des Institute of Materials Physics in Oxford sei für ihr Interesse und ihre Unterstützung bei den Untersuchungen am HREM gedankt.

Den Werkstätten des Institutes für Materialphysik unter Meister D. Bollensen und Dipl. Ing. M. Rothämel und den Laboranten unter K. Ahlborn möchte ich für ihre ausgezeichnete Hilfe und freundliche Unterstützung danken. Ihr steter Einsatz (besonders bei eiligen Dingen) hat sehr zum Gelingen von Untersuchungen beigetragen. Allen Mitgliedern des Institutes möchte ich für die freundliche Atmosphäre danken, in der es immer schön ist, wissenschaftlich tätig zu sein.

Dr. H. Buch danke ich ganz herzlich für die stete Geduld und Unterstützung.